



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Hioná Valéria Dal Magro Follmann

Valorização do lodo resultante de processo de eletrocoagulação para tratamento de esgoto sanitário: recuperação e reutilização do alumínio e estudo da adequabilidade e segurança do lodo para uso na agricultura

Florianópolis

2021

Hioná Valéria Dal Magro Follmann

Valorização do lodo resultante de processo de eletrocoagulação para tratamento de esgoto sanitário: recuperação e reutilização do alumínio e estudo da adequabilidade e segurança do lodo para uso na agricultura

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental
Orientador: Prof^ª. Maria Ángeles Lobo-Recio, Dr^ª.
Coorientador: Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.

Florianópolis

2021

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

Follmann, Hioná Valéria Dal Magro

Valorização do lodo resultante de processo de eletrocoagulação para tratamento de esgoto sanitário : recuperação e reutilização do alumínio e estudo da adequabilidade e segurança do lodo para uso na agricultura / Hioná Valéria Dal Magro Follmann ; orientador, Maria Ángeles Lobo-Recio, coorientador, Flávio Rubens Lapolli, 2021.

169 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Tratamento de esgoto sanitário. 3. Eletrocoagulação. 4. Lixiviação ácida. 5. Recuperação de alumínio. I. Lobo-Recio, Maria Ángeles. II. Lapolli, Flávio Rubens. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Hioná Valéria Dal Magro Follmann

Valorização do lodo resultante de processo de eletrocoagulação para tratamento de esgoto sanitário: recuperação e reutilização do alumínio e estudo da adequabilidade e segurança do lodo para uso na agricultura

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Lucila Adriani Coral, Dr.(a)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.(a) Maria Elisa Magri, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Ambiental.

Prof. Leonardo Hoinaski, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Prof.(a) Maria Ángeles Lobo-Recio, Dr.(a)
Orientador(a)

Florianópolis, 2021.

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Dary e Mari.

E ao meu noivo, João Guilherme.

Com todo o meu amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

À Deus por permitir que eu vivesse uma das mais lindas etapas da minha vida. Para iniciar esta jornada, algumas coisas deram “errado”, e hoje eu sei que era Deus me conduzindo para viver este propósito. Agradeço à Ele por estar presente na minha vida diariamente ao longo desta jornada, me conduzindo em todos os passos que eu dei, e por colocar pessoas tão especiais no meu caminho ao longo destes anos. Sou eternamente grata à Ele por tudo que vivi e aprendi.

À minha orientadora, Prof. Dr^a. Maria Ángeles Lobo-Recio. Maria é um exemplo que quero levar para minha vida profissional. Professora dedicada, atenciosa, sempre presente ao longo da minha pesquisa, em todas as etapas. Sempre preocupada com minha vida pessoal, com meu bem-estar e saúde. Maria, agradeço pela oportunidade que me destes, obrigada por aceitar me orientar sem nem me conhecer, obrigada por todos os ensinamentos ao longo desta jornada. Aprendi muito com você. Te admiro.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli, por abrir as portas da sua sala para mim, e por me apresentar para Maria Ángeles sem nem me conhecer. Obrigada pelo voto de confiança, por aceitar me coorientar, e por todos os ensinamentos ao longo destes anos.

Aos meus pais, Dary Antônio Follmann e Mari Dal Magro Follmann. Obrigada pai e mãe por me incentivarem a buscar a minha independência por meio do estudo, obrigada por me darem todo o suporte emocional e financeiro necessários ao longo de todos estes anos. Obrigada por acreditarem em mim e por não medirem esforços para me ver feliz. Sou grata a Deus por ter vocês como pais. Agradeço às minhas irmãs, Helem Dal Magro Follmann e Heveline Dal Magro Follmann, cada uma me ensina com o seu jeito e com as suas diferenças a ser uma grande mulher. Vocês são inspirações para mim. Agradeço também aos meus avós, Valdecir Dal Magro e Eva Dal Magro, especialmente a minha avó que está sempre torcendo e rezando pelas suas netas. Esta conquista também é sua, vó Eva.

Ao meu noivo, João Guilherme Menon, por sempre me incentivar a correr atrás dos meus sonhos, por me apoiar na decisão de fazer doutorado em Florianópolis, vivendo um relacionamento a 454 km de distância por quatro anos. Obrigada por me ouvir, me acalmar e me aconselhar em todos os momentos que precisei durante esta jornada. Sou grata a Deus por ter um companheiro como você. Agradeço também a sua família, por me acolherem nas minhas idas à Irati, especialmente à sua mãe, Cristina Menon.

À Bruna Carina Menon, amiga de longa data, que me incentivou a tentar o doutorado em Florianópolis. Obrigada por acreditar no meu potencial quando eu não acreditei, por sonhar junto comigo e estar sempre presente.

À Mayara Dettoni Modzinski e ao Matheus Dettoni Modzinski por me acolherem em Florianópolis quando cheguei. Se as coisas foram fáceis no começo foi porque vocês me deram o aconchego de uma família. Obrigada pelas conversas, conselhos, filmes, jantares e vinhos. Amei dividir momentos especiais com vocês.

À Ana Karla Pontes e à Rubia Matos Lima por dividirem o local de trabalho e o lar comigo. Foi tão bom dividir a vida 24 horas por dia com vocês. Obrigada por me proporcionarem momentos tão especiais nessa linda jornada. Obrigada pelas praias, jantinhas, jogos de baralho, bolo no final da tarde. Vocês foram e são família para mim.

À Carolina Holdefer que também tive o privilégio de dividir os meus dias, especialmente durante a pandemia, quando uma foi a companhia da outra.

À família LaRA: Ana Carla Sorgato, Ana Silvia Vielmo, André Aguiar Battistelli, Beatriz Lima, Caroline Rodrigues, Cristiane Lisboa Giroletti, Daniele Damasceno, Emerson Souza, Leonardo Dalri Cecato, Mauana Ravadelli, Raphael Tarpani, Thamires Custódio, Rayra Costa, Vlade Dalbosco. Me sinto privilegiada por ter feito parte deste grupo de trabalho. O doutorado foi fácil porque eu tinha vocês. Cada um me ajudou de alguma maneira, seja para me ensinar algo relacionado a pesquisa, seja para me ouvir e aconselhar quando precisei. Obrigada por dividirem os dias comigo, pelos almoços no RU, pelos bolos na quarta-feira à tarde e pelas conversas e risadas diárias. Os levarei para sempre em meu coração.

À Marina Victória Souza, por me ajudar voluntariamente no laboratório no início da fase experimental da minha pesquisa – momento que mais precisei de ajuda.

À Mônica Vitart, por aceitar trabalhar comigo como bolsista de iniciação científica, e por toda ajuda no laboratório, leveza e risadas.

Ao Tulio Campos Araujo, por me ajudar no laboratório durante o desenvolvimento do seu TCC, o qual tive a honra de orientar.

Ao Hélio Pinheiro, por construir a unidade experimental de eletrocoagulação.

Ao pessoal da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN) que autorizaram e auxiliaram a coleta de esgoto sanitário para a realização da pesquisa.

Aos membros da banca avaliadora, Prof. Dr^a. Lucila Adriani Coral, Prof. Dr^a. Maria Elisa Magri e Prof. Dr^a. Maria Eliza Nagel Hassemer, por aceitarem o convite, e por

contribuírem com os seus conhecimentos para a melhoria deste trabalho. Agradeço também a Prof. Dr^a. Alexandra Rodrigues Finotti, membro da banca de qualificação deste trabalho.

Ao Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) por toda estrutura física e intelectual disponibilizadas para a realização desta pesquisa.

Ao Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), em especial à Rafaela Coutinho Miranda e à Aline Freitas, pela atenção e disponibilidade, sempre solícitas a ajudar e tirar dúvidas. Agradeço também pela realização das análises de cromatografia líquida, coliformes e ovos de helminto, e empréstimo de equipamentos.

Ao Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU), em especial à Prof. Dr^a. Rejane Helena Ribeiro da Costa, por permitir as coletas de esgoto em seu laboratório e por emprestar o equipamento de *Jar Test*. Agradeço também ao seu aluno de pós-doc, Nelson Libardi, por intermediar as conversas e empréstimos do equipamento.

Ao Laboratório de Recuperação de Recursos de Sistemas de Saneamento (RReSSa), em especial à Prof. Dr^a. Maria Elisa Magri, pela realização das análises de *Salmonella*.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental e à Universidade Federal de Santa Catarina por toda estrutura física e intelectual disponibilizadas, as quais usufruí ao longo destes anos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão de bolsa de doutorado e de recursos necessários ao desenvolvimento desta pesquisa.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.” (José de Alencar)

RESUMO

A eletrocoagulação (EC) tem se mostrado promissora no tratamento de águas residuais, proporcionando a remoção de uma ampla gama de poluentes, removendo de forma eficiente o fósforo. No entanto, esta tecnologia caracteriza-se por gerar lodos com elevado conteúdo de íons metálicos, em decorrência da dissolução dos ânodos, tipicamente feitos de alumínio. Neste contexto, a presente pesquisa tem por objetivo avaliar a recuperação de alumínio presente no lodo de esgoto resultante de processo de EC, através do processo de lixiviação ácida, a fim de promover a valorização sustentável do lodo. Inicialmente, avaliou-se o impacto da EC associada ao processo biológico no tratamento de esgoto secundário, sendo realizada a otimização do processo por meio de um planejamento fatorial. Em seguida, o lodo de EC (seco e *in natura*) foi submetido a diferentes métodos de lixiviação ácida, utilizando ácido sulfúrico, drenagem ácida mineral (DAM) e água de rio impactada por DAM (AIDAM) como agentes de lixiviação, de forma a definir o método mais eficiente para recuperação do alumínio. Este método foi otimizado (planejamento fatorial), e o lodo resultante (livre de alumínio) foi avaliado quanto a sua adequabilidade e segurança para ser utilizado na agricultura. Por fim, o método de lixiviação ácida otimizado foi aplicado para recuperação de alumínio contido no lodo de um eletrobiorreator a membrana (EBRM), e a solução de alumínio recuperada foi testada quanto ao seu potencial de reutilização como agente coagulante no tratamento primário de esgoto sanitário, e como matéria-prima na fabricação de álumens de potássio. Os resultados indicaram que a EC proporciona qualidade superior ao esgoto municipal tratado. Sob densidade de corrente de 10 A.m⁻², modo de exposição 6'ON/30'OFF e pH inicial 8 foi possível remover 99,51% de PO₄³⁻, 98,56% de NH₄⁺ e 99,04% de DQO, após 48 horas. O alumínio depositado no lodo durante este processo pode ser recuperado de forma eficiente por lixiviação ácida utilizando lodo *in natura* e ácido sulfúrico. As condições ideais foram pH 1,20 e velocidade de agitação de 100 rpm. Nestas condições é prevista a recuperação de 95,73% do alumínio, após 15 minutos. O uso do lodo seco diminuiu a porcentagem de recuperação de alumínio (22,82%), enquanto o uso de DAM e AIDAM não promoveram recuperação acima de 2,22%. O lodo, após recuperação do alumínio, mostrou-se seguro e adequado para uso na agricultura após a neutralização do pH, com ausência de agentes patogênicos e de toxicidade, e concentração de 67,06 mg.L⁻¹ de PO₄³⁻ e 125,63 mg.L⁻¹ de NO₃⁻. Além disso, 45,83% da massa sólida do lodo foi reduzida. O método de lixiviação com ácido sulfúrico demonstrou efetividade na recuperação total de alumínio do lodo de um EBRM, o qual foi reutilizado como agente coagulante no tratamento primário de esgoto sanitário, proporcionando remoção de 98,77% de turbidez, 92,10% de cor aparente, 36,64% de nitrogênio total, 97,73% de íons de ferro, e 96,52% de fosfato, sob dose de coagulante de 75,84 mg.L⁻¹ e pH inicial de 7,27. O alumínio recuperado também apresentou viabilidade como matéria-prima na produção de álumen de potássio, sendo possível produzir 3,757 g de álumen a partir de 1 L de solução contendo 236 mg.L⁻¹ de alumínio recuperado sob pH 3,76. Por fim, o trabalho apresentou alternativas altamente eficientes de tratamento às Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), proporcionando a mitigação de dois grandes problemas: remoção elevada de fósforo e redução do volume do lodo e seu descarte seguro na agricultura.

Palavras-chave: Eletrocoagulação. Lixiviação ácida de lodo. Recuperação de recursos. Reutilização de recursos. Reciclagem do lodo. Álumen.

ABSTRACT

Electrocoagulation (EC) has shown promise in wastewater treatment, providing the removal of a wide range of pollutants, efficiently removing the phosphorus. However, this technology is characterized by generating sludge with a high content of metal ions, as a result of the dissolution of anodes, typically made of aluminium. In this context, this research aims to evaluate the recovery of aluminium present in wastewater sludge resulting from the EC process, through the acid leaching method, to promote the sustainable valorization of the sludge. Initially, the impact of EC associated with the biological process in the treatment of secondary wastewater was evaluated, and the optimization of the process was carried out through factorial planning. Then, the EC sludge (wet and dry) was subjected to different acid leaching methods, using sulphuric acid, acid mine drainage (AMD), and mine-impacted water (MIW) as leaching agents, to define the most efficient method for aluminium recovery. This method was optimized (factorial planning), and the resulting sludge (without aluminium) was evaluated for its suitability and safety for use in agriculture. Finally, the optimized acid leaching method was applied to recover aluminium contained in the sludge of a membrane electrobioreactor (MEBR), and the recovered aluminium was tested for its reuse potential as a coagulant agent in the chemically enhanced primary treatment (CEPT) of municipal wastewater, and as a raw material in the manufacture of potash alums. The results indicated that EC provides superior quality to treated municipal wastewater. Under a current density of 10 Am^{-2} , exposure mode of 6'ON/30'OFF and initial pH 8 it is possible to remove 99.51% of PO_4^{3-} , 98.56% of NH_4^+ and 99.04% of COD, after 48 hours. Aluminium deposited on the sludge during this process can be efficiently recovered by acid leaching using wet sludge and sulphuric acid. Ideal conditions are pH 1.20 and a stirring speed of 100 rpm. Under these conditions, 95.73% of aluminium is expected to be recovered after 15 minutes. The use of dry sludge decreased the percentage of aluminium recovery (22.82%), while the use of AMD and MIW did not promote recovery above 2.22%. The sludge, after aluminium recovery, proved to be safe and suitable for use in agriculture after neutralizing the pH, with no pathogens and toxicity, and a concentration of 67.06 mg.L^{-1} of PO_4^{3-} and 125.63 mg.L^{-1} of NO_3^- . Furthermore, 45.83% of the sludge solid mass was reduced. The acid leaching with sulphuric acid was effective in the total recovery of aluminium from the sludge of an EBRM, which was reused as a coagulant agent in the CEPT of municipal wastewater, under a coagulant dose of 75.84 mg.L^{-1} and initial pH of 7.27, providing removal of 98.77% of turbidity, 92.10% of apparent colour, 36.64% of total nitrogen, 97.73% of iron ions, and 96.52% of phosphate. The recovered aluminium also showed viability as a raw material in the production of potash alum. 3.757 g of alum were produced using 1 L of a solution containing 236 mg.L^{-1} of recovered aluminium under pH 3.76. Finally, the study presented highly efficient alternatives for treatment of Wastewater Treatment Plants (WWTPs), providing the mitigation of two major problems: high phosphorus removal and reduction of sludge volume and its safe disposal in agriculture.

Keywords: Electrocoagulation. Acidic sludge leaching. Resource recovery. Resource reuse. Sludge recycling. Alum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo de eletrocoagulação.	32
Figura 2 – Representação esquemática de um EBRM circular com vista lateral.....	34
Figura 3 – Representação esquemática de um EBRM circular com vista superior.....	35
Figura 4 – Diagrama de equilíbrio para o alumínio.....	44
Figura 5 – Cristais de alúmens de potássio. Sistema cúbico, incolor.....	49
Figura 6 – Fluxograma das etapas do estudo (EC: eletrocoagulação; DAM: drenagem ácida mineral, AIDAM: água de rio impactada por DAM).	55
Figura 7 – Representação esquemática da unidade de bancada experimental para realização dos ensaios preliminares.	56
Figura 8 – Representação esquemática da unidade de bancada experimental para determinação das melhores condições de eletrocoagulação.	59
Figura 9 – Representação esquemática da sequência metodológica para obtenção do SMP e EPS.	64
Figura 10 – Representação do aparato experimental utilizado para realização do ensaio de MFI.	65
Figura 11 – Representação do aparato experimental utilizado para o ensaio de respirometria.	67
Figura 12 – Representação esquemática da sequência metodológica para a determinação das TCOs.....	67
Figura 13 – Boca de mina de carvão desativada: ponto de coleta da DAM.....	70
Figura 14 – Rio Sangão: ponto de coleta da AIDAM.	70
Figura 15 – Esquema metodológico para os diferentes métodos de recuperação de alumínio (Métodos 1, 2 e 3: ensaios com lodo <i>in natura</i> ; Métodos 4, 5 e 6: ensaios com lodo seco). ...	71
Figure 16 – Representation of the electrocoagulation unit used in this study for phosphorus removal.	86
Figure 17 – Phosphorus removal over time, without electric current application (control) and with electric current application (current density = 10 A.m^{-2} and exposure mode = 6'ON/18'OFF).	90
Figure 18 – Test for the integral method rate equation for (a) first-order and (b) half-order...	92
Figure 19 – Graph for rate n^{th} -order determination by the differential method.	92
Figure 20 – Diagram of the experimental set-up.	97

Figure 21 – PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , and COD removal over time, after application of an electric current (current density = 10 A.m ⁻² and exposure mode = 6'ON/18'OFF).....	101
Figure 22 – PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , and COD removal after 48 hours with (EC) and without (control) application of an electric current.	102
Figure 23 – Pareto diagrams of estimated effects of factors and their interactions on (a) PO ₄ ³⁻ removal, (b) NH ₄ ⁺ removal, (c) COD removal and (d) soluble aluminum concentration, at a 95% confidence level (p ≤ 0.05).....	105
Figure 24 – Response surface and residual distribution graphs for PO ₄ ³⁻ and COD removal: (a) 3D contour curve for PO ₄ ³⁻ removal, (b) 3D contour curve for COD removal, (c) 2D response surface for PO ₄ ³⁻ removal, (d) 2D response surface for COD removal, (e) residual distribution for PO ₄ ³⁻ removal and (f) residual distribution for COD removal.	107
Figure 25 – Pareto diagrams of estimated effects on (a) flocs size, (b) MFI improvement, (c) SMP removal, and (d) EPS removal, at a 95% confidence level (p ≤ 0.05).	110
Figure 26 – Contour curves, response surface and residual distribution graphs for MFI improvement: (a) 3D contour curve of current density and mode of exposure; (b) 3D contour curve of current density and pH; (c) 3D contour curve of exposure mode and pH; (d) 2D response surface of current density and exposure mode; (e) 2D response surface of current density and pH; (f) 2D response surface of exposure mode and pH; (g) residual distribution for MFI improvement.....	111
Figure 27 – Autotrophic and heterotrophic specific oxygen uptake rate (SOUR) of the biomass present in the EC reactor operated with the electric current application (EC) compared to the reactor operated without electric current application (control) (current density of 10 A.m ⁻² , exposure mode of 6'ON/30'OFF and pH 8).....	113
Figure 28 – Scheme showing the experimental steps followed in the methodology.	118
Figure 29 – Aluminium recovery from sludge over time by different acid leaching methods (detailing of the methods check scheme shown in Figure 28). The red error bars represent the standard deviation from the mean of the values.	125
Figure 30 – (a) pH behavior over time by different acid leaching methods; (b) Fe concentration over time by acid leaching methods using mine waste; (c) Mn concentration over time by acid leaching methods using mine waste (WS-AMD: wet sludge acidified by acid mine drainage; DS-AMD: dry sludge acidified by acid mine drainage; WS-MIW: wet sludge acidified by mine-impacted water; DS-MIW: dry sludge acidified by mine-impacted water; WS-SA: wet sludge acidified by sulphuric acid; DS-SA: dry sludge acidified by sulphuric acid).	127

Figure 31 – (a) Residue distribution; (b) Pareto chart of standardized effects; (c) 2D response surface; (d) 3D response surface.	131
Figure 32 – Impact of different sludge samples at different concentrations on lettuce seed germination and growth. The red error bars represent the standard deviation from the mean of the values. Letters indicate significant differences according to one-way ANOVA and posterior Tukey test (p -value ≤ 0.05).....	134
Figure 33 – Scheme showing the experimental steps followed in the methodology.	138
Figure 34 – (a) Pareto chart of standardized effects; (b) 2D contour plot; (c) 3D surface plot.	146
Figure 35 – Efficiency of the recovered coagulant compared to virgin coagulant in municipal wastewater treatment. The red error bars represent the standard deviation from the mean of the values, and the p -value indicates the statistical difference between treatments when < 0.05	148
Figure 36 – Potash alums obtained from (a) aluminium sulphate, (b) recovered Al^{3+}	149
Figure 37 – Intensification of the colour of the recovered Al^{3+} solution over time, with the concentration of the solution through heating. (a) Al^{3+} solution at zero time, (b) Al^{3+} solution after 20 hours of heating, (c) Al^{3+} solution after 24 hours of heating.	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores máximos permitidos de substâncias químicas no biossólido a ser destinado para uso em solos, de acordo com a Resolução CONAMA nº 498/2020.....	51
Tabela 2 – Caracterização físico-química do licor misto utilizado nos ensaios preliminares de eletrocoagulação.....	57
Tabela 3 – Equações de modelos cinéticos de ordem n para ajuste dos dados de concentração de fosfato ao longo do tempo.	58
Tabela 4 – Caracterização físico-química do licor misto utilizado na determinação das melhores condições de eletrocoagulação.	60
Tabela 5 – Fatores e níveis do planejamento fatorial para determinação das melhores condições de eletrocoagulação.	61
Tabela 6 – Matriz do delineamento experimental para determinação das melhores condições de eletrocoagulação.	62
Tabela 7 – Bateladas de ensaios de determinação das melhores condições de eletrocoagulação.	62
Tabela 8 – Caracterização físico-química do lodo de processo de eletrocoagulação utilizado nos ensaios de recuperação de alumínio.	69
Tabela 9 – Caracterização físico-química das amostras de DAM e AIDAM utilizadas nos ensaios de recuperação de alumínio.	70
Tabela 10 – Fatores e níveis do planejamento fatorial para determinação das melhores condições do método mais eficiente para recuperação de alumínio.....	72
Tabela 11 – Matriz do delineamento experimental para determinação das melhores condições do método mais eficiente para recuperação de alumínio.....	73
Tabela 12 – Concentrações de lodo avaliadas nos testes de fitotoxicidade.....	75
Tabela 13 – Composição do esgoto sanitário sintético utilizado para alimentação do EBRM (SOUZA et al., 2020).	77
Tabela 14 – Caracterização físico-química do esgoto sintético utilizado para alimentar o EBRM.	77
Tabela 15 – Caracterização físico-química do esgoto sanitário utilizado nos ensaios de tratamento convencional com alumínio recuperado de EBRM como agente coagulante.	78
Tabela 16 – Fatores e níveis do planejamento fatorial para determinação das melhores condições do processo de coagulação-floculação.	79

Tabela 17 – Matriz do delineamento experimental para determinação das melhores condições do processo de coagulação-floculação.	79
Tabela 18 – Métodos de análise dos parâmetros avaliados ao longo das etapas da pesquisa. .	82
Table 19 – Analytical methods for characterization of wastewater before and after treatments.	87
Table 20 – Equations of n^{th} -order kinetic models.....	88
Table 21 – Physical-chemical characterization of standardized mixed liquor.	89
Table 22 – Al^{3+} , NH_4^+ and COD after 7 hours with (electrobioreactor) and without (control) electric current application (current density = 10 A.m^{-2} and exposure mode = 6'ON/18'OFF).	90
Table 23 – PO_4^{3-} decay kinetics in the standardized mixed liquor treated in the electrobioreactor operated under the studied conditions.	91
Table 24 – Physico-chemical characterization of the standardized mixed liquor.	98
Table 25 – Percentage of PO_4^{3-} , NH_4^+ , and COD removal, electrical conductivities, and aluminum concentration for each factorial design experiment.	103
Table 26 – Analysis of variance for the PO_4^{3-} and COD removal variables in the 2^3 factorial design.....	106
Table 27 – Percentage removal of SMPs and EPSs, percentage of MFI improvement, and flocs size for each factorial design experiment.	109
Table 28 – Analysis of variance for the MFI improvement variables in 2^3 factorial design.	110
Table 29 – Optimal EC conditions for pollutant removal and filterability improvement.	112
Table 30 – Physicochemical parameters, methods, and equipment used for sludge, real secondary urban effluent, acid mine drainage (AMD), and mine-impacted water (MIW) samples characterization.....	119
Table 31 – Factorial design results for aluminium recovery from wet sludge with 4 M H_2SO_4 in the STATISTICA 12 software.....	129
Table 32 – Analysis of variance (ANOVA) for aluminium recovery from wet sludge with 4 M H_2SO_4 (2^2 factorial design).....	130
Table 33 – Sludge characterization before and after Al^{3+} recovery.	132
Table 34 – Physicochemical parameters, methods, and equipment used for analysis.	139
Table 35 – Composition of synthetic wastewater.....	139
Table 36 – Initial characterization of the municipal wastewater.....	141
Table 37 – Characterization of the solution containing recovered Al^{3+}	144

Table 38 – Factorial design results for turbidity removal in the STATISTICA 12 software. 145
Table 39 – Analysis of variance (ANOVA) for turbidity removal (2^2 factorial design)..... 145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A Ampere

AIDAM Água impactada por drenagem ácida mineral

AMO Ammonia monooxygenase

ANOVA Análise de variância/Analysis of variance

ATU Allylthiourea

BOD Biological oxygen demand

BRM Biorreator a membrana

CASAN Companhia Catarinense de Águas e Saneamento

CC Corrente contínua

CCRD Central composite rotatable design

CD Current density

CE Circular economy

COD Chemical oxygen demand

CRR Comprimento relativo da raiz

CT Coliformes totais

DAM Drenagem ácida mineral

DC Direct current

DO Dissolved oxygen

DQO Demanda química de oxigênio

EBPR Enhanced biological phosphorus removal

EBRM Eletrobiorreator a membrana

EC Eletrocoagulação/Electrocoagulation

EM Exposure mode

EMBR Electro membrane bioreactor

EPS Extracellular polymeric substance/Substâncias poliméricas extracelulares

ETA Estação de tratamento de água

ETE Estação de tratamento de esgoto

GRS Germinação relativa das sementes

HAO Hydroxylamine oxidoreductase

LaRA Laboratório de Reuso de Águas

LETA Laboratório de Experimentação de Tecnologias Avançadas

LIMA Laboratório Integrado de Meio Ambiente
MBR Membrane bioreactor
MFI Modified fouling index/Índice de incrustação do licor misto
MLVSS Mixed liquor volatile suspended solids
NBR Norma Brasileira
NOR Nitrite oxidoreductase
OD Oxigênio dissolvido
OUR Oxygen uptake rate
PAC Policloreto de alumínio
PAO Phosphate accumulating organisms
PPGEA Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
RReSSa Laboratório de Recuperação de Recursos de Sistemas de Saneamento
RSM Response surface methodology
SMEBR Submerged membrane electro-bioreactor
SMP Soluble microbial product/Produtos microbianos solúveis
SOUR Specific oxygen uptake rate
SST Sólidos suspensos totais
SSV Sólidos suspensos voláteis
TCO Taxa de consumo de oxigênio
TSS Total Suspended Solids
UFSC Universidade Federal de Santa Catarina
USEPA United States Environmental Protection Agency
V Volts
WWTP Wastewater treatment plant

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	27
1.1	HIPÓTESES	29
1.2	OBJETIVOS	30
1.2.1	Objetivo Geral.....	30
1.2.2	Objetivos Específicos	30
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	ELETROCOAGULAÇÃO	31
2.1.1	Eletrobiorreatores a membrana	33
2.1.2	Fatores relacionados à eletrocoagulação que afetam o desempenho de eletrobiorreatores	35
2.1.2.1	<i>Material dos eletrodos.....</i>	36
2.1.2.2	<i>Distância entre os eletrodos</i>	36
2.1.2.3	<i>Densidade de corrente.....</i>	37
2.1.2.4	<i>Modo de exposição</i>	37
2.1.2.5	<i>Condutividade elétrica.....</i>	38
2.1.2.6	<i>pH</i>	39
2.1.3	Impacto da eletrocoagulação em eletrobiorreatores	39
2.1.3.1	<i>Remoção de poluentes</i>	40
2.1.3.2	<i>Filtrabilidade do licor misto.....</i>	41
2.1.3.3	<i>Atividade microbiana.....</i>	41
2.1.3.4	<i>Características do lodo.....</i>	42
2.2	RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO CONTIDO NO LODO DE PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO	43
2.2.1	Recuperação de alumínio por lixiviação ácida.....	44
2.2.1.1	<i>Utilização de drenagem ácida mineral (DAM) e água de rio impactada por DAM (AIDAM) como agentes de lixiviação.....</i>	45

2.2.1.2	<i>Fatores que afetam o processo de lixiviação ácida para recuperação de alumínio</i>	46
2.2.1.2.1	pH	46
2.2.1.2.2	Tempo de mistura	46
2.2.1.2.3	Tamanho da partícula	47
2.2.1.2.4	Temperatura	47
2.2.2	Reutilização do alumínio recuperado do lodo de processo de eletrocoagulação.....	47
2.2.2.1	<i>Aplicação como agente coagulante em ensaios de tratamento convencional de esgoto sanitário</i>	<i>47</i>
2.2.2.2	<i>Produção de alúmens de potássio</i>	<i>49</i>
2.2.3	Destinação do lodo de processo de eletrocoagulação como condicionador de solos na agricultura após recuperação do alumínio por lixiviação ácida	50
3	METODOLOGIA.....	53
3.1	ENSAIOS PRELIMINARES PARA AVALIAÇÃO DA ASSOCIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO AO PROCESSO BIOLÓGICO NO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO.....	55
3.1.1	Unidade de bancada	55
3.1.2	Licor misto.....	56
3.1.3	Avaliação do impacto da eletrocoagulação sobre o tratamento biológico de esgoto sanitário	57
3.1.4	Cinética de decaimento do fósforo ao longo do tempo	57
3.2	DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE ELETROCOAGULAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO	58
3.2.1	Unidade de bancada	59
3.2.2	Licor misto.....	60
3.2.3	Determinação do tempo de exposição de corrente elétrica.....	60

3.2.4	Determinação das melhores condições de eletrocoagulação por meio de um planejamento fatorial	61
3.2.5	Avaliação do impacto da eletrocoagulação sobre a biomassa do sistema.....	63
3.2.6	Determinação da concentração de alumínio no lodo.....	63
3.2.7	Métodos de análise para avaliação das características do lodo	63
3.2.7.1	<i>Concentração de alumínio no lodo.....</i>	63
3.2.7.2	<i>Determinação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e produtos microbianos solúveis (SMP).....</i>	64
3.2.7.3	<i>Granulometria por difração a laser</i>	65
3.2.7.4	<i>Índice de incrustação do licor misto (MFI).....</i>	65
3.2.7.5	<i>Respirometria</i>	66
3.3	RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA	68
3.3.1	Lodo	68
3.3.2	Drenagem ácida mineral (DAM) e água de rio impactada por DAM (AIDAM)	69
3.3.3	Determinação do método de lixiviação ácida mais eficiente para a recuperação de alumínio	71
3.3.4	Determinação das melhores condições do método mais eficiente para recuperação de alumínio por meio de um planejamento fatorial	72
3.4	AVALIAÇÃO DO LODO LIVRE DE ALUMÍNIO QUANTO A SUA ADEQUABILIDADE E SEGURANÇA PARA USO NA AGRICULTURA	73
3.4.1	Caracterização físico-química do lodo.....	74
3.4.2	Identificação e quantificação de bactérias patogênicas.....	74
3.4.3	Identificação e quantificação de ovos de helmintos	74
3.4.4	Identificação e quantificação de <i>Salmonella</i>.....	75
3.4.5	Avaliação da toxicidade do lodo	75
3.5	RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DO ALUMÍNIO PRESENTE NO LODO DE ELETROBIORREACTORES A MEMBRANA TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO....	76

3.5.1	Lodo	76
3.5.2	Ensaio de recuperação de alumínio	77
3.5.3	Reutilização do alumínio recuperado	77
3.5.3.1	<i>Ensaio de tratamento primário convencional de esgoto sanitário</i>	78
3.5.3.1.1	Esgoto sanitário municipal	78
3.5.3.1.2	Determinação das melhores condições do processo de coagulação-floculação por meio de um planejamento fatorial	79
3.5.3.1.3	Performance do coagulante recuperado no tratamento de esgoto sanitário municipal 80	
3.5.3.2	<i>Produção de alúmens de potássio</i>	80
3.6	MÉTODOS ANALÍTICOS	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
4.1	PHOSPHORUS REMOVAL FROM MUNICIPAL WASTEWATER BY ELECTROCOAGULATION ASSOCIATED WITH BIOLOGICAL TREATMENT	83
4.1.1	Introduction.....	84
4.1.2	Materials and methods	86
4.1.2.1	<i>Experimental unit.....</i>	86
4.1.2.2	<i>Mixed liquor.....</i>	87
4.1.2.3	<i>Experimental procedure</i>	87
4.1.2.4	<i>Kinetic study</i>	88
4.1.3	Results and discussion	88
4.1.3.1	<i>Kinetic study for phosphorous removal.....</i>	91
4.1.4	Conclusion	93
4.2	DETERMINATION OF THE OPTIMAL ELECTROCOAGULATION OPERATIONAL CONDITIONS FOR POLLUTANT REMOVAL AND FILTERABILITY IMPROVEMENT DURING THE TREATMENT OF MUNICIPAL WASTEWATER.....	93
4.2.1	Introduction.....	94
4.2.2	Materials and methods	96

4.2.2.1	<i>Experimental unit</i>	96
4.2.2.2	<i>Mixed liquor</i>	97
4.2.2.3	<i>Determination of the electric current exposure time</i>	98
4.2.2.4	<i>Determination of the optimal electrocoagulation conditions</i>	98
4.2.2.5	<i>Impact of electrocoagulation on the biomass autotrophic and heterotrophic activity</i> 99	
4.2.2.6	<i>Analytical methods</i>	100
4.2.3	Results and discussion	101
4.2.3.1	<i>Determination of the electric current exposure time</i>	101
4.2.3.2	<i>Determination of the optimal electrocoagulation conditions</i>	103
4.2.3.2.1	Determination of the optimal electrocoagulation operational conditions for the removal of organic matter and nutrients.....	103
4.2.3.2.2	Determination of the optimal electrocoagulation operational conditions to improve the mixed liquor filterability.....	108
4.2.3.3	<i>Impact of the optimal electrocoagulation conditions on the autotrophic and heterotrophic activity</i>	112
4.2.4	Conclusions	113
4.3	OPTIMIZATION OF THE Al^{3+} RECOVERY PROCESS FROM ELECTROCOAGULATION SLUDGE AND ASSESSMENT OF THE SUITABILITY AND SAFETY OF THE RESULTING SLUDGE FOR USE IN AGRICULTURE	114
4.3.1	Introduction	115
4.3.2	Materials and methods	117
4.3.2.1	<i>Sludge, real urban secondary effluent, and mine waste samples characterization</i>	118
4.3.2.2	<i>Al^{3+} recovery experiments</i>	120
4.3.2.2.1	Optimization of the Al^{3+} recovery	120
4.3.2.3	<i>Assessment of the suitability and safety of sludge for use in agriculture</i>	121
4.3.2.3.1	Physicochemical characterization.....	122

4.3.2.3.2	Bacteriological and parasitological quantification	122
4.3.2.3.3	Phytotoxicity tests.....	122
4.3.3	Results and discussion	123
4.3.3.1	<i>Al³⁺ recovery experiments</i>	<i>124</i>
4.3.3.2	<i>Optimization of the Al³⁺ recovery.....</i>	<i>128</i>
4.3.3.2.1	ANOVA, Pareto Chart, and Response surface graphs	129
4.3.3.3	<i>Assessment of the suitability and safety of sludge for use in agriculture</i>	<i>132</i>
4.3.3.3.1	Phytotoxicity tests.....	133
4.3.4	Conclusions.....	134
4.4	RECOVERY OF AL ³⁺ FROM THE SLUDGE OF AN EMBR AND EVALUATION OF ITS POTENTIAL REUSE AS COAGULANT AGENT AND RAW MATERIAL FOR POTASH ALUM PRODUCTION.....	135
4.4.1	Introduction.....	136
4.4.2	Materials and methods	138
4.4.2.1	<i>Composition of synthetic wastewater and Al³⁺ content in the EMBR sludge.....</i>	<i>139</i>
4.4.2.2	<i>Recovery of Al³⁺ from the sludge</i>	<i>140</i>
4.4.2.3	<i>Potential uses of the recovered Al³⁺</i>	<i>140</i>
4.4.2.3.1	Use in CEPT	140
	Experimental design for CEPT optimization.....	141
	Performance of recovered Al³⁺ coagulant in municipal wastewater treatment	142
4.4.2.3.2	Use in the production of potash alum	142
4.4.3	Results and discussion	143
4.4.3.1	<i>Characterization of the solution containing recovered Al³⁺</i>	<i>143</i>
4.4.3.2	<i>Reuse of the recovered Al³⁺ as a coagulant.....</i>	<i>144</i>
4.4.3.2.1	Optimization for CEPT	144
4.4.3.2.2	Performance of recovered Al ³⁺ coagulant in municipal wastewater treatment ...	147

4.4.3.3	<i>Reuse of the recovered Al³⁺ as raw material for potash alums production.....</i>	<i>149</i>
4.4.3.4	<i>Overview of the results from a circular economy (CE) perspective.....</i>	<i>150</i>
4.4.4	Conclusions.....	151
5	CONCLUSÕES.....	152
6	RECOMENDAÇÕES.....	155
	REFERÊNCIAS.....	156

1 INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento populacional nas últimas décadas aliado ao desordenado processo de urbanização vem resultando em maior demanda pela água e, conseqüentemente, em maior geração de efluentes. No Brasil, menos da metade do esgoto urbano gerado está sendo tratado atualmente (SNIS, 2019), e a situação não é diferente na maioria dos países em desenvolvimento (GALLEGO-SCHMID; TARPANI, 2019). Esses efluentes, ricos em matéria orgânica e nutrientes, alteram as características do corpo receptor e comprometem os seus usos múltiplos, quando lançados sem o devido tratamento. O fósforo presente no esgoto sanitário pode gerar sérios problemas de poluição aos cursos receptores, principalmente de eutrofização, devido à excessiva assimilação do ortofosfato por algas, bactérias e plantas. Além disso, a elevada concentração de patógenos presentes nesses efluentes pode causar sérios riscos à saúde da população atrelada ao uso das fontes poluídas de água. Diante disso, a expansão projetada da infraestrutura de saneamento nas próximas décadas deve aumentar, e com isso a quantidade de lodo de esgoto nesses países também deve aumentar exponencialmente (MATEO-SAGASTA et al., 2015; YANG et al., 2015). O lodo de esgoto gerado durante o tratamento de águas residuais, comumente lançado em corpos d'água ou descartado em aterros sanitários em países em desenvolvimento como o Brasil, também traz sérios problemas ao meio ambiente caso não seja devidamente tratado antes do seu descarte, além de proporcionar elevados custos com sua destinação final, que pode representar até 60% do custo operacional de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) (VON SPERLING, 2014). Frente ao exposto, faz-se necessária a integração de tecnologias que apresentem elevado potencial de aplicação no tratamento de efluentes sanitários, com tecnologias que apresentem elevado potencial no tratamento de lodos de esgoto sanitário.

A eletrocoagulação (EC) constitui-se como um processo eficaz para tratar diversos tipos de efluentes. No tratamento de águas residuais esta tecnologia tem se mostrado promissora por proporcionar a remoção de uma ampla gama de poluentes, como compostos orgânicos, metais pesados e microrganismos (BASSALA et al., 2017), sendo utilizada especialmente na remoção de fósforo, em virtude das vantagens da tecnologia frente aos processos convencionais de remoção de fósforo, apresentando elevada eficiência, facilidade operacional e redução da produção de lodo (OMWENE et al., 2018). O processo de eletrocoagulação consiste na geração de íons coagulantes *in situ*, a partir da aplicação de um potencial aos ânodos (tipicamente fabricados em alumínio), o que provoca a oxidação e dissolução de alumínio no meio, formando íons Al^{3+} que se hidrolisam em hidróxidos poliméricos (MOLLAH et al., 2004), altamente

eficazes na remoção de materiais orgânicos carregados negativamente (CHEN, 2004), permitindo especialmente a precipitação de fosfato solúvel na forma de espécies insolúveis. Em contrapartida, a precipitação dos hidróxidos metálicos promove a deposição de grandes quantidades de alumínio no lodo. Elektorowicz et al. (2011) citam o aumento de cerca de 23,81% de alumínio no lodo devido ao processo de eletrocoagulação. A alta carga de alumínio no lodo resultante do tratamento de esgoto sanitário por EC constitui um problema concomitante de saúde pública e ambiental que deve ser resolvido antes do lodo ser descartado. São conhecidos os problemas ocasionados em seres humanos pela ingestão de altas concentrações de alumínio, como distúrbios neurológicos e alguns tipos de câncer (EXLEY, 2016), bem como os seus efeitos prejudiciais à fauna e a flora (JAISHANKAR et al., 2014; SHARMA et al., 2017; TARPANI et al., 2020), e também na acidificação de solos (HAN et al., 2014).

Em busca de uma alternativa ao tratamento do lodo de processo de EC, que proporcione a sua destinação segura ao meio ambiente, surge a recuperação de alumínio por lixiviação ácida. O processo de lixiviação ácida consiste na solubilização das espécies de alumínio precipitadas no lodo, por meio da redução do pH do mesmo a valores inferiores a 3, através da utilização de um ácido forte, usualmente ácido sulfúrico. Além de ser um método simples, eficiente e de baixo custo, a recuperação de alumínio por lixiviação ácida proporciona a valorização do lodo de forma sustentável, pois permite a separação do alumínio recuperado, o que reduz a massa sólida do lodo e, conseqüentemente, os encargos associados ao seu descarte (OOI et al., 2018), além de possibilitar o seu uso na agricultura, como condicionador de solo.

Quanto à solução de alumínio recuperada, esta pode ser reutilizada em um conjunto diversificado de aplicações, como agente coagulante no tratamento físico-químico de águas residuais, diminuindo a necessidade de coagulantes comerciais e, conseqüentemente, os gastos nas ETEs (CHAKRABORTY; BALUSANI; SABOURIN; et al., 2020), e também reutilizada na fabricação de produtos que necessitem desse íon metálico (Al^{3+}), como exemplo, na fabricação de sulfato de potássio e alumínio dodeca-hidratado (alúmen de potássio), o que reduziria os impactos associados à compra de sulfato de alumínio virgem para fabricação destes compostos (BIRNIN-YAURI; ALIYU, 2014).

Nesse contexto, a presente pesquisa tem como objetivo promover a remoção eficiente de fósforo presente em esgoto sanitário via eletrocoagulação e recuperar o alumínio do lodo resultante do processo de tratamento via lixiviação ácida. O trabalho busca integrar o tratamento de esgoto sanitário com a valorização do lodo resultante. Primeiro, o processo de eletrocoagulação associado ao tratamento biológico de esgoto sanitário é otimizado, tendo em

vista a busca de condições operacionais que proporcionem elevada eficiência na remoção dos poluentes. Em seguida, o lodo deste processo é submetido ao processo de lixiviação ácida para recuperação do alumínio. Para aumentar ainda mais a sustentabilidade do processo, são testados resíduos de drenagem ácida mineral (DAM) em substituição ao ácido sulfúrico. O lodo resultante do processo otimizado de recuperação de alumínio é avaliado quanto a sua adequabilidade e segurança para ser utilizado na agricultura como um condicionador de solos. Por fim, o método de lixiviação ácida é aplicado para recuperação de alumínio presente no lodo de um eletrobiorreator a membrana (EBRM), e a solução de alumínio recuperada é testada quanto a duas possibilidades de reutilização: como agente coagulante no tratamento primário de esgoto sanitário, e como matéria-prima na fabricação de alúmens de potássio.

O estudo proposto insere-se na linha de pesquisa de tratamento de águas e efluentes domésticos, industriais e agropecuários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), e aborda aspectos voltados ao tratamento de esgoto sanitário, à remoção de metais, e ao uso de processos de eletrocoagulação, temas nos quais pesquisas vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) do PPGEA: Eletrobiorreator a membrana aplicado ao tratamento de efluentes sanitários objetivando a remoção de nutrientes e o controle da colmatação (BATTISTELLI, 2018), Eletrobiorreator a membrana em batelada sequencial aplicado ao tratamento de efluente sintético simulando esgoto doméstico (SOUZA, 2019), Tratamentos de água fluvial contaminada com drenagem ácida de mineração (DAM) visando a remoção de sulfato: bioestimulação de bactérias redutoras de sulfato e eletrocoagulação (RODRIGUES, 2020), Avaliação do processo de eletrocoagulação associado ao processo oxidativo UV/H₂O₂ aplicado no tratamento de efluente têxtil (MENON, 2017), Remoção de cor de efluente têxtil sintético por processos de eletrocoagulação e adsorção com carvões ativados produzidos a partir de folhas de *Persea Americana Mill.* e de *Cassia Fistula L.* (TOMASSONI, 2019).

1.1 HIPÓTESES

- *Primeira hipótese:* O processo de eletrocoagulação traz impactos positivos ao processo biológico no tratamento de esgoto sanitário, quando se aplica uma densidade de corrente adequada aos microrganismos sob modo de exposição intermitente;

- *Segunda hipótese:* O íon alumínio contido no lodo de processo de eletrocoagulação tratando esgoto sanitário é recuperado por lixiviação ácida;
- *Terceira hipótese:* O lodo de processo de eletrocoagulação, após remoção do íon alumínio, possui características favoráveis ao uso seguro e adequado na agricultura;
- *Quarta hipótese:* O alumínio recuperado do lodo de EBRMs é viável como agente coagulante no tratamento convencional de esgoto sanitário e como matéria-prima na produção de alúmens de potássio.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Promover o tratamento de esgoto sanitário via eletrocoagulação e a valorização do lodo resultante através da recuperação dos íons alumínio por lixiviação ácida.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o impacto do processo de eletrocoagulação sobre o processo biológico no tratamento de esgoto sanitário;
- Determinar as melhores condições de eletrocoagulação na remoção de matéria orgânica e nutrientes de esgoto sanitário e na melhoria da filtrabilidade do licor misto;
- Avaliar diferentes métodos de lixiviação ácida na recuperação do íon alumínio contido no lodo de processos de eletrocoagulação;
- Avaliar o potencial do lodo de processo de eletrocoagulação após recuperação do íon alumínio, para uso seguro na agricultura;
- Verificar a viabilidade de reutilização do íon alumínio recuperado como agente coagulante em ensaios de tratamento convencional de esgoto sanitário e como matéria-prima na produção de alúmens de potássio.

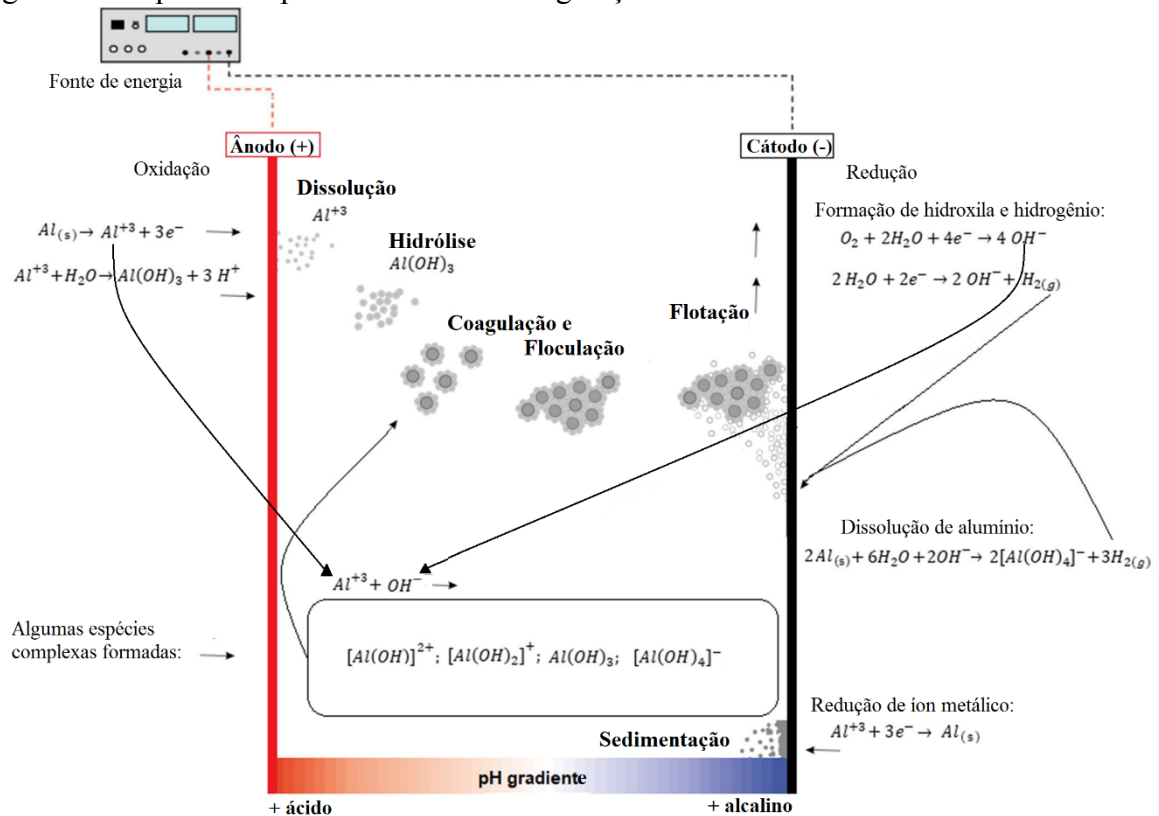
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELETROCOAGULAÇÃO

A eletrocoagulação (EC) tem se mostrado uma das tecnologias mais promissoras no tratamento de águas residuais por proporcionar a remoção de uma ampla gama de poluentes, que incluem metais pesados, compostos orgânicos e patógenos (BASSALA et al., 2017), sem a necessidade de adição de produtos químicos e microrganismos, o que confere baixo custo e simplicidade operacional ao sistema (SHEN et al., 2022).

O processo insere-se dentro das tecnologias eletroquímicas e consiste na geração de coagulantes *in situ*, a partir da dissolução de um ânodo de sacrifício imerso na solução (ENSANO et al., 2016). De maneira geral, o tratamento de águas residuais por EC ocorre em três estágios: Inicialmente, uma corrente contínua é aplicada em um par de eletrodos, promovendo a oxidação do ânodo e a redução do cátodo. A dissolução do ânodo libera íons metálicos no meio, os quais se ligam com o hidróxido produzido na superfície do cátodo, dando origem a hidróxidos metálicos complexos (coagulantes); Em seguida, estes hidróxidos desestabilizam e agregam as partículas em suspensão, podendo também precipitar e adsorver os contaminantes dissolvidos; Por fim, os flocos formados são então removidos por sedimentação ou flotação – os gases produzidos no cátodo promovem a aglomeração e a flutuação dos flocos (ELABBAS et al., 2016; BASSALA et al., 2017). Na Figura 1 é apresentado um esquema do processo de eletrocoagulação.

Figura 1 – Esquema do processo de eletrocoagulação.



Fonte: Rodrigues et al. (2020).

Diversos materiais podem ser utilizados para a fabricação dos eletrodos. No entanto, o alumínio e o ferro são os mais utilizados na fabricação dos ânodos de sacrifício, principalmente devido às suas vantagens de custo, enquanto o aço inoxidável é o mais utilizado para a fabricação do cátodo. O ânodo de alumínio é apontado, ainda, como o de maior eficiência na remoção de poluentes, dado o pequeno tamanho e alta carga do íon Al^{3+} . Assim, nas Equações 1 a 4 são descritas as principais reações que ocorrem durante o processo de eletrocoagulação quando se utiliza um ânodo de alumínio (MISSAOUI et al., 2013).

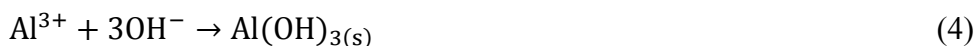
No ânodo:



No cátodo:



Na solução:



O emprego de ânodos de alumínio provoca a liberação de Al^{3+} no meio, o qual é capaz de reduzir o valor absoluto do potencial zeta a um nível em que as forças de van der Waals são superiores às forças repulsivas entre os coloides negativamente carregados, produzindo a floculação dos produtos orgânicos coloidais (LARUE et al., 2003; NI'AM et al., 2007). Além disso, os íons Al^{3+} reagem com os íons OH^- produzidos no cátodo, formando complexos catiônicos altamente eficazes na remoção de materiais orgânicos carregados negativamente (CHEN, 2004). As principais espécies monoméricas formadas são: $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; e as espécies poliméricas formadas são: $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ (MISSAOUY et al., 2013).

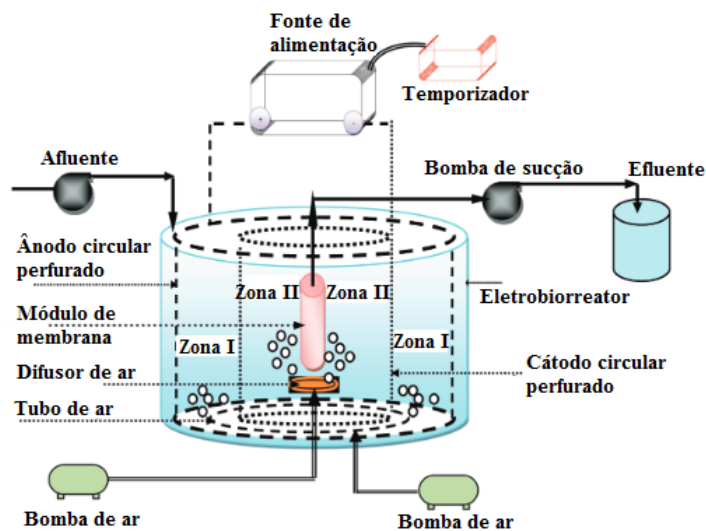
Diversas vantagens são alcançadas com o uso da EC nas estações de tratamento de esgoto (ETEs), como requisitos de equipamento simples, operação fácil, tempo de retenção reduzido, nenhuma ou pequenas adições químicas e menor formação de lodo. Além destas, a sua combinação com métodos de tratamento biológico tem chamado a atenção por possibilitar o aumento da eficiência de remoção de poluentes em 20% (ASFAHA et al., 2021), e ainda permitir a integração dos processos em um único reator, como no caso dos eletrobiorreatores a membrana. No entanto, a integração de tecnologias eletroquímicas com o tratamento biológico deve levar em consideração os efeitos da eletricidade na viabilidade bacteriana em tais sistemas, já que a eficiência do tratamento biológico está relacionada a atividade destes microrganismos (ELNAKER et al., 2019). Nesse sentido, os tópicos seguintes abordam sobre a tecnologia de eletrobiorreatores aplicada ao tratamento de esgoto sanitário, visando elucidar os fatores relacionados à eletrocoagulação que afetam a eficiência do processo, bem como o impacto da eletrocoagulação associada ao processo biológico de tratamento.

2.1.1 Eletrobiorreatores a membrana

Eletrobiorreator a membrana (EBRM) é uma tecnologia de tratamento de águas residuais que combina o processo de biorreator a membrana com o processo de

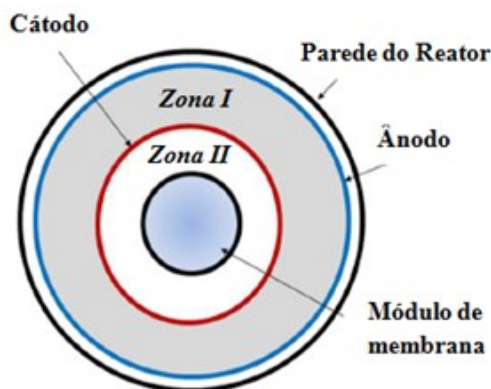
eletrocoagulação. O biorreator a membrana consiste em um reator biológico de lodos ativados onde ocorre a degradação aeróbia dos poluentes orgânicos, seguido de um processo de filtração por membranas para separação do efluente final da biomassa. A eletrocoagulação, como já mencionado, é um processo de geração de coagulantes *in situ* a partir da aplicação de um potencial elétrico em um ânodo. Dessa maneira, os eletrobiorreatores a membrana integram simultaneamente processo biológico, eletrocoagulação e filtração por membranas em um único sistema (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010). A tecnologia baseia-se na aplicação de correntes elétricas de corrente contínua (CC) em eletrodos perfurados, imersos em torno de um módulo de membranas. Dessa forma, o sistema pode ser dividido em duas zonas: a zona I, localizada entre a parede interna do reator e o cátodo; e a Zona II, que se estende entre o cátodo e o módulo de membrana. Na Zona I, geralmente predominam processos de biodegradação e eletrocoagulação, enquanto que na Zona II ocorrem processos de biodegradação e filtração por membranas (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2011). Na Figura 2 é apresentada a representação esquemática da configuração de um EBRM circular com vista lateral e na Figura 3 é apresentada a representação esquemática de um EBRM com vista superior.

Figura 2 – Representação esquemática de um EBRM circular com vista lateral.



Fonte: Adaptado de Bani-melhem; Elektorowicz (2010).

Figura 3 – Representação esquemática de um EBRM circular com vista superior.



Fonte: Adaptado de Bani-Melhem; Elektorowicz (2011).

A interação da eletrocoagulação em eletrobiorreatores traz uma série de vantagens ao sistema, como: omissão de requisitos de adição de produtos químicos, redução dos requisitos de aeração, redução dos custos operacionais, melhoria das condições de desidratação do lodo (ELEKTOROWICZ et al., 2009), além de maior estabilidade operacional, em virtude da melhora da filtrabilidade do licor misto (LIU et al., 2013; HASAN et al., 2014). No entanto, devem-se levar em consideração alguns fatores, pertinentes a eletrocoagulação, a fim de garantir o bom desempenho dos eletrobiorreatores. Nesse sentido, os tópicos subsequentes abordam com detalhes quais são esses fatores, e qual é o impacto da eletrocoagulação em eletrobiorreatores com relação à remoção de poluentes, filtrabilidade do licor misto, atividade microbiana e características do lodo.

2.1.2 Fatores relacionados à eletrocoagulação que afetam o desempenho de eletrobiorreatores

A eletrocoagulação desempenha papel fundamental em eletrobiorreatores, promovendo diversas vantagens ao sistema, desde o aumento da eficiência de remoção de poluentes, até a redução de custos operacionais. No entanto, estas vantagens somente são alcançadas quando este processo é aplicado de maneira adequada nos eletrobiorreatores. Para isso, alguns fatores devem ser levados em consideração, como material e distância dos eletrodos, densidade de corrente, modo de exposição, condutividade elétrica e pH. Estes fatores e a sua influência no desempenho dos eletrobiorreatores são descritos a seguir.

2.1.2.1 Material dos eletrodos

A escolha do material dos eletrodos é um parâmetro fundamental no processo de eletrocoagulação e, conseqüentemente, na operação dos eletrobiorreatores, pois determina a natureza do processo eletroquímico que irá ocorrer no sistema (HO et al., 2017), podendo afetar significativamente no desempenho do reator e na remoção dos poluentes (ENSANO et al., 2016).

Vários materiais têm sido testados como eletrodos, sendo os ânodos de ferro e alumínio os mais utilizados em eletrobiorreatores (ENSANO et al., 2016), em virtude da maior eficiência na remoção de poluentes (WEI et al., 2009) e baixo custo, frente aos demais. Além disso, o ferro, por exemplo, serve como micronutriente para o crescimento microbiano. No entanto, a concentração do material anódico dissolvido no meio deve ser controlada por meio da densidade aplicada, uma vez que concentrações elevadas de ferro e alumínio podem inibir o crescimento das bactérias (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010).

Ainda, com relação aos eletrodos de ferro e alumínio, Emamjomeh; Sivakumar (2009) salientam a preferência por ânodos de alumínio, tendo em vista a maior área superficial dos hidróxidos de alumínio gerados durante a eletrocoagulação, o que aumenta a capacidade de adsorção.

2.1.2.2 Distância entre os eletrodos

A distância entre os eletrodos é outro fator significativo no processo de eletrocoagulação, pois determina a intensidade da atração eletrostática, e conseqüentemente, a eficiência de remoção dos poluentes nos eletrobiorreatores. Geralmente, a distância empregada entre os eletrodos em eletrobiorreatores varia de 5 a 6 cm (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010, 2011; HUA et al., 2015; BOREA et al., 2017). Segundo Bani-Melhem e Elektorowicz (2010) essa distância deve ser mantida, a fim de evitar que a comunidade microbiana seja afetada por uma zona ácida ou de oxidação. Além disso, a uma distância ideal, os efeitos eletrostáticos diminuem, causando um movimento mais lento dos íons gerados, o que viabiliza a formação de flocos, resultando em maior eficiência de remoção dos poluentes (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Em uma distância menor, a atração eletrostática é alta, promovendo colisão entre os hidróxidos metálicos e sua conseqüente degradação, o que diminui a eficiência de remoção dos poluentes (DANESHVAR et al., 2004). Já a uma distância maior, os efeitos eletrostáticos

diminuem ainda mais, de modo que a formação de flocos é prejudicada, reduzindo a eficiência de remoção dos poluentes (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Além disso, o maior distanciamento entre os eletrodos provoca maior consumo de energia, em virtude do aumento da resistência da solução (MISSAOUI et al., 2013).

2.1.2.3 Densidade de corrente

A densidade de corrente consiste na corrente aplicada (A) por unidade de área superficial do ânodo (m^2). Esta variável tem grande influência sobre o desempenho de eletrobiorreatores, pois é um fator proeminente no controle da eficácia da eletrocoagulação (TAFTI et al., 2015), sendo responsável por determinar a quantidade de íons coagulantes liberados na solução, bem como a densidade de bolhas de gás hidrogênio e o tamanho dos flocos (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Vários autores têm estudado o efeito da densidade de corrente na performance de eletrobiorreatores. Eles reportam densidades de corrente na faixa de 12 a 20 $A.m^{-2}$ como apropriadas, resultando em maior filtrabilidade do licor misto e maior eficiência na remoção de DQO, fósforo e amônia (IBEID, S. et al., 2013; HASAN et al., 2014; TAFTI et al., 2015). Densidades menores – 5 $A.m^{-2}$, por exemplo – quando aplicadas juntamente com um modo de exposição de alta relação (OFF/ON = 4), podem não modificar as características da biomassa, o que não contribui para a melhora da qualidade das águas residuais. Ao passo que, densidades maiores que 20 $A.m^{-2}$ podem causar a morte parcial dos microrganismos, em virtude dos fortes impulsos elétricos, excessivas concentrações de íons metálicos na solução ou alteração do pH do meio (TAFTI et al., 2015). Além disso, elevadas densidades de corrente promovem maior gasto energético e não resultam em maior eficiência de remoção de poluentes (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

2.1.2.4 Modo de exposição

O modo de exposição é o tempo em que a corrente elétrica fica ligada no sistema, podendo ser contínuo (ON) ou intermitente (ON/OFF). Esse parâmetro é um fator central para manter o bom desempenho de eletrobiorreatores, já que curtos tempos de exposição podem diminuir a eficiência de remoção dos poluentes, enquanto longos tempos de exposição não proporcionam eficiência de remoção adicional, conduzindo a maior geração de lodo (TAFTI et al., 2015).

Dessa maneira, a aplicação de corrente contínua sob diferentes modos de exposição tem sido alvo de pesquisas. Ibeid, S. et al. (2013) avaliaram a modificação das propriedades do licor misto de um eletrobiorreator sob cinco modos de exposição (5'ON/5'OFF, 5'ON/10'OFF, 5'ON/15'OFF, 5'ON/20'OFF, e modo contínuo-ON), observando aumento da produção de produtos microbianos solúveis (SMP) sob modo contínuo, devido à lise celular ocasionada pela corrente elétrica. Em contrapartida, sob os modos de exposição intermitentes (5'ON/10'OFF, 5'ON/15'OFF e 5'ON/20'OFF) houve redução de 68% de polissacarídeos e 37% de proteínas. Além disso, foi observada redução da taxa de absorção de oxigênio de 54% para o modo contínuo e de 68% para o modo 5'ON/5'OFF, indicando que a atividade microbiana pode ser preservada com modo de exposição com maior período de tempo OFF. Porém, segundo Tafti et al. (2015), o modo de exposição com maior período de tempo OFF, em operação sob densidade de corrente baixa (5 A.m⁻², por exemplo), não é capaz de melhorar a qualidade do efluente. Ao passo que, o modo de exposição com menor período de tempo OFF, quando operado sob baixa densidade de corrente, pode proporcionar maior filtrabilidade do licor misto e maior eficiência de remoção orgânica em eletrobiorreatores.

Diante dos aspectos mencionados, percebe-se a importância da investigação conjunta dos parâmetros densidade de corrente e modo de exposição, a fim de promover a melhor condição de operação em eletrobiorreatores, capaz de assegurar a remoção eficiente de poluentes e a melhoria da filtrabilidade do licor misto.

2.1.2.5 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica da solução também se apresenta como um parâmetro fundamental para manter o bom desempenho de eletrobiorreatores, em virtude da sua influência na eficiência do processo de eletrocoagulação, na remoção dos poluentes e no custo operacional do sistema (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

O aumento da condutividade das águas residuais é feito por meio da adição de sais, como cloreto de sódio ou sulfato de sódio (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). A presença desses sais em solução permite diminuir a passivação dos eletrodos, e com isso aumentar a eficiência da eletrocoagulação; além de conduzirem corrente elétrica, possibilitando a redução do consumo de energia (MISSAOUI et al., 2013).

2.1.2.6 pH

Outro fator que tem grande influência sobre o processo de eletrocoagulação é o pH, isso porque a natureza e a eficiência das reações eletroquímicas estão associadas ao pH do meio (MISSAOUI et al., 2013). Em pHs menores que 9 – particularmente na faixa de 6 a 8 (ELABBAS et al., 2016) – o alumínio está na maioria das vezes na forma de Al(OH)_3 , podendo, nesse caso, desempenhar papel de coagulante. Já em pHs maiores que 9, alguns compostos de alumínio se transformam em Al(OH)_4^- , o qual é solúvel em água, perdendo a capacidade de coagulação (DOLATI et al., 2017). Este comportamento do alumínio em função do pH será visto em detalhe na seção 2.2 (Figura 4). Além disso, a máxima eficiência de remoção dos poluentes também está relacionada ao pH do meio, pois cada poluente em particular possui um pH ótimo, capaz de proporcionar a sua remoção (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Cabe, ainda, salientar que o pH da solução pode sofrer mudanças ao longo do tratamento, devido à aplicação da corrente contínua. A dissolução do ânodo e liberação de íons H^+ (Equação 2) para o licor misto tende a diminuir o pH nessa região. Enquanto que a produção de OH^- (Equação 3) pelo cátodo tende a aumentar o pH em tal região (IBEID, S. et al., 2013). Esse aumento do pH na região do cátodo, juntamente com a ação do campo elétrico levam ao aumento da taxa de mortalidade das células bacterianas (WEI et al., 2011).

Diante do exposto, e sabendo que a faixa ótima de pH para o desenvolvimento dos microrganismos varia de 5 a 9 (ALSHAWABKEH et al., 2004), fica evidente a importância do parâmetro na operação de eletrobiorreatores, principalmente no que diz respeito à viabilidade microbiana, e também à eficiência do processo de eletrocoagulação, e consequentemente, remoção dos poluentes.

2.1.3 Impacto da eletrocoagulação em eletrobiorreatores

A aplicação da eletrocoagulação de forma adequada em eletrobiorreatores pode trazer impactos positivos em diferentes aspectos do sistema, como maior eficiência de remoção dos poluentes, aumento da filtrabilidade do licor misto, estimulação da atividade microbiana e melhoria das características do lodo. Os impactos relacionados aos diferentes aspectos mencionados são detalhados nos itens a seguir.

2.1.3.1 Remoção de poluentes

Diversos pesquisadores têm observado resultados satisfatórios no desempenho de eletrobiorreatores, quanto à remoção de compostos orgânicos e inorgânicos em águas residuais, mostrando-se mais efetivos que os biorreatores convencionais (WEI et al., 2009; BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010, 2011; KIM et al., 2010; BANI-MELHEM; SMITH, 2012; HASAN et al., 2012; ZHANG et al., 2015; BATTISTELLI et al., 2018). Bani-Melhem; Smith (2012) observaram excelente remoção de cor (>91%), turbidez (>95%) e sólidos em suspensão (100%) pelos dois sistemas, sendo o desempenho do eletrobiorreator relativamente melhor. Em termos de DQO, Hosseinzadeh et al. (2015) observaram eficiência significativamente maior pelo eletrobiorreator (85%) em relação ao biorreator (80%), atribuída à capacidade de adsorção dos compostos orgânicos na superfície dos íons coagulantes gerados durante a eletrocoagulação. Além disso, a oxidação eletroquímica do ânodo ajuda a transformar moléculas complexas em substâncias mais biodegradáveis que são facilmente assimiladas por microrganismos, o que proporciona o aumento da eficiência de remoção de matéria orgânica (TORRES et al., 2003).

Ademais, eletrobiorreatores funcionam melhor na remoção de fósforo, podendo remover até 99% (HASAN et al., 2012), enquanto biorreatores convencionais possuem baixa eficiência, na ordem de 20% (WEI et al., 2009). Isso ocorre porque os coagulantes gerados por meio da eletrocoagulação facilitam a adsorção de fósforo solúvel, bem como a precipitação de fosfato de alumínio (KIM et al., 2010; BANI-MELHEM; SMITH, 2012), enquanto a biodegradação aeróbia por si só não elimina de forma eficiente o fósforo (WEI et al., 2009), em virtude das várias limitações do processo, como a necessidade de um ambiente aeróbio e anaeróbio, o que dificulta a remoção (NGUYEN et al., 2016).

Com relação à remoção de amônia, os biorreatores convencionais proporcionam excelentes remoções, acima de 89%, enquanto nos eletrobiorreatores essa remoção varia de 70 a 100% (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2011; TAFTI et al., 2015). Tal variação ocorre em virtude de as bactérias nitrificantes mostrarem-se sensíveis à aplicação de corrente elétrica. Quando expostas a uma densidade de corrente muito elevada ($> 20 \text{ A.m}^{-2}$), as bactérias nitrificantes são inibidas (LI et al., 2001), comprometendo a nitrificação. No entanto, quando a corrente elétrica é aplicada de forma adequada, estimula o metabolismo e a atividade desses microrganismos, por meio do processo de eletroestimulação, melhorando a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal (WEI et al., 2011).

2.1.3.2 Filtrabilidade do licor misto

Vários autores têm observado, também, melhora do fluxo permeado em eletrobiorreatores, após a aplicação de corrente elétrica no sistema. Isso se deve a liberação de íons pelos ânodos, que precipitam ou adsorvem partículas carregadas negativamente, como os produtos microbianos solúveis (SMP) e as substâncias poliméricas extracelulares (EPS), vistos como os grandes causadores de colmatação em biorreatores a membrana. Além disso, os íons liberados facilitam a formação de flocos maiores, que permitem o transporte das partículas presentes na superfície da membrana para a solução (IBEID, SHARIF et al., 2013), promovendo maior fluxo permeado.

Chen et al. (2007) ao aplicarem seis diferentes voltagens de CC, de 0 a 20 V/cm, observaram uma melhor recuperação do fluxo de filtrado com maior voltagem de CC, devido ao aumento da eletroforese de partículas. Hasan et al. (2014) verificaram a diminuição da resistência específica da torta à filtração e do índice de incrustação, na ordem de 82 e 81%, respectivamente, quando a densidade de corrente no EBRM foi de 12 A.m⁻². Liu et al. (2012) aplicaram um campo elétrico mínimo, 0,2 V (0,036 V/cm) e 0,4 V (0,073 V/cm), observando o aumento do fluxo de permeado, o aumento do crescimento e atividade microbiana, a diminuição da resistência à filtração e a redução do conteúdo de EPS, o que contribuiu para o controle de incrustação.

2.1.3.3 Atividade microbiana

A integração de tecnologias eletroquímicas com tratamento biológico deve levar em consideração os efeitos da eletricidade sobre a comunidade bacteriana, de forma a evitar o comprometimento desses microrganismos, vista a sua capacidade em degradar matéria orgânica e nutrientes presentes nas águas residuais (ENSANO et al., 2016). Como já mencionado, densidades maiores que 20 A.m⁻² podem causar a morte parcial dos microrganismos, em virtude dos fortes impulsos elétricos, excessivas concentrações de íons metálicos na solução ou alteração do pH do meio (TAFTI et al., 2015). Dessa forma, o efeito da intensidade da corrente elétrica em microrganismos tem sido alvo de diversas pesquisas. Wei et al. (2011) observaram que correntes elétricas elevadas produziram impacto negativo nas propriedades microbianas (metabolismo, fisiologia, forma e mobilidade). Li et al. (2001) observaram uma diminuição da taxa de nitrificação com o aumento da densidade de corrente. Outros autores corroboraram com esse resultado, ao verificarem baixa remoção de amônia, em virtude da inibição de

nitrobactérias por grande tensão elétrica (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2011; BANI-MELHEM; SMITH, 2012; HASAN et al., 2012). Além disso, maiores tensões provocam a quebra de células bacterianas e a produção de SMP, o que proporciona um aumento na taxa de incrustação das membranas (ZHANG et al., 2015). Wei et al. (2011) também perceberam que o aumento da intensidade de corrente (6,2, 12,3 e 24,7 A.m⁻²) provocou o aumento do pH do licor misto – de quase neutro para básico (pH 10) – causando a morte das bactérias, na ordem de 10, 15 e 29%, respectivamente.

Por outro lado, a aplicação de correntes elétricas em intensidade adequada pode trazer benefícios. Hua et al. (2015) observaram o crescimento controlado de bactérias filamentosas após a aplicação de eletrocoagulação em BRM, o que implica numa melhor capacidade de filtração do licor misto, já que bactérias filamentosas podem causar sérios problemas de colmatação em biorreatores a membrana.

2.1.3.4 Características do lodo

A aplicação de corrente elétrica nos reatores tem contribuído também para a melhora das características do lodo. Hua et al. (2015) observaram diferenças na morfologia dos flocos de biorreatores e eletrobiorreatores. Enquanto o lodo do biorreator apresentou um amontoado de bactérias filamentosas, o lodo do eletrobiorreator apresentou poucos filamentos, o que se apresenta como uma vantagem ao sistema, haja vista os problemas de colmatação relacionados a um lodo filamentoso. Além disso, os autores observaram que a eletrocoagulação modificou o tamanho e a forma dos flocos. Os flocos presentes no biorreator apresentaram forma alongada e maior volume. Já os flocos do eletrobiorreator apresentaram formato quase esférico, e suas dimensões diminuíram, tornando-se flocos densos. A longa exposição dos flocos à força eletromagnética durante a eletrocoagulação resultou também na melhor compressibilidade da suspensão do lodo em comparação com o lodo do biorreator.

Com relação à biomassa, Hua et al. (2015) observaram maior concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) no eletrobiorreator em comparação ao biorreator. Por outro lado, em relação aos sólidos suspensos totais (SST), os índices SSV/SST mostraram uma tendência decrescente ao longo do tempo de operação, em virtude do acúmulo de hidróxido de alumínio inorgânico dentro do eletrobiorreator. Borea et al. (2017) também evidenciaram essa tendência em eletrobiorreatores. Os autores observaram, ainda, que a liberação de Al³⁺ e a formação de hidróxidos de alumínio nos eletrobiorreatores reduziram a condutividade do lodo, devido à

desestabilização dos coloides carregados negativamente e dos solutos solúveis por esses compostos.

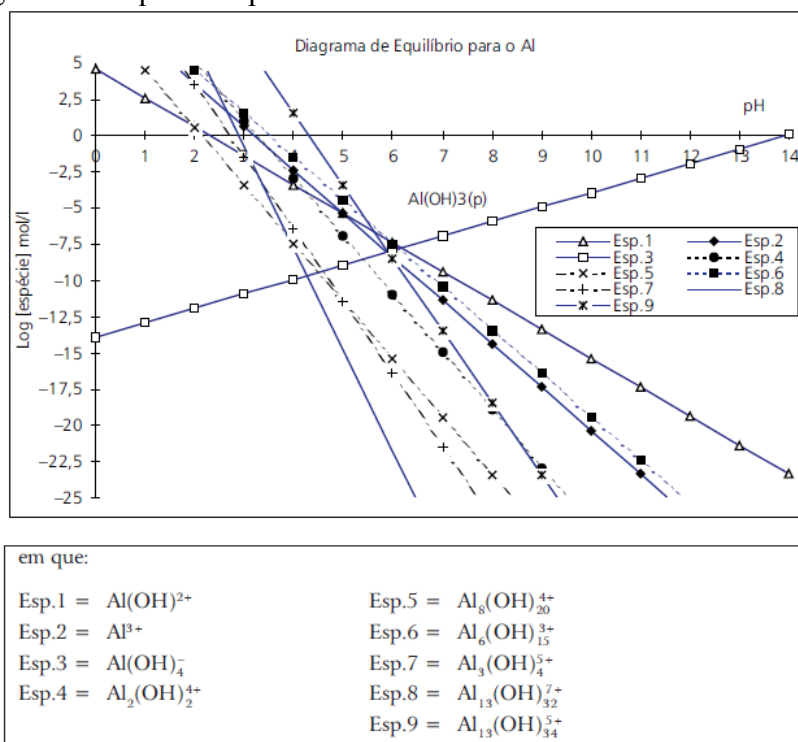
Outra mudança expressiva nas características do lodo de eletrobiorreatores, ocasionada pela aplicação de corrente elétrica, é o aumento significativo da concentração de alumínio, a partir da dissolução dos ânodos que liberam íons Al^{3+} para o meio (BOREA et al., 2017). Elektorowicz et al. (2011) citam o aumento de cerca de 23,81% de Al^{3+} no lodo de eletrobiorreator. Battistelli et al. (2018) observaram que o teor de alumínio no lodo de um eletrobiorreator aumentou quinze vezes após iniciado o processo de eletrocoagulação. O reator operado sem eletrocoagulação apresentou teor de alumínio de 14 mg.g^{-1} de lodo, e após 30 dias de operação com eletrocoagulação a concentração aumentou para $210,5 \text{ mg.g}^{-1}$ lodo. Esse aumento significativo de alumínio gera preocupação em virtude da toxicidade conhecida do mesmo, o que pode acarretar efeitos negativos no tratamento, disposição final e reutilização do lodo. Dessa forma, a adoção de técnicas que viabilizem o tratamento adequado do lodo é de fundamental importância para minimizar os impactos da disposição desses resíduos, e até mesmo proporcionar a segura reutilização dos mesmos.

2.2 RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO CONTIDO NO LODO DE PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO

A recuperação de alumínio é uma das alternativas para minimização dos impactos da disposição de lodos. O princípio do processo consiste em alterar o estado em que o metal está presente no lodo para formas solúveis, de maneira a viabilizar a sua reutilização. Além disso, o processo possibilita a redução do volume e do teor de sólidos do lodo, em virtude da redução da quantidade de precipitado que passa para a forma solúvel. Esses benefícios podem ser convertidos em vantagem econômica ao processo, pois proporcionam a recuperação de um produto de alto custo e a minimização dos custos relacionados ao tratamento e disposição final do lodo (FREITAS, 2004).

O processo de recuperação é feito através de ajustes no pH, a fim de solubilizar os hidróxidos de alumínio (FREITAS, 2004). A solubilização envolve equações de equilíbrio entre o precipitado e as espécies solúveis, sendo a partir dessas equações construído o diagrama de equilíbrio $Al(OH)_3$ /espécies solúveis (Figura 4) (GONÇALVES et al., 1999).

Figura 4 – Diagrama de equilíbrio para o alumínio.



Fonte: Gonçalves et al. (1999).

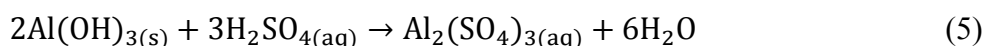
Como observado na Figura 4, as espécies solúveis de alumínio predominam em condições fortemente ácidas ou fortemente alcalinas. Dessa forma, a recuperação de alumínio pode ser feita a partir da adição de um ácido ou uma base, sendo denominada lixiviação ácida e lixiviação básica, respectivamente. Além destes métodos, processos de troca iônica líquida e processos de separação por membranas também são utilizados na recuperação de metais. No entanto, independentemente do tipo de recuperação, a etapa inicial do processo será a solubilização dos hidróxidos precipitados, diferenciando-se apenas o processo de separação dos compostos solúveis dos materiais inertes (GONÇALVES et al., 1999).

Dentre os métodos de recuperação de alumínio, a lixiviação ácida é o mais conveniente, por ser um método de alta eficiência e baixo custo (XU et al., 2009). Diante disso, este método é tema de estudo da presente pesquisa, sendo descrito com maiores detalhes a seguir.

2.2.1 Recuperação de alumínio por lixiviação ácida

O processo de lixiviação ácida para recuperação de alumínio consiste na redução do pH do lodo à valores entre 1 e 3, a partir da adição de um ácido inorgânico forte, como ácido sulfúrico, ácido nítrico ou ácido clorídrico, de forma a transformar os hidróxidos de alumínio

precipitados em espécies químicas solúveis (ULMERT; SÄRNER, 2005). O ácido sulfúrico é o ácido mais utilizado, em virtude da sua maior disponibilidade e baixo custo (OOI et al., 2018), além de possibilitar elevada recuperação de alumínio (de 70 a 90%) (PANSWAD; CHAMNAN, 1992). A principal reação química que ocorre durante o processo de lixiviação ácida para recuperação de alumínio utilizando ácido sulfúrico é descrita na Equação 5 (CHENG et al., 2012).



O processo de lixiviação envolve a solubilização dos flocos de hidróxidos, formados durante o processo de eletrocoagulação, a fim de liberar novamente o sal de alumínio à solução. No entanto, alguns compostos presentes no lodo apresentam comportamento de solubilidade de pH semelhante ao Al^{3+} , como os compostos orgânicos, metais pesados, nitrogênio e fósforo, podendo ser recuperados junto com o alumínio, o que confere cor e presença de contaminantes à solução recuperada (XU et al., 2009; KEELEY et al., 2016; CHAKRABORTY et al., 2017). Ao final do processo de lixiviação ácida, a solução recuperada é separada do material em suspensão por sedimentação, ou sedimentação seguida por filtração. Esse processo de separação não é capaz de separar somente o Al^{3+} , sendo necessária a aplicação de um processo avançado, como troca iônica, para a separação seletiva do mesmo.

2.2.1.1 Utilização de drenagem ácida mineral (DAM) e água de rio impactada por DAM (AIDAM) como agentes de lixiviação

Uma solução rica em ácido sulfúrico é a drenagem ácida mineral (DAM) (PEIRAVI et al., 2017), podendo, desta maneira, ser considerada uma alternativa ao uso do ácido sulfúrico industrial como agente de lixiviação para a recuperação de alumínio, levando a um processo mais sustentável. A DAM é um grande problema ambiental decorrente das atividades de mineração, originada principalmente da oxidação acelerada da pirita de ferro (FeS_2) e de outros minerais sulfetados, quando expostos ao oxigênio e à água (JOHNSON; HALLBERG, 2005). A oxidação dos sulfetos forma ácido sulfúrico, dando origem a uma solução extremamente ácida (pH entre 2 e 4), rica em sulfato e íons metálicos dissolvidos (Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Pb) (KEFENI et al., 2017; PEIRAVI et al., 2017). O lançamento excessivo desse resíduo líquido de mineração em águas doces, então denominadas de água impactada por DAM (AIDAM), causa efeitos nocivos ao meio ambiente e pode eventualmente contaminar fontes de água potável,

sendo hoje considerada uma importante fonte de poluição de água doce (BYRNE et al., 2012). Por causa de seu baixo pH, tanto a DAM quanto a AIDAM são substitutos potenciais do ácido sulfúrico durante a lixiviação ácida do alumínio do lodo.

2.2.1.2 Fatores que afetam o processo de lixiviação ácida para recuperação de alumínio

Para que o processo de lixiviação ácida atinja elevada eficiência na recuperação de alumínio, alguns parâmetros devem ser levados em consideração durante a realização do processo. Dentre os parâmetros, destacam-se o pH, o tempo de mistura, o tamanho de partícula do lodo e a temperatura. A otimização dos parâmetros permite promover maior dissolução do metal, e conseqüentemente, maior quantidade de alumínio recuperado do lodo.

2.2.1.2.1 pH

Tendo em vista que o processo de recuperação é feito a partir de ajustes do pH, o pH é visto como um fator de grande importância, em que a máxima recuperação de alumínio está relacionada com o pH ótimo de cada lodo, sendo em geral em pHs inferiores a 2,5. Xu et al. (2009), ao avaliarem a faixa de pH entre 1 e 4, comprovaram que o pH ótimo para recuperação de alumínio de lodo de estação de tratamento de água (ETA) e de esgoto (ETE) é 2,5 com recuperação de 83,6%. Os autores observaram que a taxa de recuperação aumentou com o declínio do pH, não havendo um aumento significativo de pH 2,5 para 1,0. Nair e Ahammed (2014) também observaram o aumento da taxa de recuperação de alumínio com o declínio do pH de 4 para 1. Porém, a maior eficiência de recuperação de alumínio de lodo de ETA foi alcançada em pH 1 com uma taxa de 80,8% de recuperação. A grande desvantagem em trabalhar com um pH tão baixo é o maior consumo de ácido, o que pode acarretar maiores custos.

2.2.1.2.2 Tempo de mistura

Outro fator importante que deve ser levado em consideração é o tempo de contato entre o lodo e o ácido, de forma a garantir a ocorrência da solubilização. Freitas, Ferreira Filho e Piveli (2005) avaliaram o tempo de mistura necessário para a solubilização de alumínio em lodos de ETA, e concluíram que 10 minutos foram suficientes para a ocorrência da reação. Nair e Ahammed (2014) observaram aumento da recuperação de alumínio após 30 minutos de reação. Resultado similar foi encontrado por Xu et al. (2009) ao avaliarem a recuperação de

alumínio de lodo de ETA; no entanto, a recuperação de alumínio de lodo de ETE foi mais eficiente após 60 minutos.

2.2.1.2.3 Tamanho da partícula

O tamanho das partículas do lodo está relacionado com a capacidade de formação de ligações complexas com os íons metálicos. Quando as partículas do lodo são pequenas a capacidade de ligação com os íons metálicos é fraca, podendo promover uma melhor dissolução do metal (CHENG et al., 2014). Portanto, quanto menor o tamanho da partícula, maior a probabilidade de ocorrência de dissolução do metal.

2.2.1.2.4 Temperatura

A temperatura do processo também influencia na dissolução dos íons metálicos. Temperaturas mais elevadas fornecem energia suficiente para romper as ligações das partículas amorfas do lodo, com isso a taxa de dissolução do metal é aumentada (CHENG et al., 2014).

2.2.2 Reutilização do alumínio recuperado do lodo de processo de eletrocoagulação

O processo de lixiviação ácida para recuperação de alumínio permite que o alumínio recuperado do lodo de processo de eletrocoagulação possa ser reutilizado em um conjunto diversificado de aplicações comerciais. Um uso muito comum é como agente coagulante no tratamento convencional de esgoto sanitário. Outra possibilidade é como matéria-prima na fabricação de produtos à base de alumínio, como exemplo dos alúmens de potássio. A seguir são descritas com detalhes essas duas possibilidades de reutilização do alumínio recuperado.

2.2.2.1 Aplicação como agente coagulante em ensaios de tratamento convencional de esgoto sanitário

Um dos usos mais comuns da solução recuperada de alumínio é como agente coagulante no tratamento de águas residuais por meio do processo de coagulação-floculação; isso porque o alumínio recuperado por lixiviação ácida encontra-se na forma de sulfato de alumínio (como visto na Equação 5) – um dos coagulantes mais utilizados nos processos de coagulação química.

Coagulação-floculação é um processo químico muito utilizado no tratamento de água e efluentes, em virtude da sua elevada eficiência na remoção de turbidez, sólidos em suspensão, óleos, matéria orgânica, cor e demanda química de oxigênio (DQO) (OWODUNNI; ISMAIL, 2021). O processo consiste na adição de um coagulante à solução, usualmente sais de alumínio ou sais de ferro (AHMAD et al., 2016), que auxiliam o agrupamento de partículas coloidais suspensas por neutralização da carga dos materiais dispersos nas águas residuais. Os flocos são formados durante a coagulação e então são agregados pelo processo de floculação. A remoção é feita posteriormente por meio de sedimentação ou filtração (OWODUNNI; ISMAIL, 2021).

O uso do alumínio recuperado de lodos como agente coagulante fornece vantagens semelhantes às dos coagulantes comerciais e, em alguns aspectos, qualidade superior ao efluente tratado. Ishikawa et al. (2007) avaliaram o uso de alumínio recuperado de lodos de estações de tratamento de água como agente coagulante no tratamento de águas residuais e verificaram que a eficiência de remoção de DQO, nitrogênio total e fósforo total ultrapassou a dos coagulantes comerciais de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e policloreto de alumínio (PAC). Xu et al. (2009) observaram eficiência similar no tratamento de águas residuais utilizando coagulante recuperado e coagulante comercial, com relação a remoção de fósforo total e DQO. Porém, a remoção de turbidez foi levemente superior com o uso do coagulante recuperado, em virtude da presença de alguns metais (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) recuperados juntamente com o alumínio no processo de lixiviação ácida, os quais contribuem para a remoção de turbidez.

Além de proporcionar elevada qualidade ao efluente tratado, o uso de coagulantes recuperados reduz a necessidade de coagulantes virgens (CHAKRABORTY; BALUSANI; SABOURIN et al., 2020), o que acarreta em vantagens econômicas às ETEs, haja vista que o processo de lixiviação ácida para recuperação de coagulantes apresenta baixo custo e simplicidade operacional. No entanto, para que a elevada qualidade do efluente seja alcançada, e para garantir maiores vantagens econômicas como o menor consumo de coagulante recuperado e de outros produtos químicos, é necessário atentar-se aos fatores operacionais de coagulação, os quais influenciam diretamente na eficiência do processo.

Diversos fatores afetam o processo de coagulação-floculação, como dosagem de coagulante, pH, velocidade e tempo de agitação, entre outros. Dentre eles, a seleção da dosagem ideal de coagulante e o pH são fundamentais para o bom desempenho do processo. Isso porque é necessária uma dose de coagulante ideal para agregar efetivamente as partículas suspensas no efluente. Doses baixas não permitem a remoção adequada dos poluentes, enquanto que doses altas resultam em aumento da turbidez, matéria orgânica e maior volume de lodo, o que consequentemente, leva a um alto custo do tratamento (OWODUNNI; ISMAIL, 2021). O pH

afeta diretamente a reação de hidrólise e polimerização do alumínio, determinando a formação dos produtos de hidrólise. Em pH ácido, os íons de alumínio são predominantes, os quais são solúveis em água não possuindo ação coagulante. Com o aumento do pH, formam-se produtos de hidrólise polinuclear com carga positiva, como exemplo o $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$, o qual já adsorve os coloides e neutraliza o potencial zeta. Em pH próximo à neutralidade, os precipitados de hidróxido de alumínio são as espécies primárias que desempenham papel coagulante (ZHAO et al., 2021). Dessa forma, a otimização dos fatores do processo de coagulação-floculação é fundamental para a eficiência do tratamento.

2.2.2.2 Produção de alúmens de potássio

Outra possibilidade de aplicação da solução recuperada contendo íons alumínio é como matéria-prima na fabricação de produtos que necessitem desse íon, como exemplo do sulfato de alumínio e potássio dodeca-hidratado (também chamado de alúmen de potássio), um sulfato duplo de alumínio e potássio de fórmula química $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, que também pode ser utilizado como coagulante químico na purificação de águas. Na Figura 5 é apresentada uma foto de cristais de alúmens de potássio.

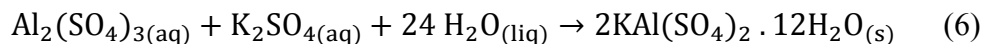
Figura 5 – Cristais de alúmens de potássio. Sistema cúbico, incolor.



Fonte: Solostocks (2012).

Alúmens de potássio são pequenas estruturas cristalinas, pertencentes a uma grande família de compostos isomórficos chamados alúmens. Sua obtenção é feita por meio da mistura de duas soluções aquosas quentes – sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) e sulfato de potássio (K_2SO_4) – com posterior resfriamento da solução resultante. O cristal de alúmen de potássio

puro obtido é incolor e transparente e pertence a um sistema de cristal cúbico (GU; LI, 2015). Na Equação 6 é descrita a reação para síntese dos alúmens de potássio.



A utilização de alumínio recuperado para síntese de alúmens de potássio pode reduzir os impactos associados à compra de sulfato de alumínio virgem (BIRNIN-YAURI; ALIYU, 2014). Além disso, estes compostos são amplamente utilizados na indústria de papel, no curtimento de couro, como mordente para impressão de tecidos na indústria têxtil, como endurecedor de gesso na construção civil, como conservador de substâncias orgânicas, tem aplicação em fotografia, na fabricação de antitranspirantes, produtos de limpeza, produtos para a pele, aditivos alimentares, como coagulantes no tratamento de águas, e até mesmo em aplicações médicas (ABDULWAHAB et al., 2019).

A ampla possibilidade de utilização dos alúmens de potássio pode contribuir para os modelos de economia circular como estratégias para as indústrias maximizarem a eficiência dos recursos, desvinculando o desenvolvimento econômico da geração de resíduos (CHEN et al., 2020; NAVARRO et al., 2020).

2.2.3 Destinação do lodo de processo de eletrocoagulação como condicionador de solos na agricultura após recuperação do alumínio por lixiviação ácida

Dentre as diversas formas de destinação de lodos de ETES, a aplicação na agricultura é uma das mais comuns, em virtude das características físico-químicas do lodo, como considerável teor de matéria orgânica e nutrientes. Segundo Metcalf; Eddy (2003), a matéria orgânica traz benefícios ao solo, melhorando sua estrutura, aeração, infiltração e capacidade de retenção de água e de troca iônica, enquanto os nutrientes ajudam no crescimento das plantas. Além destes benefícios, a utilização do lodo na agricultura possibilita a minimização de custos com fertilizantes químicos.

A aplicação de lodo na agricultura deve respeitar alguns critérios mínimos de qualidade, a fim de promover o uso seguro do material. No Brasil, a disposição de lodos de ETE na agricultura segue a Resolução nº 498, de 19 de agosto de 2020, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2020). De acordo com a resolução, a caracterização do biossólido deve incluir potencial agrônomo, redução de atratividade de vetores, substâncias químicas e qualidade microbiológica. O biossólido será classificado em Classe A e

Classe B de acordo com o limite máximo de *Escherichia coli*, sendo até 10^3 *E. coli* por grama de sólidos totais para Classe A e até 10^6 *E. coli* por grama de sólidos totais para Classe B. O bio-sólido será classificado ainda em Classe 1 e Classe 2, de acordo com os valores máximos permitidos de substâncias químicas no bio-sólido a ser destinado para uso em solos, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores máximos permitidos de substâncias químicas no bio-sólido a ser destinado para uso em solos, de acordo com a Resolução CONAMA nº 498/2020.

Parâmetros	Classe 1	Classe 2
Arsênio (mg.kg ⁻¹ ST)	41	75
Bário (mg.kg ⁻¹ ST)	1300	1300
Cádmio (mg.kg ⁻¹ ST)	39	85
Chumbo (mg.kg ⁻¹ ST)	300	840
Cobre (mg.kg ⁻¹ ST)	1500	4300
Cromo (mg.kg ⁻¹ ST)	1000	3000
Mercúrio (mg.kg ⁻¹ ST)	17	57
Molibdênio (mg.kg ⁻¹ ST)	50	75
Níquel (mg.kg ⁻¹ ST)	420	420
Selênio (mg.kg ⁻¹ ST)	100	100
Zinco (mg.kg ⁻¹ ST)	2800	7500

ST: Sólidos Totais.

Como visto na Tabela 1, a Resolução brasileira não faz referência a concentração de alumínio. Na Europa, a disposição de lodo na agricultura segue as normas estabelecidas na Diretiva 86/278/EEC, a qual determina limites máximos de concentração para agentes patogênicos e metais pesados, e também não faz referência ao alumínio (EUROPA, 1986). Nos Estados Unidos, o órgão responsável por regulamentar a prática de utilização de lodo na agricultura é a United States Environmental Protection Agency (USEPA). A norma norte americana EPA 40 CFR Part 503 da U.S. classifica o lodo de acordo com a concentração de microrganismos patogênicos e metais pesados, sem menção ao alumínio também (USEPA, 2003).

No entanto, a presença de alumínio no lodo em elevadas concentrações pode inviabilizar o seu uso na agricultura, devido ao potencial contaminante às culturas agrícolas. O alumínio pode causar severas anomalias citológicas às plantas, como afetar o seu alongamento e divisão celular, provocando, conseqüentemente, o menor crescimento radicular (FERREIRA et al., 2006). Além disso, o alumínio já foi associado à acidificação do solo (HAN et al., 2014) e também a diferentes distúrbios neurológicos e tipos de câncer quando cronicamente ingerido em altas concentrações por humanos (EXLEY, 2016).

Diante disso, evidencia-se a necessidade de uma avaliação do lodo antes da sua aplicação na agricultura a fim de identificar a presença e concentração de compostos orgânicos, metais pesados e patógenos, a fim de avaliar se o lodo possui adequabilidade e segurança necessárias para a sua disposição na agricultura. Além disso, é importante avaliar o efeito tóxico do lodo com relação a presença e ausência de alumínio, já que a sua concentração não é limitada nas legislações, e elevadas concentrações apresentam toxicidade às plantas e aos seres humanos.

Uma forma muito utilizada para avaliação da toxicidade de contaminante é por meio de testes de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* (alface). Este teste tem sido amplamente utilizado e aceito para avaliar a qualidade de compostos, incluindo lodo, e é baseado na germinação relativa das sementes (GRS) da amostra (lodo) e no cálculo do comprimento relativo da raiz (CRR) das sementes germinadas em relação a um controle (água deionizada) (Equações 7 e 8, respectivamente) (LUO et al., 2018). Várias espécies de plantas são recomendadas para o desempenho do teste (PRIAC et al., 2017). Porém, *Lactuca sativa* é uma espécie de planta modelo, recomendada por diversos órgãos americanos e europeus, proporcionando simplicidade, rapidez, confiabilidade e baixo custo ao teste (KANYATRAKUL et al., 2020), o que traz representatividade aos resultados, já que a alface é a hortaliça folhosa mais comercializada no Brasil.

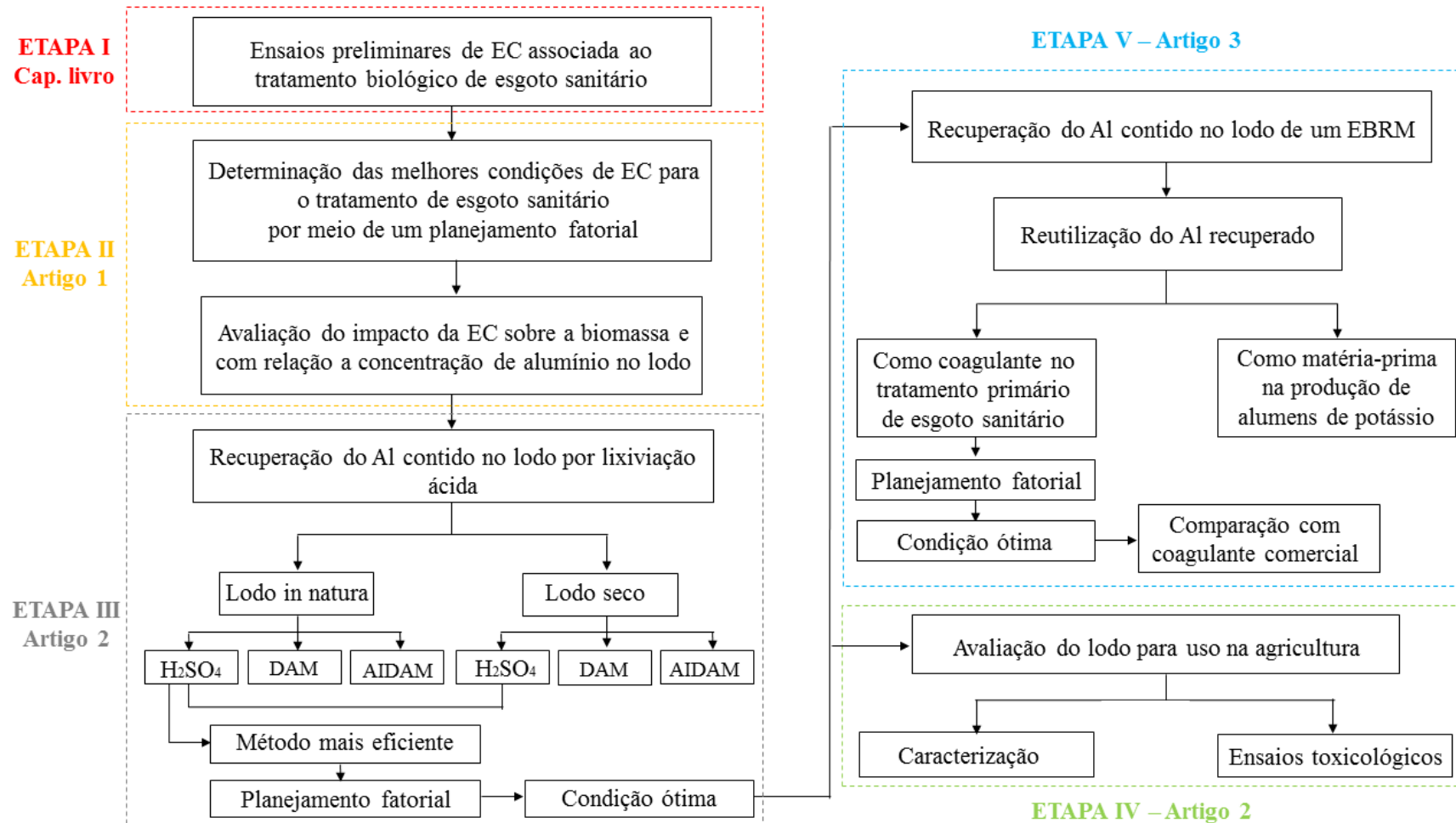
$$\text{GRS (\%)} = \frac{\text{Nº de sementes germinadas na amostra}}{\text{Nº de sementes germinadas no controle}} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{CRR (\%)} = \frac{\text{Comprimento total da raiz das sementes germinadas na amostra}}{\text{Comprimento total da raiz das sementes germinadas no controle}} \times 100 \quad (8)$$

3 METODOLOGIA

A presente pesquisa foi realizada no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O desenvolvimento da pesquisa foi conduzido mediante cinco etapas distintas a fim de atender aos objetivos propostos. Na Figura 6 é apresentado um fluxograma das etapas do estudo. Os tópicos seguintes ao fluxograma descrevem os procedimentos e metodologias adotados em cada uma das etapas.

Figura 6 – Fluxograma das etapas do estudo (EC: eletrocoagulação; DAM: drenagem ácida mineral, AIDAM: água de rio impactada por DAM).



Fonte: O autor

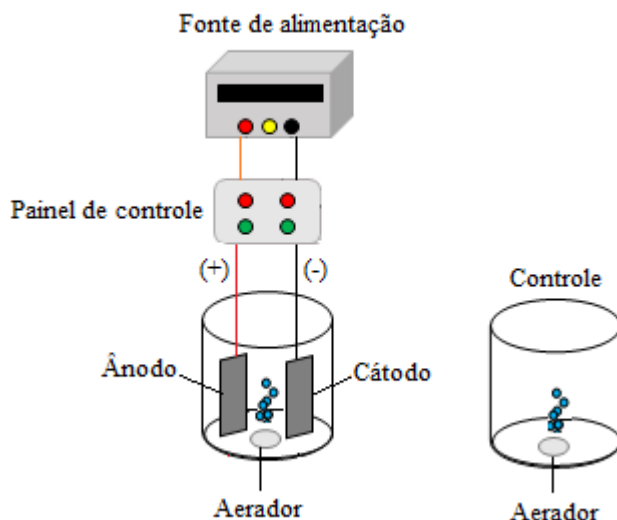
3.1 ENSAIOS PRELIMINARES PARA AVALIAÇÃO DA ASSOCIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO AO PROCESSO BIOLÓGICO NO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO

Para atender ao primeiro objetivo proposto foram realizados ensaios em escala de bancada a fim de avaliar a combinação da eletrocoagulação ao processo biológico no tratamento de esgoto sanitário.

3.1.1 Unidade de bancada

Os ensaios foram realizados em uma unidade experimental composta por dois reatores em escala de bancada, com capacidade de 1 L cada, equipados com um difusor de ar na base com a finalidade de manter as condições aeróbicas necessárias aos microrganismos e assegurar a mistura adequada do licor misto. Um reator, denominado eletrobiorreator, possuía um par de eletrodos de dimensões de 5,65 x 13,90 cm, espaçados entre si por 5,0 cm. O ânodo era constituído de placas planas de alumínio com área útil de 46,335 cm², e o cátodo era constituído de tela fina de aço inoxidável. Esse reator foi conectado a uma fonte de alimentação digital ajustável de corrente contínua (PS-A305D) para controle da densidade de corrente aplicada, com variação de tensão de 0-30 V e de corrente de 0-5 A; e a um painel de controle com temporizadores para regulação do modo de exposição da corrente (tempo ligada / tempo desligada). O segundo reator, denominado controle, foi operado em paralelo sem aplicação de corrente elétrica para fins de comparação. Na Figura 7 é apresentada uma representação esquemática do sistema.

Figura 7 – Representação esquemática da unidade de bancada experimental para realização dos ensaios preliminares.



Fonte: O autor.

3.1.2 Licor misto

O licor misto foi coletado de um tanque de aeração do sistema de lodos ativados de aeração prolongada situado na estação de tratamento de esgotos (ETE) Insular da cidade de Florianópolis – SC, pertencente à Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN).

As amostras foram submetidas à sedimentação e retirada do sobrenadante a fim de manter a concentração de sólidos suspensos próxima a 5000 mg.L^{-1} , e desta forma, assegurar uma concentração próxima das condições operacionais de um biorreator a membrana (BRM). Além disso, as amostras foram padronizadas quanto à concentração inicial de nitrogênio amoniacal (NH_4^+) para aproximadamente 15 mg.L^{-1} e fosfato (PO_4^{3-}) para aproximadamente 5 mg.L^{-1} , por meio da adição de cloreto de amônio (NH_4Cl) e dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4), respectivamente. Após padronização das amostras, o licor misto foi caracterizado quanto aos parâmetros DQO, PO_4^{3-} , NH_4^+ , pH, oxigênio dissolvido (OD), condutividade, temperatura, Al^{3+} e sólidos suspensos totais (SST), a fim de avaliar as suas características antes da inserção do processo de eletrocoagulação. Na Tabela 2 é apresentada a caracterização do licor misto.

Tabela 2 – Caracterização físico-química do licor misto utilizado nos ensaios preliminares de eletrocoagulação.

Parâmetro	Unidade	Valor
DQO	mg.L ⁻¹	97,00
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	4,73
NH ₄ ⁺	mg.L ⁻¹	15,00
pH	-	6,08
OD	mg.L ⁻¹	8,63
Condutividade	µS.cm ⁻¹	1202,00
Temperatura	°C	17,40
Al ³⁺	mg.L ⁻¹	0,003
SST	mg.L ⁻¹	5420,00

3.1.3 Avaliação do impacto da eletrocoagulação sobre o tratamento biológico de esgoto sanitário

Os reatores (eletrobiorreator e controle) foram inoculados com 800 mL de licor misto cada, iniciando o processo sob mistura completa, e aeração e temperatura constantes (8,63 mg.L⁻¹ OD e 17,4 °C, respectivamente). O eletrobiorreator foi operado sob uma densidade de corrente de 10 A.m⁻² e modo de exposição 6'ON/18'OFF – condição operacional determinada como ideal no estudo de Battistelli (2018) para o tratamento de esgoto sanitário. Em intervalos de tempo especificados (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 horas), uma alíquota de 10 mL foi removida de ambos os reatores para análise da concentração residual de fosfato. Após 7 horas, analisaram-se também as concentrações de nitrogênio amoniacal, DQO e Al³⁺ a fim de avaliar o impacto da aplicação de corrente elétrica sobre o tratamento biológico, e com relação à liberação de alumínio no lodo.

3.1.4 Cinética de decaimento do fósforo ao longo do tempo

Os dados da concentração de fosfato obtidos na etapa anterior (Seção 3.1.3) foram ajustados a diferentes modelos cinéticos, descritos na Tabela 3, a fim de determinar a cinética de decaimento de fosfato ao longo do tempo.

Tabela 3 – Equações de modelos cinéticos de ordem n para ajuste dos dados de concentração de fosfato ao longo do tempo.

n	Regressão linear
0	$C = C_0 - kt$
0,5	$\sqrt{C} = \sqrt{C_0} - 0.5kt$
1	$\ln C = \ln C_0 - kt$
1,5	$\frac{1}{\sqrt{C}} = \frac{1}{\sqrt{C_0}} + 0.5kt$
2	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$

Fonte: Levenspiel (1999)

C = concentração de fosfato;

C_0 = concentração inicial de fosfato;

k = constante cinética;

t = tempo.

De acordo com Levenspiel (1999), no caso de um líquido misturado sendo tratado em um reator descontínuo, em temperatura e volume constantes, apresentando decaimento na concentração de um analito de interesse (neste caso PO_4^{3-}), os dados experimentais podem ser interpretados e uma equação de taxa é alcançada se um ajuste razoavelmente linear for obtido. Dessa forma, no método integral de análise, uma forma particular de equação de taxa (Equação 9) é estimada e deve produzir uma linha reta, após uma integração e manipulação matemática apropriadas (Equação 10).

$$\frac{dC}{dt} = k_n C^n \quad (9)$$

$$\frac{1}{C^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + (n-1)k_n t, \text{ para } n \neq 1 \quad (10)$$

3.2 DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE ELETROCOAGULAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO

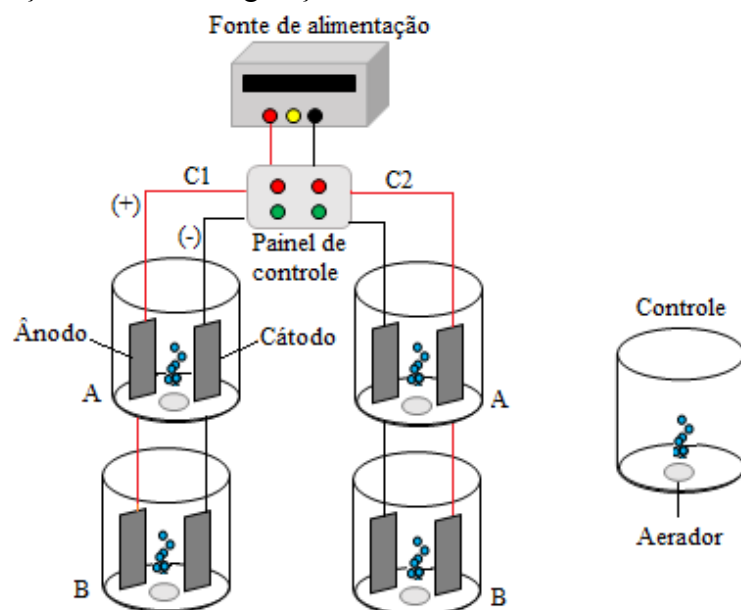
Para atender ao segundo objetivo proposto foi realizado um planejamento fatorial para determinar as melhores condições de eletrocoagulação – em termos de densidade de corrente, tempo de exposição e pH – ao tratamento de esgoto sanitário, visando a remoção eficiente de DQO, nitrogênio amoniacal e fosfato, e a melhoria das propriedades do licor misto.

3.2.1 Unidade de bancada

Os ensaios foram realizados em uma unidade experimental composta por cinco reatores em escala de bancada, com capacidade de 1 L cada. Na base de cada um foi instalado um difusor de ar com a finalidade de manter as condições aeróbias necessárias aos microrganismos e assegurar a mistura adequada do licor misto. Quatro reatores foram equipados com um par de eletrodos de dimensões de 5,65 x 13,9 cm, espaçados entre si por 5,0 cm. O ânodo era constituído de placas planas de alumínio com área útil de 46,335 cm², e o cátodo era constituído de tela fina de aço inoxidável.

A unidade experimental possuía uma fonte de alimentação digital ajustável de corrente contínua (PS-A305D) para controle da densidade de corrente aplicada, com variação de tensão de 0-30 V e de corrente de 0-5 A; e um painel de controle, entre a fonte de alimentação e os eletrodos, com temporizadores instalados para regulagem do modo de exposição. O sistema era composto por dois circuitos independentes (C1 e C2), sendo ligados dois reatores em cada (A e B), de modo a permitir a operação simultânea de duas condições operacionais distintas em duplicata. O quinto reator (controle) foi operado em paralelo sem aplicação de corrente elétrica para fins de comparação. Na Figura 8 é apresentada uma representação esquemática do sistema.

Figura 8 – Representação esquemática da unidade de bancada experimental para determinação das melhores condições de eletrocoagulação.



Fonte: O autor.

3.2.2 Licor misto

O licor misto foi coletado de um tanque de aeração do sistema de lodos ativados de aeração prolongada situado na estação de tratamento de esgotos (ETE) Insular da cidade de Florianópolis – SC, pertencente à Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN).

As amostras foram submetidas à sedimentação e retirada do sobrenadante a fim de manter a concentração de sólidos suspensos próxima a 5000 mg.L⁻¹, e desta forma, assegurar uma concentração próxima das condições operacionais de BRM. Além disso, as amostras foram padronizadas quanto à concentração inicial de nitrogênio amoniacal (NH₄⁺) para aproximadamente 15 mg.L⁻¹ e fosfato (PO₄³⁻) para aproximadamente 5 mg.L⁻¹, por meio da adição de cloreto de amônio (NH₄Cl) e dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄), respectivamente. Após padronização das amostras, o licor misto foi caracterizado quanto aos parâmetros DQO, PO₄³⁻, NH₄⁺, pH, OD, condutividade, temperatura, Al³⁺, SST, MFI, EPS, SMP e granulometria, a fim de avaliar as suas características antes do processo de eletrocoagulação. Na Tabela 4 é apresentada a caracterização do licor misto.

Tabela 4 – Caracterização físico-química do licor misto utilizado na determinação das melhores condições de eletrocoagulação.

Parâmetro	Unidade	Valor
DQO	mg.L ⁻¹	74,00
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	4,90
NH ₄ ⁺	mg.L ⁻¹	14,50
pH	-	6,00
OD	mg.L ⁻¹	8,64
Condutividade	µS.cm ⁻¹	1210,00
Temperatura	°C	17,50
Al ³⁺	mg.L ⁻¹	0,003
SST	mg.L ⁻¹	5420,00
MFI	s.mL ⁻¹	7,48
EPS	mg.gSSV ⁻¹	86,16
SMP	mg.gSSV ⁻¹	40,47
Granulometria	µm	46,44

3.2.3 Determinação do tempo de exposição de corrente elétrica

Inicialmente, o tempo de exposição de corrente elétrica necessário para remoção de fosfato, nitrogênio amoniacal e DQO foi determinado. Para tanto, dois reatores foram

inoculados com 800 mL de licor misto cada e operados sob aeração constante e temperatura ambiente (25 °C). Um reator foi operado com aplicação de densidade de corrente de 10 A.m⁻² e modo de exposição 6'ON/18'OFF (BATTISTELLI, 2018), e o outro sem aplicação de corrente elétrica para fins de comparação. Em intervalos de tempo especificados (24 e 48 horas), uma alíquota de 10 mL foi removida dos reatores para análise das concentrações residuais de fosfato, nitrogênio amoniacal e DQO. O tempo de exposição foi determinado quando a remoção de fosfato, nitrogênio amoniacal e DQO no reator operado com aplicação de corrente elétrica atingiu eficiência próxima a 100%.

3.2.4 Determinação das melhores condições de eletrocoagulação por meio de um planejamento fatorial

As melhores condições de eletrocoagulação ao tratamento de esgoto sanitário foram determinadas por meio de um planejamento fatorial 2³ com ponto central em triplicata. Esta técnica permite avaliar simultaneamente o efeito de dois ou mais fatores (variáveis independentes) sobre uma dada resposta (variável dependente), com o mínimo de ensaios possíveis. A representação do planejamento fatorial proposto, 2³, indica que os experimentos foram realizados em dois níveis (mínimo (-1) e máximo (+1)), além de um ponto central (0), com a avaliação de três fatores.

Os fatores avaliados foram densidade de corrente, modo de exposição elétrica quanto ao tempo, em minutos, em que a corrente elétrica fica ligada/desligada ('ON/'OFF) e pH. A combinação desses três fatores nos três níveis avaliados (-1, 0 e +1) deu origem a 11 ensaios. Na Tabela 5 são apresentados os fatores e níveis avaliados, e na Tabela 6 é apresentada a matriz do delineamento experimental determinada pelo *software Statistica*® 7.

Tabela 5 – Fatores e níveis do planejamento fatorial para determinação das melhores condições de eletrocoagulação.

Fatores	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Densidade de corrente (A.m ⁻²)	10	15	20
Modo de exposição ('ON/'OFF) (min)	6/18	6/24	6/30
pH	6	7	8

Tabela 6 – Matriz do delineamento experimental para determinação das melhores condições de eletrocoagulação.

Ensaio	A.m⁻²	'ON/'OFF	pH
1	10	6/18	6
2	20	6/18	6
3	10	6/30	6
4	20	6/30	6
5	10	6/18	8
6	20	6/18	8
7	10	6/30	8
8	20	6/30	8
9	15	6/24	7
10	15	6/24	7
11	15	6/24	7

Os ensaios de eletrocoagulação foram realizados em cinco bateladas, especificados na Tabela 7. Cada reator foi inoculado com 800 mL de licor misto, o qual teve seu pH ajustado por meio de soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou hidróxido de sódio (NaOH) a 1 mol.L⁻¹, e então deu-se início ao processo em regime de mistura completa sob aeração constante e temperatura ambiente, durante 48 horas – tempo determinado na seção anterior (Item 3.2.3). Cada condição foi avaliada em duplicata (ensaios 1 ao 8), havendo um reator operado sem aplicação de corrente elétrica para fins de comparação. Durante a operação, foram monitorados os parâmetros pH, OD, condutividade e densidade de corrente aplicada. Ao final dos ensaios, o licor misto foi analisado quanto a concentração de DQO, NH₄⁺, PO₄³⁻ e Al³⁺. Além disso, foram feitas análises de SMP, EPS, MFI e granulometria.

Tabela 7 – Bateladas de ensaios de determinação das melhores condições de eletrocoagulação.

Batelada	Circuitos	Reatores	Ensaio
1	C1	A e B	1
	C2	A e B	3
2	C1	A e B	2
	C2	A e B	4
3	C1	A e B	5
	C2	A e B	7
4	C1	A e B	6
	C2	A e B	8
5	C1	A e B	9, 10
	C2	A	11

As variáveis respostas (DQO, NH_4^+ , PO_4^{3-} , Al^{3+} , SMP, EPS, MFI e tamanho do floco) foram avaliadas no *software Statistica® 7 (Statsoft, Inc.)*, por meio de análise de variância (ANOVA), diagramas de Pareto e gráficos de superfície de resposta.

3.2.5 Avaliação do impacto da eletrocoagulação sobre a biomassa do sistema

Foi realizado um ensaio de eletrocoagulação sob as melhores condições de densidade de corrente, modo de exposição e pH – 10 A.m⁻², 6'ON/30'OFF e pH 8 – determinadas na seção anterior (Item 3.2.4), e ao final do ensaio o lodo foi submetido a um teste de respirometria a fim de avaliar o impacto da condição operacional na atividade microbiológica do lodo. O procedimento experimental é apresentado na seção 3.2.7.5.

3.2.6 Determinação da concentração de alumínio no lodo

O lodo proveniente de um ensaio sob as melhores condições de eletrocoagulação (10 A.m⁻², 6'ON/30'OFF e pH 8), determinadas na seção anterior (Item 3.2.4), foi submetido à análise de alumínio a fim de avaliar a influência do processo de eletrocoagulação sobre a concentração de alumínio presente no lodo. O procedimento experimental é apresentado na seção 3.2.7.1.

3.2.7 Métodos de análise para avaliação das características do lodo

As análises utilizadas para avaliar o impacto do processo de eletrocoagulação nas características do lodo estão descritas nos itens a seguir.

3.2.7.1 Concentração de alumínio no lodo

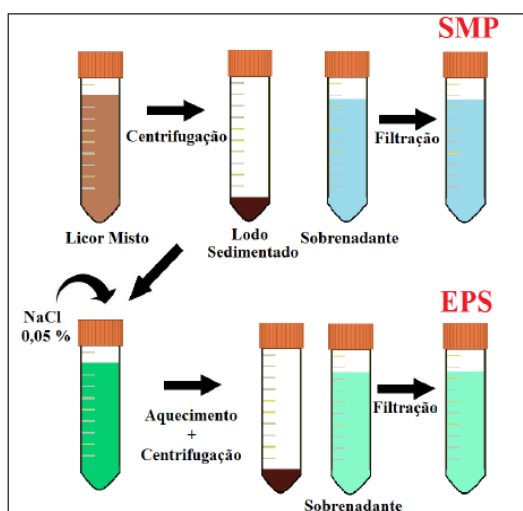
A concentração de alumínio presente no lodo foi analisada por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) (PINAACLE 900T). As amostras de lodo foram secas em estufa a 105 °C por 24 horas e encaminhadas para a Central de Análise do Departamento de Química da UFSC, onde foi realizada a digestão da amostra com ácido clorídrico por refluxo de acordo com o procedimento descrito pela USEPA 3050M (EPA, 1996), e posterior

determinação de alumínio, utilizando chama de óxido nitroso/acetileno sob temperatura máxima de 2850 °C.

3.2.7.2 Determinação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e produtos microbianos solúveis (SMP)

A concentração de SMP e EPS foi avaliada na forma de proteínas e carboidratos. Para a quantificação de proteínas foi adotado o método descrito por Lowry et al. (1951), que utiliza albumina de soro bovino como solução padrão. A quantificação de carboidratos, por sua vez, seguiu o método descrito por Dubois et al. (1956), o qual emprega a glicose como referência na construção da curva padrão. A leitura da absorbância foi feita sob os comprimentos de onda de 760 nm para proteínas e 490 nm para carboidratos, em um espectrofotômetro HACH DR5000. A obtenção das frações de SPM e EPS foi feita seguindo a sequência metodológica apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Representação esquemática da sequência metodológica para obtenção do SMP e EPS.



Fonte: Battistelli (2018).

Inicialmente, as amostras de licor misto foram centrifugadas a 10000 rpm durante 15 minutos. O sobrenadante resultante foi filtrado em membrana de acetato de celulose com diâmetro de poro de 0,45 μm , sendo o permeado obtido congelado para posterior determinação da concentração de SMP, na forma de proteínas e carboidratos. Para a análise do EPS, o lodo sedimentado após o processo de centrifugação foi ressuspenso em solução de cloreto de sódio

(NaCl) 0,05%, e colocado em aquecimento em banho-maria a 60 °C por 30 minutos. O líquido proveniente do processo foi centrifugado e o sobrenadante resultante filtrado em membrana de acetato celulose (0,45 µm). O permeado obtido foi congelado para a posterior determinação de EPS, na forma de proteínas e carboidratos.

3.2.7.3 *Granulometria por difração a laser*

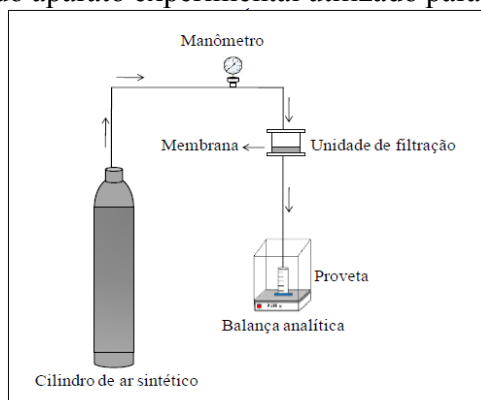
O tamanho das partículas presentes no licor misto foi avaliado através de ensaios de granulometria por difração a laser, utilizando um analisador Mastersizer-Malvern-2010. O método consiste na medição dos ângulos de difração da luz, quando um feixe de laser interage com a amostra. As amostras de licor misto, coletadas após cada ensaio, foram encaminhadas para o Laboratório de Farmacotécnica, pertencente ao departamento de Ciências Farmacêuticas da UFSC, onde foram realizadas as análises.

3.2.7.4 *Índice de incrustação do licor misto (MFI)*

O índice de incrustação do licor misto (MFI – *Modified Fouling Index*, do inglês) é um ensaio de filtração muito utilizado para avaliar o potencial incrustante do licor misto de biorreatores a membrana.

A realização do ensaio foi feita em uma unidade de filtração de bancada, empregando membrana de acetato celulose com diâmetro de poro de 0,45 µm. O sistema foi operado em fluxo perpendicular e pressurizado a partir de um cilindro de ar sintético. Na Figura 10 é apresentado o aparato experimental utilizado.

Figura 10 – Representação do aparato experimental utilizado para realização do ensaio de MFI.



Fonte: Costa (2018).

Uma amostra de 250 mL de licor misto foi filtrada, durante 20 minutos, à pressão constante de 0,2 bar. O permeado obtido foi coletado em uma proveta posicionada sobre uma balança analítica, abaixo da unidade de filtração. O peso do permeado acumulado a cada 30 segundos foi anotado e em seguida convertido para volume, permitindo, dessa forma, o cálculo do fluxo de filtração durante o ensaio. Os resultados referentes ao tempo de filtração/volume de permeado (t/V) foram plotados graficamente em relação ao volume acumulado (V), sendo o coeficiente angular da reta obtido referente ao valor do MFI ($s.mL^{-1}$) (SCHIPPERS; VERDOUW, 1980).

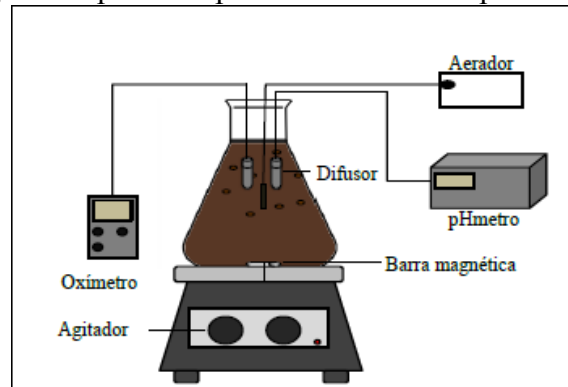
3.2.7.5 *Respirometria*

Ensaio de respirometria têm por finalidade avaliar a atividade da biomassa, após a adição de um substrato, por meio do monitoramento do consumo de oxigênio. A taxa de consumo de oxigênio (TCO) ao longo do tempo permite avaliar como a biomassa responde ao substrato.

No presente estudo, a TCO foi avaliada sob três condições diferentes, baseando-se na metodologia descrita por Ochoa et al. (2002), a fim de obter: Respiração endógena ($TCO_{Endógena}$), Respiração exógena autotrófica ($TCO_{Autotrófica}$) e Respiração exógena heterotrófica ($TCO_{Heterotrófica}$). A $TCO_{Endógena}$ corresponde à energia necessária para manter as funções celulares, sem adição de substrato. A $TCO_{Autotrófica}$ corresponde ao consumo de OD pelas bactérias autotróficas, após adição de substrato específico, sendo avaliada na presente pesquisa de acordo com as fases da nitrificação: consumo de OD para oxidação da amônia (TCO_{NH_4}) e consumo de OD para oxidação do nitrito (TCO_{NO_2}). Já a $TCO_{Heterotrófica}$ refere-se ao consumo de OD pelas bactérias heterotróficas, após a adição de fonte de carbono.

A realização do ensaio foi feita em uma unidade de bancada, composta por um *erlenmeyer* de vidro (respirômetro), posicionado sobre um agitador magnético e equipado com um aerador e com sondas de pH, oxigênio dissolvido e temperatura. Na Figura 11 é apresentada a representação do aparato experimental utilizado.

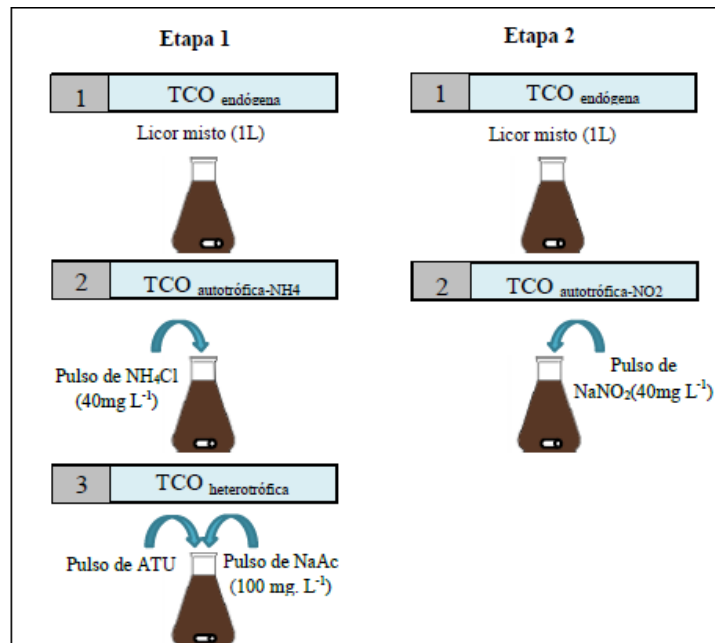
Figura 11 – Representação do aparato experimental utilizado para o ensaio de respirometria.



Fonte: Costa (2018).

O ensaio teve início após acondicionamento da amostra, com temperatura controlada em 20 °C e pH ajustado em 8,2 por meio da adição de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) a 1 mol.L⁻¹, sendo realizado em duas etapas: a primeira referente à determinação da TCO_{Heterotrófica} e TCO_{NH₄}, e a segunda referente à determinação da TCO_{NO₂}. Na Figura 12 está presente a sequência metodológica para cada etapa.

Figura 12 – Representação esquemática da sequência metodológica para a determinação das TCOs.



Fonte: Costa (2018).

A primeira etapa teve início com o acionamento da agitação (130 rpm) e da aeração da amostra. No momento em que a massa líquida ficou saturada (concentração de OD estável), a aeração foi desligada e o declínio da concentração de oxigênio monitorado, até alcançar a

concentração de 1 mg.L^{-1} . A velocidade do decaimento da concentração do oxigênio ao longo do tempo representa a $\text{TCO}_{\text{Endógena}}$.

Em seguida, a aeração foi acionada novamente e um pulso de NH_4Cl (40 mg.L^{-1}) foi adicionado. Então a aeração foi desligada e o decaimento de oxigênio monitorado, representando o consumo pelas bactérias autotróficas para a oxidação da amônia (TCO_{NH_4}).

Posteriormente, a amostra foi aerada novamente até saturação, para determinação da $\text{TCO}_{\text{Heterotrófica}}$. Neste caso, um pulso de N-aliltioureia (ATU) (30 mg.L^{-1}) foi adicionado a fim de inibir a atividade nitrificante, juntamente com um pulso de acetato de sódio (NaAc) (100 mg.L^{-1}) como substrato para as bactérias heterotróficas. O decaimento do consumo de OD, após interrupção da aeração representa a $\text{TCO}_{\text{Heterotrófica}}$.

A segunda etapa seguiu o mesmo procedimento da primeira etapa. Inicialmente foi determinada a $\text{TCO}_{\text{Endógena}}$, seguida da determinação da TCO_{NO_2} , por meio da adição de um pulso de NaNO_2 (40 mg.L^{-1}). Neste caso, o decaimento de OD, após interrupção da aeração, corresponde ao consumo por bactérias autotróficas para a oxidação de nitrito (TCO_{NO_2}).

Os valores de OD (mg.L^{-1}), coletados a cada 5 segundos, foram plotados graficamente em função do tempo (min), e o coeficiente angular da reta obtido fornece o valor da TCO.

3.3 RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

Para atender ao terceiro objetivo proposto, empregou-se o processo de lixiviação ácida para a recuperação do alumínio, utilizando diferentes amostras de lodo (*in natura* e seco) e diferentes agentes ácidos (ácido sulfúrico, drenagem ácida de mineração (DAM) e água de rio impactada por DAM (AIDAM)). O método mais eficiente na recuperação de alumínio foi otimizado por meio de um planejamento composto central para determinação das condições ideais do processo, com relação ao pH e velocidade de agitação.

3.3.1 Lodo

O lodo utilizado nos ensaios de recuperação de alumínio por lixiviação ácida foi proveniente dos eletrobiorreatores em escala de bancada (Item 3.2.1) inoculados com licor misto proveniente de um tanque de aeração (ETE Insular – Florianópolis-SC), e operados sob as melhores condições de densidade de corrente, tempo de exposição e pH (10 A.m^{-2} , 6'ON/30'OFF e pH 8), determinadas no Item 3.2.4. O lodo foi coletado ao final do processo de

eletrocoagulação (após 48 horas) para a realização dos ensaios de recuperação de alumínio, sendo inicialmente caracterizado quanto os parâmetros pH, NO_3^- , PO_4^{3-} e SST. Uma parte do lodo foi previamente seca em estufa a 105 °C por 24h, sendo posteriormente macerada com o auxílio de almofariz e pistilo, até as partículas apresentarem caráter visual homogêneo. As amostras de lodo seca foram utilizadas para a análise do conteúdo de alumínio, e também para a realização dos ensaios de recuperação de alumínio. Na Tabela 8 é apresentada a caracterização do lodo.

Tabela 8 – Caracterização físico-química do lodo de processo de eletrocoagulação utilizado nos ensaios de recuperação de alumínio.

Parâmetro	Unidade	Valor
Al_{total}	mg.g^{-1}	30,10
NO_3^-	mg.L^{-1}	146,35
PO_4^{3-}	mg.L^{-1}	80,25
pH	-	6,69
SST	mg.L^{-1}	5870,00

3.3.2 Drenagem ácida mineral (DAM) e água de rio impactada por DAM (AIDAM)

As amostras de DAM e AIDAM para realização dos ensaios de recuperação de alumínio foram obtidas de dois locais diferentes da Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá (Região Hidrográfica 10: “Extremo Sul Catarinense”), situada dentro da região Carbonífera Catarinense no Sul do Estado de Santa Catarina. As amostras de DAM foram coletadas em uma boca de mina de carvão desativada, localizada no município de Urussanga (28°29'19,7”S/49°22'58,1”W). As amostras de AIDAM foram coletadas no Rio Sangão, localizado no bairro São Roque, no município de Forquilha (28°45'38,7”S/49°25'58,1”W).

A boca de mina corresponde a um manancial subterrâneo, impactado pela grande quantidade de pirita exposta, decorrente de antigas atividades de extração de carvão mineral a céu aberto (Figura 13). O Rio Sangão é um curso hídrico superficial, impactado com efluentes ácidos da mineração, dentre outros efluentes industriais e urbanos (Figura 14) (GÓMEZ, 2014).

Figura 13 – Boca de mina de carvão desativada: ponto de coleta da DAM.



Fonte: O autor.

Figura 14 – Rio Sangão: ponto de coleta da AIDAM.



Fonte: O autor.

As amostras foram coletadas em frascos de polipropileno com capacidade de 5 L (não estéreis), transportadas e mantidas a temperatura constante de 4 °C, sendo caracterizadas no mesmo dia da coleta em termos de Al^{3+} , Fe_{total} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} e pH. Em seguida, foram armazenadas de acordo com a norma NBR 10007 (ABNT, 2004). Na Tabela 9 está presente a caracterização das amostras de DAM e AIDAM.

Tabela 9 – Caracterização físico-química das amostras de DAM e AIDAM utilizadas nos ensaios de recuperação de alumínio.

Parâmetro	Unidade	DAM	AIDAM	DAM	AIDAM
		Coleta 1 ^a		Coleta 2 ^b	
Al^{3+}	mg.L ⁻¹	3,70	9,14	8,88	6,42
Fe_{total}	mg.L ⁻¹	61,00	7,30	73,50	17,50
Mn^{2+}	mg.L ⁻¹	4,40	1,20	5,20	1,60
SO_4^{2-}	mg.L ⁻¹	680,00	220,00	680,00	280,00
pH	-	4,50	2,63	4,71	3,65

^a Usado para os ensaios com lodo *in natura*

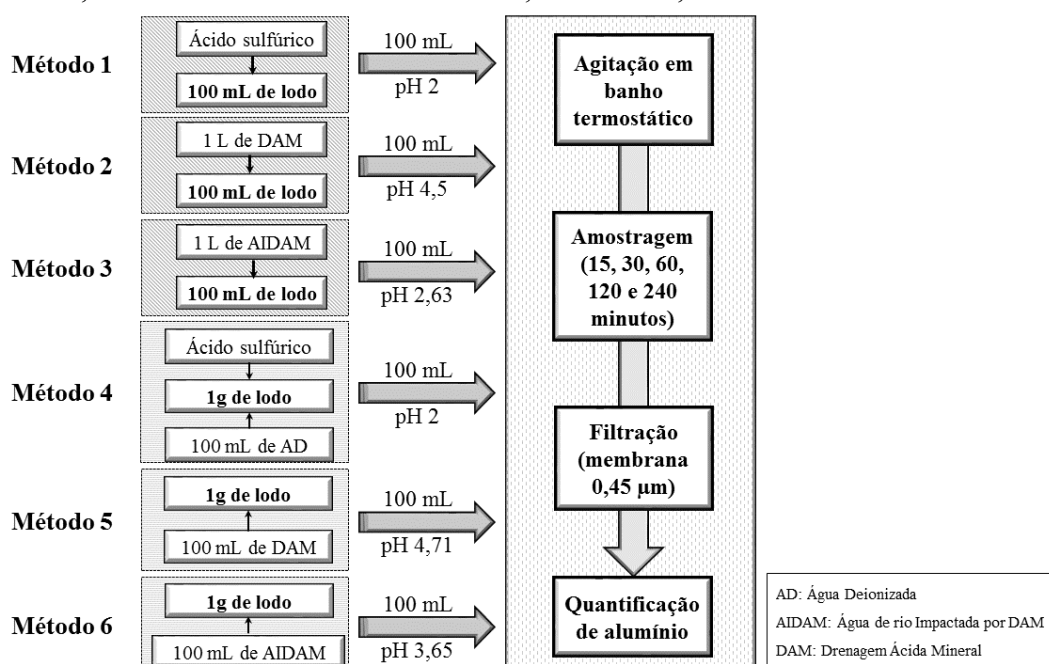
^b Usado para os ensaios com lodo seco

3.3.3 Determinação do método de lixiviação ácida mais eficiente para a recuperação de alumínio

Seis métodos de lixiviação ácida, utilizando diferentes agentes ácidos e diferentes amostras de lodos foram testados, a fim de avaliar a sua influência na recuperação de alumínio, e assim determinar o método mais eficiente.

Os ensaios de recuperação de alumínio por lixiviação ácida foram realizados em escala de bancada de acordo com os estudos de Cheng et al. (2012) e Nair; Ahammed (2017). Amostras de lodo *in natura* (100 mL) e seco (1 g) foram colocadas em *erlenmeyers* e acidificadas pela adição de solução de ácido sulfúrico a 4 mol.L⁻¹ até atingir pH 2, ou pela adição de DAM ou AIDAM, mantendo o pH natural dessas soluções – ver Tabela 9. Os *erlenmeyers* foram então colocados em um banho termostático (Dubnoff NT232) a 25 °C e agitação constante de 100 rpm. Em intervalos predeterminados (15, 30, 60, 120 e 240 minutos) as amostras foram coletadas para medir a quantidade de Al³⁺ na solução. Essas análises foram realizadas em duplicata. A avaliação da concentração de alumínio ao longo do tempo permitiu determinar o tempo necessário para o processo de lixiviação ácida. Na Figura 15 está presente o esquema metodológico utilizado para cada método de recuperação de alumínio testado.

Figura 15 – Esquema metodológico para os diferentes métodos de recuperação de alumínio (Métodos 1, 2 e 3: ensaios com lodo *in natura*; Métodos 4, 5 e 6: ensaios com lodo seco).



Fonte: O autor.

A recuperação de alumínio foi calculada usando a Equação 11.

$$Al_{\%} = \frac{Al_{f(sol)} - Al_{0(sol)}}{Al_{lodo}} \times 100\% \quad (11)$$

Onde $Al_{\%}$ é a porcentagem de recuperação de Al^{3+} , $Al_{f(sol)}$ é a quantidade final de Al^{3+} na solução de lixiviação, $Al_{0(sol)}$ é a quantidade inicial de Al^{3+} na solução de lixiviação e Al_{lodo} é a quantidade de Al no lodo a ser recuperado.

3.3.4 Determinação das melhores condições do método mais eficiente para recuperação de alumínio por meio de um planejamento fatorial

O método mais eficiente para recuperação de alumínio (Método 1 – lodo *in natura* + ácido sulfúrico), determinado no item anterior (3.3.3), foi otimizado por meio de um planejamento composto central 2^2 com ponto central em triplicata. Este tipo de planejamento caracteriza-se pela adição de pontos axiais na superfície resposta, os quais são calculados por meio da Equação 12, onde α é a distância axial do ponto central e k é o número de fatores avaliados ($k = 2$).

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (12)$$

Os fatores avaliados foram pH e velocidade de agitação. A combinação dos fatores nos cinco níveis avaliados (mínimo, máximo, ponto central e pontos axiais) deu origem a 11 ensaios. Na Tabela 10 são apresentados os fatores e níveis avaliados, e na Tabela 11 é apresentada a matriz do delineamento experimental determinada pelo *software Statistica*® 7.

Tabela 10 – Fatores e níveis do planejamento fatorial para determinação das melhores condições do método mais eficiente para recuperação de alumínio.

Fatores	Níveis				
	(-1,414)	(-1)	(0)	(+1)	(+1,414)
pH	1,29	1,50	2,00	2,50	2,71
Velocidade de agitação (rpm)	29,29	50,00	100,00	150,00	170,71

Tabela 11 – Matriz do delineamento experimental para determinação das melhores condições do método mais eficiente para recuperação de alumínio.

Ensaio	pH	rpm
1	1,50	50,00
2	1,50	150,00
3	2,50	50,00
4	2,50	150,00
5	1,29	100,00
6	2,71	100,00
7	2,00	29,29
8	2,00	170,71
9	2,00	100,00
10	2,00	100,00
11	2,00	100,00

Os ensaios de recuperação de alumínio foram realizados em um banho termostático a uma temperatura de 25 °C por 15 minutos (tempo determinado como ideal para recuperação de alumínio pelo Método 1 – item 3.3.3). Amostras de lodo *in natura* (100 mL) tiveram seu pH ajustado por meio de soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 4 mol.L⁻¹, e então deu-se início ao processo de lixiviação ácida para recuperação de alumínio sob velocidade de agitação específica. Ao final dos ensaios, a solução foi analisada quanto a concentração de Al³⁺, e calculou-se a porcentagem de alumínio recuperado por meio da Equação 11.

Os resultados da variável resposta (% de alumínio recuperado) foram analisados no *software Statistica*® 7 (*Statsoft, Inc.*), por meio de análise de variância (ANOVA), diagramas de Pareto e gráficos de superfície de resposta.

3.4 AVALIAÇÃO DO LODO LIVRE DE ALUMÍNIO QUANTO A SUA ADEQUABILIDADE E SEGURANÇA PARA USO NA AGRICULTURA

Para atender ao quarto objetivo proposto, o lodo de processo de eletrocoagulação após a recuperação do alumínio, foi analisado a fim de avaliar sua segurança e adequabilidade para uso na agricultura. Para fins de comparação, todas as análises foram feitas para o lodo de processo de eletrocoagulação antes da recuperação de alumínio.

3.4.1 Caracterização físico-química do lodo

As propriedades físico-químicas do lodo foram analisadas quantos aos parâmetros pH, PO_4^{3-} , NO_3^- , umidade e sólidos suspensos totais, de acordo com os métodos descritos na Tabela 18.

3.4.2 Identificação e quantificação de bactérias patogênicas

A identificação e quantificação de bactérias patogênicas foi feita no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, a partir do método *Colilert* (IDEXX Quanti-Tray/2000), o qual detecta simultaneamente coliformes totais (CT) e *Escherichia coli* (*E. coli*). O método baseia-se na tecnologia do substrato definido, sendo o orto-nitrofenil- β -Dgalactopiranosídeo (ONPG) o substrato utilizado para detecção dos coliformes totais, e o 4-metilumbeliferil- β -D-glucoronídeo (MUG) o substrato utilizado para identificação da *E. coli*. O meio *Colilert* contém esses substratos, então a enzima dos coliformes metaboliza o ONPG, liberando coloração amarela, enquanto a enzima da *E. coli* metaboliza o MUG, criando fluorescência, o que permite a identificação das bactérias. As amostras de lodo receberam o meio *Colilert* nas cartelas correspondentes, as quais foram seladas e incubadas a 35 °C em estufa bacteriológica por 24 horas. Após esse tempo, as cavidades positivas (com coloração) foram quantificadas, sendo as cavidades amarelas representativas dos coliformes totais e as cavidades azuis/fluorescentes (indicadas por lâmpada ultravioleta) representativas da *E. coli*.

3.4.3 Identificação e quantificação de ovos de helmintos

A identificação e quantificação de ovos de helmintos foram feitas no LIMA, com base no método de Bailenger modificado (AYRES; MARA, 1996). Este método é baseado na adição de sulfato de zinco (33%, densidade relativa 1,18) no sedimento para flutuação dos ovos, e sua posterior contagem em câmara McMaster. A sequência metodológica para separação dos ovos do sedimento e sua contagem é descrita no Manual de Laboratório de Técnicas Parasitológicas e Bacteriológicas para Análise de Águas Residuais para Uso na Agricultura (AYRES; MARA, 1996) em 14 passos.

3.4.4 Identificação e quantificação de *Salmonella*

A identificação e quantificação de *Salmonella* sp. foi feita no Laboratório de Recuperação de Recursos de Sistemas de Saneamento (RReSSa), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, de acordo com os Regulamentos Ambientais e Tecnologia da USEPA para controle de patógenos e atração de vetores em lodo de esgoto. O método de identificação de *Salmonella* consiste no enriquecimento do meio com caldo de selenito, e está descrito com detalhes nos apêndices F e G do Regulamento (EPA, 2003).

3.4.5 Avaliação da toxicidade do lodo

A toxicidade do lodo foi avaliada por meio de testes de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* (alface). Os testes foram realizados com base no estudo de Bortolotto et al. (2017), por meio da utilização de placas de vidro tipo Petri (90 mm) forradas com papel filtro, onde foram dispostas 10 sementes espaçadas igualmente entre si. As placas foram embebidas com 2 mL de amostra, vedadas e colocadas no escuro a 22 °C por 5 (cinco) dias. Três amostras de lodo foram avaliadas para fins de comparação: lodo do processo de eletrocoagulação, lodo do processo de eletrocoagulação após recuperação do alumínio, e lodo do processo de eletrocoagulação após recuperação do alumínio e neutralização do pH. A neutralização do pH foi feita por meio da lavagem do lodo com água destilada (15 L), até que o pH do lodo atingisse o mesmo pH da água destilada ($\text{pH } 6,55 \pm 0,13$). Após esse processo, o lodo foi sedimentado e o sobrenadante retirado. As três amostras de lodo foram avaliadas em diferentes concentrações (0%, 25%, 50%, 75% e 100%), onde 0% corresponde a uma amostra sem lodo (100% de água mineral), nomeada de controle. Cada concentração foi avaliada em triplicata. Na Tabela 12 é detalhado o volume de lodo e de água mineral utilizados para cada concentração avaliada.

Tabela 12 – Concentrações de lodo avaliadas nos testes de fitotoxicidade.

Concentração (%)	Volume de lodo (mL)	Volume de água mineral (mL)
0	0	2
25	0,5	1,5
50	1	1
75	1,5	0,5
100	2	0

Ao final dos 5 dias de incubação, as sementes germinadas foram contadas e o crescimento das suas raízes medido com a utilização de um paquímetro. A germinação relativa das sementes (GRS) e o crescimento relativo da raiz (CRR) foram calculados em relação ao grupo controle (0%), utilizando as Equações 7 e 8 (Item 2.2.3).

Os dados de GRS e CCR foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para avaliar se houve diferença estatística entre o grupo controle e as diferentes concentrações testadas para cada amostra analisada. Quando um efeito significativo ($p \leq 0,05$) foi encontrado em um nível de confiança de 95%, um teste de Tukey de comparação de médias foi realizado. Essas análises foram realizadas com o software R (v3.6.3, 2020).

3.5 RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DO ALUMÍNIO PRESENTE NO LODO DE ELETROBIORREATORES A MEMBRANA TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO

Esta seção tem como objetivo verificar a viabilidade do processo de lixiviação ácida na recuperação de alumínio contido no lodo de eletrobiorreatores a membrana e avaliar o potencial de reutilização do alumínio recuperado como agente coagulante no tratamento primário de esgoto sanitário, e como matéria-prima na produção de alúmens de potássio, visando atender ao quinto objetivo proposto.

3.5.1 Lodo

As amostras de lodo foram obtidas de um EBRM em escala piloto operado em regime de batelada sequencial para tratar esgoto sanitário sintético. O tempo de cada ciclo era de 3 horas, distribuído na seguinte configuração: alimentação (2,5 min); anóxico/anaeróbio (42,5 min); aeração (70 min) e aeração/filtração (65 min). A corrente elétrica foi aplicada apenas durante a fase de aeração/filtração, sob uma densidade de corrente elétrica de 10 A.m^{-2} em modo de operação intermitente (6'ON/30'OFF), totalizando um tempo de aplicação de corrente elétrica de 1,2 h por dia. Na Tabela 13 está presente a composição utilizada para simular esgoto real, e na Tabela 14 é apresentada a caracterização do esgoto, em termos de DQO, N-Total e P-Total. O conteúdo de alumínio presente no lodo do EBRM, utilizado nos ensaios de recuperação por lixiviação ácida, foi de $49,30 \text{ mg.g}^{-1}$ lodo.

Tabela 13 – Composição do esgoto sanitário sintético utilizado para alimentação do EBRM (SOUZA et al., 2020).

Composto	Fórmula química	Concentração (mg.L⁻¹)
Acetato de sódio	CH ₃ COONa	600,00
Fosfato de potássio dihidrogênio	KH ₂ PO ₄	230,00
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	200,00
Sulfato de magnésio heptahidratado	MgSO ₄ ·7H ₂ O	10,00
Cloreto de cálcio dihidratado	CaCl ₂ ·2H ₂ O	7,30
Sulfato de cobre (II) pentahidratado	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,20
Sulfato de zinco heptahidratado	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2,20
Hexahidrato de cloreto de cobalto (II)	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,50
Sulfato ferroso monohidratado	FeSO ₄ ·H ₂ O	5,00
Sulfato de manganês (II) monohidratado	MnSO ₄ ·H ₂ O	2,15

Tabela 14 – Caracterização físico-química do esgoto sintético utilizado para alimentar o EBRM.

Parâmetro	Unidade	Valor
DQO	mg.L ⁻¹	496,00
N-Total	mg.L ⁻¹	45,33
P-Total	mg.L ⁻¹	5,07

3.5.2 Ensaios de recuperação de alumínio

Os ensaios de recuperação de alumínio por lixiviação ácida foram realizados em escala de bancada sob as condições determinadas no item 3.3.4. Amostras de lodo *in natura* (100 mL) foram acidificadas pela adição de solução de ácido sulfúrico a 4 mol.L⁻¹ até atingir pH 1,2, e em seguida foram agitadas por 15 minutos a uma temperatura de 25 °C e agitação constante de 100 rpm em um banho termostático (Dubnoff NT232). Ao final, o sobrenadante foi removido e caracterizado quanto a concentração de Al³⁺ recuperado. Analisou-se também a concentração de Fe_{total}, SO₄²⁻, DQO, PO₄³⁻, N-Total, turbidez, cor verdadeira e aparente, e pH, a fim de avaliar a composição da solução.

3.5.3 Reutilização do alumínio recuperado

Comprovada a viabilidade de recuperação do alumínio contido no lodo de EBRMs, o Al³⁺ recuperado foi testado quanto a duas possibilidades de reutilização: como agente coagulante em ensaios de tratamento convencional de esgoto sanitário e como matéria-prima na produção de alúmens de potássio.

3.5.3.1 Ensaios de tratamento primário convencional de esgoto sanitário

Ensaios de coagulação-floculação para tratamento primário de esgoto sanitário foram realizados de acordo com os estudos de Chakraborty; Balusani; Smith et al. (2020), usando um *Jar Test* (JT-203). Amostras (1 L) de esgoto sanitário municipal foram misturadas com o agente coagulante (Al^{3+} recuperado) sob uma taxa de agitação de 100 rpm por 1 minuto para simular a coagulação, e em seguida simulou-se a floculação sob uma taxa de agitação de 30 rpm por 20 minutos. Após 30 minutos de sedimentação, o sobrenadante de cada amostra foi coletado para análise.

3.5.3.1.1 Esgoto sanitário municipal

O esgoto sanitário municipal utilizado nos ensaios de tratamento primário convencional foi coletado de uma rede de esgotos pertencente a Companhia Catarinense de Águas e Esgotos (CASAN), da cidade de Florianópolis-SC. O ponto de captação estava localizado no Laboratório de Experimentação de Tecnologias Avançadas (LETA), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. Após a coleta, o esgoto foi analisado quanto aos parâmetros cor aparente e verdadeira, turbidez, DQO, N-Total, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Al^{3+} , Fe_{total} e pH. Na Tabela 15 é apresentada a caracterização do esgoto sanitário municipal.

Tabela 15 – Caracterização físico-química do esgoto sanitário utilizado nos ensaios de tratamento convencional com alumínio recuperado de EBRM como agente coagulante.

Parametro	Unidade	Valor
pH	-	4,89
Cor aparente	mg.LPt ⁻¹	810,00
Cor verdadeira	mg.LPt ⁻¹	61,50
Turbidez	UNT	81,65
DQO	mg.L ⁻¹	69,00
N-Total	mg.L ⁻¹	64,00
PO_4^{3-}	mg.L ⁻¹	10,83
SO_4^{2-}	mg.L ⁻¹	32,00
Al^{3+}	mg.L ⁻¹	0,14
Fe_{total}	mg.L ⁻¹	0,13

3.5.3.1.2 Determinação das melhores condições do processo de coagulação-floculação por meio de um planejamento fatorial

O processo de coagulação-floculação para tratamento primário de esgoto sanitário foi otimizado por meio de um planejamento composto central 2^2 com ponto central em triplicata, a fim de determinar a dose de coagulante (em termos de concentração de Al^{3+} na solução) e o pH inicial de coagulação ideais ao tratamento de esgoto. Assim, os fatores avaliados foram dose de coagulante e pH em cinco níveis avaliados (mínimo (-1), máximo (+), ponto central (0) e pontos axiais (+1,414 e -1,414)). Os pontos axiais foram calculados de acordo com a Equação 12. Na Tabela 16 são apresentados os fatores e níveis avaliados, e na Tabela 17 é apresentada a matriz do delineamento experimental determinada pelo *software Statistica*® 7.

Tabela 16 – Fatores e níveis do planejamento fatorial para determinação das melhores condições do processo de coagulação-floculação.

Fatores	Níveis				
	(-1,414)	(-1)	(0)	(+1)	(+1,414)
Dose de coagulante ($mg.L^{-1}$)	5,50	20	55	90	104,50
pH	5,59	6	7	8	8,41

Tabela 17 – Matriz do delineamento experimental para determinação das melhores condições do processo de coagulação-floculação.

Ensaio	Dose de coagulante ($mg.L^{-1}$)	pH
1	20	6
2	20	8
3	90	6
4	90	8
5	5,50	7
6	104,50	7
7	55	5,59
8	55	8,41
9	55	7
10	55	7
11	55	7

A combinação dos fatores nos 5 níveis avaliados deu origem a 11 ensaios de coagulação-floculação. Para testar as diferentes doses de coagulante (5,50 a 105,50 $mg.L^{-1}$), foi utilizado diferentes volumes de solução de Al^{3+} recuperada (236 $mg.L^{-1}$), os quais foram misturados com esgoto sanitário até atingir 1 L. As amostras (solução coagulante + esgoto

sanitário) tiveram seu pH inicial ajustado por meio de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) a 1 mol.L^{-1} para os valores dispostos na Tabela 17, e então deu-se início ao processo de coagulação, conforme descrito no Item 3.5.3.1. Ao final dos ensaios, a solução foi analisada quanto a turbidez.

Os resultados da variável resposta (% de remoção de turbidez) foram analisados no *software Statistica® 7 (Statsoft, Inc.)*, por meio de análise de variância (ANOVA), diagramas de Pareto e gráficos de superfície de resposta.

3.5.3.1.3 Performance do coagulante recuperado no tratamento de esgoto sanitário municipal

O desempenho do coagulante recuperado no tratamento primário de esgoto sanitário foi comparado ao de um coagulante virgem (sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18) \text{H}_2\text{O}$, marca Dinâmica). Os ensaios de coagulação-floculação (item 3.5.3.1) foram realizados nas mesmas condições de dose de coagulante (em termos de concentração de Al^{3+}) e pH (75,84 mg.L^{-1} e pH 7,27, determinados no item 3.5.3.1.2) para ambos os coagulantes. Ao final dos testes, foram avaliadas as remoções de Fe_{total} , turbidez, cor verdadeira e aparente, DQO, PO_4^{3-} e N-Total para avaliação da eficiência de cada tratamento. Os testes foram realizados em triplicata, e os resultados submetidos à análise de variância (ANOVA) por meio do software R (v3.6.3, 2020) para avaliar a diferença estatística entre os tratamentos, a um nível de confiança de 95%. Um valor de $p \leq 0,05$ indica diferença estatística entre os tratamentos.

3.5.3.2 Produção de alúmens de potássio

A produção de alúmens de potássio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) usando o Al^{3+} recuperado foi realizada em escala de bancada de acordo com a reação descrita na Equação 6. Para tanto, 170 mL da solução contendo Al^{3+} recuperado teve seu pH ajustado para 3,76 por meio da adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1 mol.L^{-1} , e foi posteriormente misturada a quente com uma solução contendo sulfato de potássio (0,3694 g) dissolvido em água destilada (4 mL), após ambas as soluções terem sido aquecidas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma chapa aquecedora. A mistura foi filtrada através de uma membrana de acetato de celulose com diâmetro de poro de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ para eliminar as impurezas e, em seguida, foi deixada em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) para evaporação e cristalização dos alúmens. Como nenhum alúmen foi formado após 7 dias, um

crystal de alumínio comercial (0,2785 g) foi adicionado à solução para servir como ponto de nucleação e promover a cristalização. Após formados, os cristais foram lavados com 30 mL de álcool etílico e filtrados a vácuo. Por fim, os cristais de alumínio secos foram pesados em uma balança analítica.

3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

Os parâmetros citados ao longo das etapas da metodologia foram realizados de acordo com os métodos descritos na Tabela 18. As análises de PO_4^{3-} no lodo foram feitas por cromatografia, já as análises de PO_4^{3-} no esgoto sanitário foram feitas pelo método colorimétrico. Para as análises de PO_4^{3-} (método colorimétrico), Al^{3+} , cor verdadeira, DQO, NH_4^+ , N-Total, Fe_{total} , Mn^{2+} e SO_4^{2-} , as amostras foram previamente filtradas à vácuo em membrana de acetato de celulose com diâmetro de poro de 0,45 μm . Para análise de NO_3^- e PO_4^{3-} por cromatografia, as amostras foram acidificadas com ácido sulfúrico até pH entre 2 e 3, seguidas de filtração a vácuo em membrana de acetato de celulose com diâmetro de poro de 0,22 μm . Para a análise de alumínio no lodo, a amostra foi previamente seca em estufa seguida de digestão com ácido clorídrico por refluxo (item 3.2.7.1).

Tabela 18 – Métodos de análise dos parâmetros avaliados ao longo das etapas da pesquisa.

Parâmetro	Método de Análise
Alumínio no lodo (mgAl.gLodo ⁻¹)	Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) em espectrômetro de absorção atômica PinAAcle 900T
Alumínio (mg.L ⁻¹)	Método colorimétrico utilizando Kit Hach e leitura em espectrofotômetro Hach DR5000
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	Método amperométrico utilizando condutivímetro portátil (Hanna HI-991300)
Cor aparente (mg.LPt ⁻¹)	Método espectrofotométrico de platina-cobalto em espectrofotômetro Hach DR5000
Cor verdadeira (mg.LPt ⁻¹)	Método espectrofotométrico de platina-cobalto em espectrofotômetro Hach DR5000
Demanda química de oxigênio (mg.L ⁻¹)	Método colorimétrico utilizando Kit Hach e leitura em espectrofotômetro Hach DR5000
Densidade de corrente ¹ (A.m ⁻²)	Multímetro digital (Power DT-830B)
Ferro total (mg.L ⁻¹)	Método colorimétrico utilizando Kit Hach e leitura em espectrofotômetro Hach DR5000
Fósforo total (mg.L ⁻¹)	Método colorimétrico utilizando Kit Hach e leitura em espectrofotômetro Hach DR5000
Manganês (mg.L ⁻¹)	Método colorimétrico utilizando Kit Hach e leitura em espectrofotômetro Hach DR5000
Nitrato (mg.L ⁻¹)	Cromatografia líquida de íons em cromatógrafo líquido de íons DIONEX 5000
Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹)	Método colorimétrico utilizando Kit Hach e leitura em espectrofotômetro Hach DR5000
Nitrogênio total (mg.L ⁻¹)	Método colorimétrico utilizando Kit Hach e leitura em espectrofotômetro Hach DR5000
Ortofosfato (mg.L ⁻¹)	Cromatografia líquida de íons em cromatógrafo líquido de íons DIONEX 5000
Ortofosfato (mg.L ⁻¹)	Método colorimétrico do ácido molibdovanadofósforico e leitura em espectrofotômetro Hach DR5000
Oxigênio dissolvido (mg.L ⁻¹)	Método polarográfico utilizando oxímetro portátil e leitura com sonda (YSI-55)
pH	Método potenciométrico e leitura em pHmetro Thermo Scientific Orion
Sólidos Suspensos Totais (mg.L ⁻¹)	Método gravimétrico utilizando forno mufla QUIMIS
Sulfato (mg.L ⁻¹)	Método colorimétrico utilizando Kit Hach e leitura em espectrofotômetro Hach DR5000
Temperatura (°C)	Leitura digital em condutivímetro portátil (Hanna HI-991300)
Turbidez (UNT)	Método nefelométrico em turbidímetro Hach 2100P
Umidade (g.Kg ⁻¹)	Método gravimétrico utilizando forno mufla QUIMIS

¹A densidade de corrente aplicada é calculada dividindo-se a corrente medida no multímetro em Ampères (A) pela área efetiva do ânodo em m²

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção foi dividida e apresentada em forma de publicações científicas: No item 4.1 são apresentados os resultados da etapa 1 da pesquisa, os quais deram origem a um capítulo de livro já publicado. No item 4.2 são apresentados os resultados da etapa 2 da pesquisa, os quais deram origem a um artigo já publicado. No item 4.3 são apresentados os resultados referentes as etapas 3 e 4 da pesquisa, os quais deram origem a um artigo que será publicado. E por fim, no item 4.4 são apresentados os resultados da etapa 5 da pesquisa, os quais deram origem a um artigo que será publicado.

4.1 PHOSPHORUS REMOVAL FROM MUNICIPAL WASTEWATER BY ELECTROCOAGULATION ASSOCIATED WITH BIOLOGICAL TREATMENT

Este item é referente aos resultados da Etapa 1 da pesquisa, e originaram um capítulo do livro *Water, Energy and Food Nexus in the Context of Strategies for Climate Change Mitigation*, Climate Change Management, publicado pela Editora Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-57235-8_1

Abstract

The phosphorus present in wastewater is a global concern, given the environmental problems that its excessive presence in aquatic environments can cause, such as deterioration of water quality, eutrophication and loss of aquatic life. Thereby, its removal becomes highly desirable. Thus, the main purpose of this study was to evaluate the efficiency of the electrocoagulation process in the removal of the phosphorus present in municipal wastewater. This study was developed on a bench scale, using an electrocoagulation reactor associated with a biological treatment, equipped with an aluminum anode and a stainless-steel cathode. In parallel, a bioreactor with no electric current was operated (control), for comparison purposes. The results showed that the phosphorus removal in the electrocoagulation reactor was 100% after 7 hours. The phosphorous decay over time shows a probable first-order kinetics. In the control reactor, the removal was 40.75% after the same operation time. The electric current application did not impair the biological process, providing an increase in NH_4^+ and COD removal. Thus, the electrocoagulation is evidenced to be an efficient technology in the removal of phosphorus from

municipal wastewater, with its application being possible in association with biological processes.

Keywords

Aluminum ion, Dissolved orthophosphate, Phosphorus decay kinetics, Wastewater treatment.

4.1.1 Introduction

Phosphorus is usually found in wastewater as orthophosphate (the soluble form), polyphosphate and organic phosphate (IRDEMEZ et al., 2006). The release of these effluents into watercourses can generate serious problems of pollution, specially eutrophication, due to the excessive assimilation of orthophosphate by algae, bacteria and plants (CORRELL, 1998).

Biological processes are widely used in the municipal wastewater treatment. However, they have some disadvantages in phosphorous removal, such as a long period of treatment and low phosphorus removal (KIM et al., 2010). The removal via cellular synthesis represents about 10 to 20% of the overall process efficiency (METCALF; EDDY, 2014). Meanwhile, the Enhanced Biological Phosphorus Removal, known as EBPR, is difficult due to inherent process limitations: it requires intermittence between anaerobic and aerobic environments (NGUYEN et al., 2016). In anaerobic conditions, phosphate accumulating organisms (PAOs) release intracellular phosphate, and under aerobic conditions, they absorb a greater amount of phosphorus than the required for their metabolism, resulting in a low phosphorus effluent and a polyphosphate-rich sludge (OEHMEN et al., 2007). Although this biological process is reasonable, the requirement of different environments, and the maintenance of some parameters, such as temperature close to 20 °C, low nitrate content in the anaerobic stage and minimum ratio of soluble BOD:P of 15:1, can make the operation difficult (KIM et al., 2010; ZHENG et al., 2014).

Therefore, it is necessary to search for other technologies viewing the phosphorus removal. The electrocoagulation process has been used as an alternative, presenting advantages to conventional treatments, such as easiness of operation and reduced sludge production (OMWENE et al., 2018). The electrochemical reactions that occur at the anode and cathode, using an aluminum anode, are described in Equations 13 and 14, and the reaction between the ions released by the electrodes is described in Equation 15 (MISSAOUI et al., 2013). The

Equations 16 and 17 describe the reactions involved in the phosphorus removal by electrocoagulation (WEI et al., 2012).

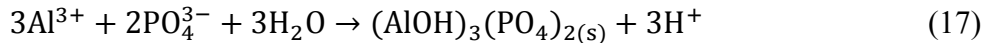
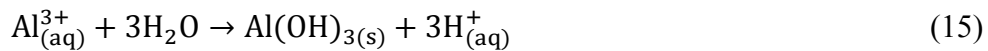
At the anode:



At the cathode:



In solution:



In the electrocoagulation process, the coagulant ions are released by the anode, usually Al^{3+} , and they may react with the soluble phosphate (PO_4^{3-}), giving rise to an insoluble species (AlPO_4), that is easily sedimented (Equation 16) (ATTOUR et al., 2014). Moreover, the $\text{Al}(\text{OH})_3$ formed during the process (Equation 15), due to the reaction between the metal ions (Al^{3+}) and the hydroxyl ions (OH^-) produced by the cathode (Equation 14), react with PO_4^{3-} , which precipitates into $(\text{AlOH})_3(\text{PO}_4)_2$ (Equation 17) (WEI et al., 2012). In addition, the high surface area of $\text{Al}(\text{OH})_3$ contributes to the adsorption of soluble phosphorus species (BANI-MELHEM; SMITH, 2012).

A significant advantage of the electrocoagulation is that it does not depend on the control of several parameters, such as temperature, organic matter, absence of nitrate, that in real scale are difficult to control. Besides that, it can be associated with the biological process in a single reactor, not requiring an additional unit for phosphorus removal (ALSHAWABKEH

et al., 2004). However, it is necessary to apply low intensity currents and intermittent exposure modes in order to avoid damage to the biomass (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2011).

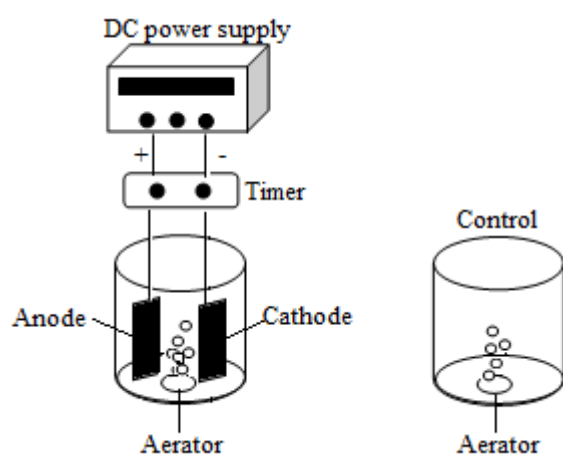
In this sense, the present study aimed to evaluate the PO_4^{3-} removal from municipal wastewater by electrocoagulation associated with biological treatment. This removal over time was evaluated, in order to determine the required time for an efficient removal, as well as to perform the kinetic study.

4.1.2 Materials and methods

4.1.2.1 Experimental unit

In this study, two reactors in bench scale of 1 L capacity each with an air diffuser installed at each base were used, in order to maintain aerobic conditions and ensure adequate mixing in the reactors. One reactor, named electrobioreactor, was equipped with a pair of electrodes of dimensions 5.65 x 13.9 cm, spaced apart by 5.0 cm. The anode was made of flat aluminum plates with 46.335 cm^2 of useful area; the cathode consisted of a thin stainless-steel screen. This reactor was connected to a digital power supply (PS-A305D), to control the applied current density, with a voltage varying from 0 to 30 V and a current from 0 to 5 A; and a timer for setting the exposure mode. The second reactor, named control, was operated in parallel without electric current application, for comparison purposes. Figure 16 shows the representation of the experimental unit used in the study.

Figure 16 – Representation of the electrocoagulation unit used in this study for phosphorus removal.



4.1.2.2 Mixed liquor

The mixed liquor was collected from an aeration tank of an activated sludge system of a municipal wastewater treatment station, located in Florianópolis, Brazil. The samples were sedimented to remove the supernatant in order to maintain the suspended solids contents at about 5000 mg.L⁻¹ and standardized for the initial phosphate concentration to approximately 5 mg.L⁻¹, by adding potassium dihydrogen phosphate (KH₂PO₄).

4.1.2.3 Experimental procedure

Both reactors were inoculated with 800 mL of mixed liquor each, starting the process under complete mixture, and constant aeration and temperature (8.63 mg.L⁻¹ DO and 17.4 °C, respectively). The electrobioreactor was operated under a current density of 10 A.m⁻² and an exposure mode of 6'ON/18'OFF (BATTISTELLI et al., 2018). At specified time intervals (1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7 hours), a 10 mL aliquot was taken from both reactors and filtered under vacuum through a cellulose acetate membrane (0.45 µm of pore diameter) for PO₄³⁻ analysis. After 7 hours, the filtrate was also analyzed for the concentrations of NH₄⁺ and COD, in order to evaluate whether the electric current application impaired the biological treatment process, and for the soluble Al³⁺ concentration in order to evaluate the release of aluminum after the electrocoagulation process. These analysis were made according to the *Standard Methods of Water and Wastewater* (APHA, 2012), and are summarized in Table 19.

Table 19 – Analytical methods for characterization of wastewater before and after treatments.

Parameter	Method	Equipment
PO ₄ ³⁻	Molybdovanadate acid ^a	Spectrophotometer Hach 5000
NH ₄ ⁺	Salicylate method ^a	
COD	Reactor digestion method ^a	
Al ³⁺	Aluminon ^a	
TSS	Gravimetric ^a	Benchtop oven
pH	Potentiometric	pH meter Thermo Fisher
DO	Polarographic sensor	Oximeter YSI-55
Conductivity	Amperometric	Probe Hanna HI-991300

^aAdapted from Apha (2012).

4.1.2.4 Kinetic study

In the case of a mixed liquor being treated in a batch reactor, at constant temperature and volume, presenting a decay on PO_4^{3-} concentration, these experimental data can be interpreted: a rate equation is achieved if a reasonably linear fit is obtained (LEVENSPIEL, 1999). This way, in the integral method of analysis, a particular form of rate equation (Equation 18) is estimated and, after an appropriate integration and mathematical manipulation (Equation 19), should yield a straight line.

$$\frac{dC}{dt} = k_n C^n \quad (18)$$

$$\frac{1}{C^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + (n-1)k_n t, \text{ for } n \neq 1 \quad (19)$$

Where C is the concentration at time t , C_0 is the initial concentration, k_n is the kinetic constant, n is the reaction order. The order of the reaction refers to the empirically found rate expression, being possible to have a fractional value (LEVENSPIEL, 1999). Table 20 describes the equation of each model tested.

Table 20 – Equations of n^{th} -order kinetic models.

n	Linear Regression
0	$C = C_0 - kt$
0.5	$\sqrt{C} = \sqrt{C_0} - 0.5kt$
1	$\ln C = \ln C_0 - kt$
1.5	$\frac{1}{\sqrt{C}} = \frac{1}{\sqrt{C_0}} + 0.5kt$
2	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$

4.1.3 Results and discussion

Table 21 shows the characterization of the standardized mixed liquor used in the present study.

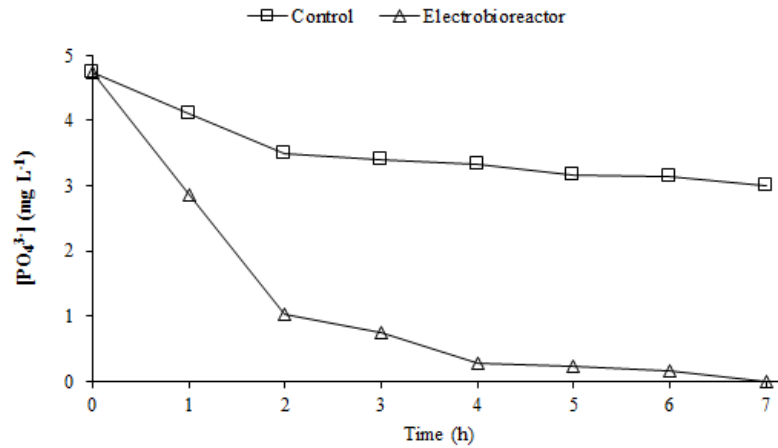
Table 21 – Physical-chemical characterization of standardized mixed liquor.

Parameters	Unit	Initial Values
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	4.73
NH ₄ ⁺	mg.L ⁻¹	15.00
COD	mg.L ⁻¹	97.00
Al ³⁺	mg.L ⁻¹	0.003
pH	-	6.08
DO	mg.L ⁻¹	8.63
Conductivity	μS.cm ⁻¹	1202.00
Temperature	°C	17.40
TSS	g.L ⁻¹	5.42

The initial concentration of phosphorus and TSS was standardized in order to maintain the same conditions in the control and in the electrobioreactor. pH and conductivity were not adjusted because the values were desirable for the electrocoagulation process. The DO was measured in order to maintain adequate conditions for the aerobic process in the control. The temperature was kept constant during the process to perform the kinetic study of the phosphorus removal. Al³⁺ concentration was measured in order to evaluate the release of soluble aluminum after the electrocoagulation process, and NH₄⁺ and COD were measured in order to analyze whether the electric current application improved or impaired the biological process of treatment.

Figure 17 demonstrates the behavior of the PO₄³⁻ removal over time in comparison between the electrobioreactor and the control. In the control reactor, no favorable environments to the EBPR process (no intermittence between anaerobic and aerobic phases), led to only 40.75% removal, being probably attained via cellular synthesis (assimilatory metabolism). Meanwhile, the application of the electric current in the reactor, under intermittent exposure mode, provided an excellent PO₄³⁻ removal efficiency, with removal of 100% after 7 hours of electrocoagulation.

Figure 17 – Phosphorus removal over time, without electric current application (control) and with electric current application (current density = 10 A.m⁻² and exposure mode = 6'ON/18'OFF).



This high efficiency is due to the interaction of the Al³⁺ released by the anode with the soluble PO₄³⁻ present in the effluent, which generates insoluble species (Equation 16) (MOLLAH et al., 2004). In addition, the adsorption of soluble PO₄³⁻ by the metal hydroxides formed during the electrocoagulation process must be also taken into account (BANI-MELHEM; SMITH, 2012). The increase of soluble Al³⁺ concentration from 0.003 to 0.43 mg.L⁻¹ (Table 22), being an increase of over 143 times, validates the satisfactory result of PO₄³⁻ removal.

The high Al³⁺ concentration is due to the initial pH of the process (pH 6.08). At an appropriate pH, the anode releases metal species in solution, as well as these species form hydroxides (ELABBAS et al., 2016). At acidic pH, the aluminum is mostly in the form of Al³⁺ and Al(OH)₃ (BASSALA et al., 2017), the formation of Al(OH)₃ occurring specifically in the pH range of 6 to 8, and playing the role of a coagulant, providing an efficient removal of phosphorus. After 7 hours of electrocoagulation, the pH dropped to 5.69 due to the electrochemically produced protons at the anode (BASSALA et al., 2017).

Table 22 – Al³⁺, NH₄⁺ and COD after 7 hours with (electrobioreactor) and without (control) electric current application (current density = 10 A.m⁻² and exposure mode = 6'ON/18'OFF).

	NH ₄ ⁺ concentration (mg.L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ removal (%)	COD concentration (mg.L ⁻¹)	COD removal (%)	Al concentration (mg.L ⁻¹)
Control	14.10	6.00	89.00	9.20	0.003
Electrobioreactor	10.70	28.67	69.00	28.87	0.43

After 7 hours of electrocoagulation, the electric current application improved the biological process. The control presented removal of 6% of NH_4^+ and 9.2% of COD, while the electrobioreactor provided 28.67% and 28.87% for NH_4^+ and COD, respectively (Table 22). This increase may be due to the electrostimulation process. The electric current application stimulates the metabolism and activity of microorganisms (WEI et al., 2011) from the transmembrane potential that occurs with the current application, which allows the transport of nutrients through the bacteria cytoplasmic membrane and increase its permeability (ZHANG, B. et al., 2014).

4.1.3.1 Kinetic study for phosphorous removal

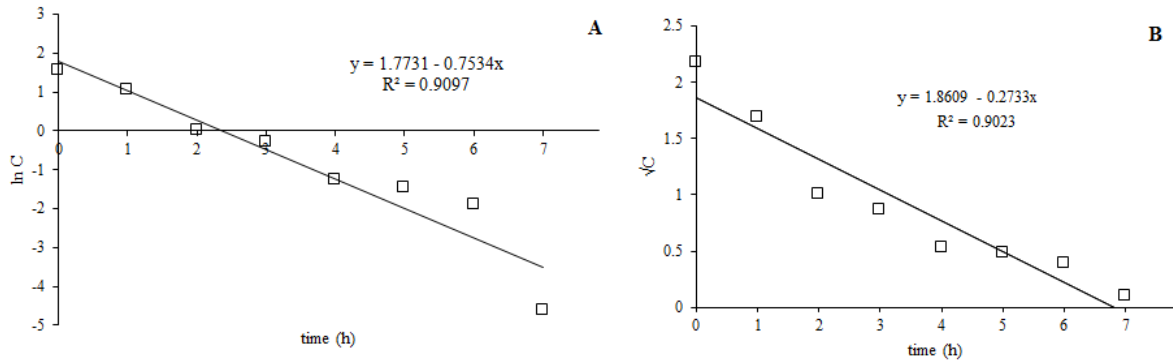
Relating to the PO_4^{3-} concentration decay over the treatment time in the standardized mixed liquor, the kinetics tested and each one of their linear fits are shown in Table 23.

Table 23 – PO_4^{3-} decay kinetics in the standardized mixed liquor treated in the electrobioreactor operated under the studied conditions.

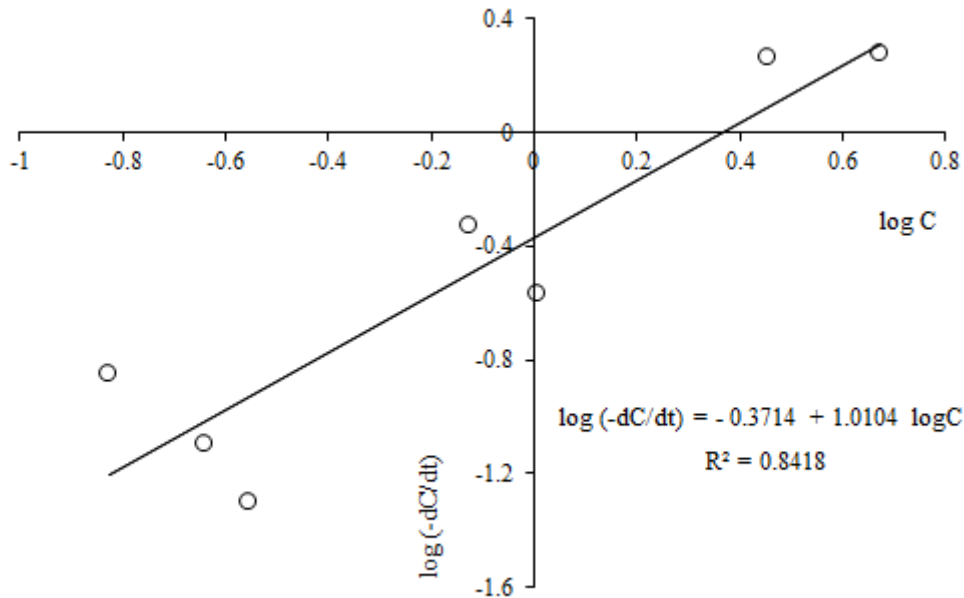
Order (n)	R ²	Linear regression	k	k unit
0	0.7367	$C = 3.31 - 0.5879t$	0.5879	$\text{mg.L}^{-1}\text{h}^{-1}$
0.5	0.9023	$\sqrt{C} = 1.8609 - 0.2733t$	0.5466	$\text{mg}^{0.5}.\text{L}^{-0.5}\text{h}^{-1}$
1	0.9097	$\ln C = 1.7731 - 0.7534t$	0.7534	h^{-1}
1.5	0.5651	$\frac{1}{\sqrt{C}} = -0.8953 + 0.9613t$	1.9226	$\text{L}^{0.5}.\text{mg}^{-0.5}\text{h}^{-1}$
2	0.3927	$\frac{1}{C} = -16.252 + 8.8386t$	8.8386	$\text{L}.\text{mg}^{-1}\text{h}^{-1}$

The first-order kinetics ($n = 1$) presented the highest coefficient of determination ($R^2 = 0.9097$), followed by the kinetics of order $n = 0.5$ ($R^2 = 0.9023$). Visually, it can be observed that the first-order graph (Figure 18 (a)) matches with most of the experimental data, much more than half-order kinetics graph (Figure 18 (b)). Levenspiel (1999) suggested that integral analysis should be attempted first (because of its higher accuracy), and, if not successfully, the differential method can be tried, being useful in more complicated situations. Thus, due to the proximity of R^2 values, only as a tiebreaker criterion, it was checked the differential method that is ruled by Equation 20:

Figure 18 – Test for the integral method rate equation for (a) first-order and (b) half-order.



$$\log\left(-\frac{dC}{dt}\right) = \log K + n \log C \quad (20)$$

Figure 19 – Graph for rate n^{th} -order determination by the differential method.

As can be seen in Figure 19, the differential method plot provided $n = 1.0104$ ($R^2 = 0.8418$), meaning that we have the minimum of background to consider adequate that the PO_4^{3-} decay over time in the electrocoagulation reactor probably follows first-order kinetics. Further studies in order to determine more precisely the kinetic parameters are being carried out.

4.1.4 Conclusion

This study demonstrated the potential of the electrocoagulation in the removal of phosphorus present in municipal wastewater, being possible to obtain a 100% removal after 7 hours of treatment with 10 A.m⁻² electric current density and 6'ON/18'OFF exposure mode. The kinetic studies suggested that, under the tested conditions, the PO₄³⁻ decay over time probably follows first-order kinetics.

The presence of Al³⁺ ions in the electrobioreactor increased after 7 hours, providing efficient removal of phosphorus. In the control reactor, the absence of Al³⁺ and of favorable conditions for the development of EBPR, exhibited a much lower phosphorus removal (40.75%), and this removal refers only to the assimilatory metabolism. In addition, the application of an adequate current density and exposure time stimulated the activity of microorganisms, providing NH₄⁺ and COD increased removal.

The electrocoagulation showed to be an effective technology for the phosphorus removal that can be applied in association with the biological process, thus providing a superior quality to the treated municipal wastewater.

In order to verify the influence of different current densities, modes of exposure and pH, a 2³ factorial design is being carried out regarding the phosphorus removal by electrocoagulation.

4.2 DETERMINATION OF THE OPTIMAL ELECTROCOAGULATION OPERATIONAL CONDITIONS FOR POLLUTANT REMOVAL AND FILTERABILITY IMPROVEMENT DURING THE TREATMENT OF MUNICIPAL WASTEWATER

Este item é referente aos resultados da Etapa 2 da pesquisa, e originaram um artigo publicado na revista *Journal of Water Process Engineering*.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101295>

Abstract

This study aims to determine optimal electrocoagulation (EC) operational conditions for removal of nutrients and organic matter and improving the mixed liquor filterability during municipal wastewater treatment in a Submerged Membrane Electro-Bioreactor (SMEBR).

First, the optimal electric-current exposure time for the removal of PO_4^{3-} , NH_4^+ , and chemical oxygen demand (COD) was determined. Then, different EC conditions were tested by varying the current density, mode of exposure, and pH, using a factorial design. Finally, the impact of the optimal conditions on biomass activity was evaluated. The observed optimal operational conditions were a current density of 10 A.m^{-2} with an exposure mode of 6'ON/30'OFF at pH 8. Using these optimal conditions, electrocoagulation achieved high removal efficiencies of 99.51%, 98.56%, and 99.04% for PO_4^{3-} , NH_4^+ , and COD, respectively, after 48 hours of treatment. An increase in the size of the flocs, under these optimal conditions, improved filterability to 98.76%, which reduces membrane fouling in an SMEBR. In addition, the optimized conditions increased the autotrophic and heterotrophic oxygen uptake rate, demonstrating that EC can be applied in an SMEBR without reducing the biomass activity.

Keywords

Electrocoagulation; Nutrient removal; Mixed liquor filterability; Biomass activity; Factorial design.

4.2.1 Introduction

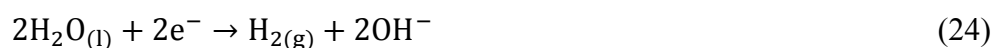
Municipal wastewater is generated in large volumes and contains high concentrations of pollutants such as solids, oils, dissolved gases, microorganisms, and organic matter. The removal of these pollutants from wastewater is difficult due to their varied characteristics, which makes wastewater a potential source of environmental pollution. Therefore, the effective treatment of wastewater before discharge is important to protect water bodies (NAWARKAR; SALKAR, 2019). Biological reactors combined with membranes (i.e., Membrane bioreactors - MBRs) are widely used in municipal wastewater treatment (KRZEMINSKI et al., 2017). However, MBRs have some limitations such as low phosphorus removal and membrane fouling which may cause deterioration in the effluent quality (OEHMEN et al., 2007; MENG et al., 2017). Electrocoagulation (EC) is an alternative treatment method that has achieved high phosphorus removal efficiencies and improvements in the filterability of the mixed liquor of wastewater. In addition, EC can be used in combination with other technologies, such as Submerged Membrane Electro-Bioreactor (SMEBR); however, it is important that the EC process is optimized to compliment membrane processes (ENSANO et al., 2016).

SMEBR simultaneously integrates biological process, membrane filtration and electrocoagulation in a single system (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2010). The technology is based on the application of direct current (DC) in perforated electrodes (anode and cathode), immersed around a membrane module. Thus, electrocoagulation and biodegradation occur along with the filtration process through a membrane, providing the wastewater treatment (BANI-MELHEM; ELEKTOROWICZ, 2011). In the EC process, the coagulant ions are produced in-situ by applying a potential to the anodes, which are typically made of aluminum or iron. This process causes the oxidation and dissolution of aluminum or iron in the liquid medium, which are hydrolyzed to polymeric hydroxides (MOLLAH et al., 2004). These hydroxides have a high surface area which contributes to the adsorption of organic compounds which leads to the trapping of colloidal particles and formation of complexes which are easily removed via sedimentation, flotation (ELAZZOUZI et al., 2017), or even membrane filtration, because of the improvement in the mixed liquor filterability. The electrochemical reactions that occur, with a metal M, at the anode and cathode are described in Equations 21 to 24 (MOLLAH et al., 2004):

At the anode:



At the cathode:



The coagulant ions generated by electrocoagulation (Al^{3+} , Fe^{3+}) facilitate phosphorus removal, due to the precipitation of phosphorus as Fe^{3+} or Al^{3+} phosphate and the adsorption of soluble phosphorus on the insoluble aluminum or iron hydroxides formed in the mixed liquor (KIM et al., 2010; BANI-MELHEM; SMITH, 2012). EC has shown a high chemical oxygen

demand (COD) removal efficiency due to the electrochemical oxidation of the anode which helps to transform complex molecules into more biodegradable substances that are easily assimilated by microorganisms (TORRES et al., 2003). In addition, the application of an electric field stimulates the metabolism and activity of microorganisms, through the electrostimulation process, improving the ammoniacal nitrogen removal efficiency (WEI et al., 2011).

However, the EC parameters must be optimized to ensure the efficiency of the process. The current density and exposure time are important because high current densities can cause the inhibition of the microorganisms due to strong electrical impulses, high concentrations of metal ions, or changes in pH. While short exposure times can decrease the pollutant removal efficiency, long exposure times do not provide additional removal and can lead to increased sludge generation (TAFTI et al., 2015). The pH also must be controlled to allow the formation of coagulant species because at pH values greater than 9 some insoluble aluminum compounds become $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, which is soluble in water, reducing coagulation capacity (DOLATI et al., 2017).

This study, therefore, aims to evaluate the influence of EC parameters on the removal of phosphorus, ammoniacal nitrogen, and COD, and the mixed liquor filterability, to establish the optimal EC operational conditions for use in an SMEBR for municipal wastewater treatment. Current density, exposure mode, and pH were evaluated using a 2^3 factorial design. The optimal conditions were evaluated for its impact on the biomass activity of the system.

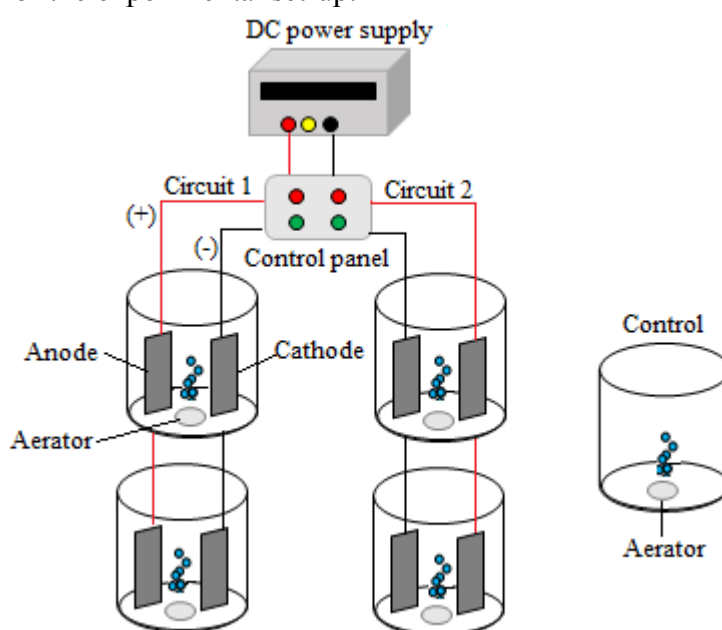
4.2.2 Materials and methods

4.2.2.1 Experimental unit

Five bench-scale reactors with a capacity of 1 L were used. An air diffuser was installed in the base of each reactor to maintain aerobic conditions and ensure adequate mixing. Four reactors were equipped with two rectangular electrodes (5.65 cm x 13.9 cm), separated by 5.0 cm (Figure 20). The anode was made of flat plates of pure aluminum metal with a useful surface area of 46.335 cm^2 ; the cathode consisted of a thin stainless-steel screen. The electrodes were connected to an adjustable source of DC digital power with a variable voltage and current of 0–30 V and 0–5 A, respectively, to control the applied current density, and a control panel

with timers was installed to regulate the exposure mode. The system consisted of two circuits, allowing the simultaneous operation of two distinct conditions in duplicate. One reactor was operated in parallel without an electric current as a control (Figure 20).

Figure 20 – Diagram of the experimental set-up.



4.2.2.2 Mixed liquor

The mixed liquor was collected from the aeration tank of a municipal wastewater treatment plant in Florianópolis, Brazil. The suspended solids contents of the samples were amended to about 5000 mg.L^{-1} by sedimentation and removal of the supernatant, a similar value to that in an MBR (JUDD; JUDD, 2011). In addition, the initial ammoniacal nitrogen and phosphate concentrations in all samples were standardized to approximately 15 mg.L^{-1} and 5 mg.L^{-1} , by adding ammonium chloride (NH_4Cl) and potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4), respectively. The characteristics of the standardized mixed liquor are listed in Table 24.

Table 24 – Physico-chemical characterization of the standardized mixed liquor.

Parameters	Unit	Values
COD*	mg.L ⁻¹	74.00
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	4.90
NH ₄ ⁺	mg.L ⁻¹	14.50
pH	-	6.00
DO	mg.L ⁻¹	8.64
Conductivity	μS.cm ⁻¹	1210.00
Temperature	°C	17.50
Al ³⁺	mg.L ⁻¹	0.003
TSS	mg.L ⁻¹	5420.00
MFI	s.mL ⁻¹	7.48
EPSs	mg.gSSV ⁻¹	86.16
SMPs	mg.gSSV ⁻¹	40.47
Floc size	μm	46.44

DO dissolved oxygen, TSS total suspended solids, MFI modified fouling index, EPSs extracellular polymeric substances, SMPs soluble microbial products

*Soluble chemical oxygen demand

4.2.2.3 Determination of the electric current exposure time

To optimize the exposure time for the removal of PO₄³⁻, NH₄⁺, and soluble COD two reactors were each inoculated with 800 mL of mixed liquor and the EC process was started at room temperature under constant aeration and mixing. One reactor was operated with a current density of 10 A.m⁻² and exposure mode of 6'ON/18'OFF (BATTISTELLI et al., 2018) (which means that the current application was on for 6 minutes on, followed by 18 minutes off during operating time), and the other (control) without electric current application. At specified time intervals, a 10 mL aliquot was taken from each reactor and vacuum filtered through a 0.45 μm cellulose acetate membrane (Sartorius Company, BR) for PO₄³⁻, NH₄⁺, and COD analysis. EC was conducted for 48 hours until almost complete removal of PO₄³⁻, NH₄⁺, and COD was achieved in the reactor with the electric current.

4.2.2.4 Determination of the optimal electrocoagulation conditions

Five reactors, using the experimental set-up shown in Figure 20, were each inoculated with 800 mL of mixed liquor. The EC process was run for the exposure time determined above. The influence of three different value of three main parameters on the treatment was investigated, these were: the current density (10, 15, and 20 A.m⁻²), the initial pH (6, 7 and 8)

and the mode of exposure, that is, the time (minutes) that the electric current was turned on/off (6'ON/18'OFF; 6'ON/24'OFF, and 6'ON/30'OFF). The pH was adjusted using 1 mol.L⁻¹ solutions of sulfuric acid (H₂SO₄) and sodium hydroxide (NaOH). During operation, pH, dissolved oxygen (DO), conductivity, and current density were monitored three times a day. At the end, Al³⁺, PO₄³⁻, NH₄⁺, soluble COD, SMPs, EPSs, MFI and size of the flocs were determined.

A 2³ factorial design with center points in triplicate was used. Factorial design is a technique widely used to determine the best treatment conditions when the process has two or more factors (independent variables), because this allows the examination of a combination of all variables at all levels, with the smallest number of runs possible. The technique measures the effect of the factors on selected responses (dependent variables) (CALADO; MONTGOMERY, 2003). The triplicate central point experiments improve the quadratic estimation and give information about the experimental central region (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2017).

Eleven experiments were performed according to the proposed factorial design, with the central point in triplicate. The combinations of the variables of each experiment were determined using Statistical software 8. The selected responses were the concentration of soluble aluminum, the percentage removal of PO₄³⁻, NH₄⁺, and soluble COD, the concentration of soluble microbial products (SMPs) and extracellular polymeric substances (EPSs), the percentage improvement in modified fouling index (MFI) and the increase in the size of the flocs. The results were analyzed using Statistical Software 8 (Statsoft, Inc.) to conduct an analysis of variance (ANOVA), Pareto diagrams and response surface (3D and 2D) graphs for each response. The mathematical models were evaluated using multiple linear regression analyses. The fit of the regression model was checked by the coefficient of determination (R²).

4.2.2.5 Impact of electrocoagulation on the biomass autotrophic and heterotrophic activity

The autotrophic and heterotrophic activity of the biomass was monitored using respirometric tests. These were performed on mixed liquor from EC conducted using the optimal conditions determined by factorial design. The respirometric tests were performed as described by Iversen et al. (IVERSEN et al., 2009). Two Erlenmeyer flasks, each containing 1 L of mixed liquor were kept under constant agitation (130 rpm) and aeration (8.64 mgO₂.L⁻¹).

The endogenous oxygen uptake rate (OUR) was evaluated in both respirometers, after an aeration interruption. Ammonium chloride was added to one respirometer to obtain the autotrophic OUR for ammonium oxidation, followed by the addition of Allylthiourea (ATU) and sodium acetate, to inhibit nitrification and to obtain the heterotrophic OUR, respectively. In the other respirometer, sodium nitrite was added to obtain the autotrophic OUR for nitrite oxidation. The OURs were calculated from a DO slope; DO was recorded every 5 s using a YSI ProODO. These OUR values were normalized by the mixed liquor volatile suspended solids (MLVSS) content, to determine the values of specific oxygen uptake rate (SOUR).

4.2.2.6 Analytical methods

The concentrations of PO_4^{3-} , NH_4^+ , COD, and Al^{3+} were measured by spectrophotometry (Hach DR5000). The PO_4^{3-} concentration was determined using the molybdovanophosphoric acid method (APHA, 2005). COD, NH_4^+ , and Al^{3+} were measured according to the manufacturer's instructions using the Hach 8000, 10031, and 8012 methods, respectively.

TSS was determined by gravimetric method. pH was measured with the aid of a pH meter Thermo Fisher, and DO with an Oximeter YSI-55. Conductivity, as well as temperature, were measured with a Probe Hanna HI-991300.

SMPs were obtained by mixed liquor centrifugation at 10000 rpm for 10 minutes, followed by filtration of the supernatant through a 0.45- μm acetate filter. EPSs were extracted by resuspension of the sediment of the mixed liquor in 0.05% sodium chloride (NaCl) solution using the heating method at 60 °C for 30 min, followed by centrifugation and filtration, as performed for SMPs. SMPs and EPSs were measured by spectrophotometry as proteins and carbohydrates, according as described by Lowry et al. (LOWRY et al., 1951) and Dubois et al. (DUBOIS et al., 1956), respectively.

To determine the MFI, 250 mL of mixed liquor was filtered through a 0.45- μm acetate filter for 20 minutes at a constant pressure of 0.2 bar in a bench filtration unit. To calculate the filtration flow through the filter, the permeate was collected in an Erlenmeyer flask positioned on an analytical balance, and the mass of the permeate accumulated every 30 seconds was converted to a volume. The MFI ($\text{s}\cdot\text{mL}^{-1}$) is the linear angular coefficient obtained by plotting

the filtration time/permeate volume (t/V) data in relation to the volume accumulated (V) (SCHIPPERS; VERDOUW, 1980).

The mixed liquor particle size was evaluated through laser diffraction granulometry using a Mastersizer-Malvern-2010 analyzer. This method measures the angle of diffraction when a laser beam interacts with the sample.

4.2.3 Results and discussion

4.2.3.1 Determination of the electric current exposure time

Figure 21 shows the percentage removal of PO_4^{3-} , NH_4^+ , and COD over time, after the application of an electric current. A 10 A.m^{-2} current density and intermittent exposure mode of 6 min ON/18 min OFF resulted in a removal of 100%, 97.98%, and 100% of the PO_4^{3-} , NH_4^+ , and COD, respectively, after 48 hours.

Figure 21 – PO_4^{3-} , NH_4^+ , and COD removal over time, after application of an electric current (current density = 10 A.m^{-2} and exposure mode = 6'ON/18'OFF).

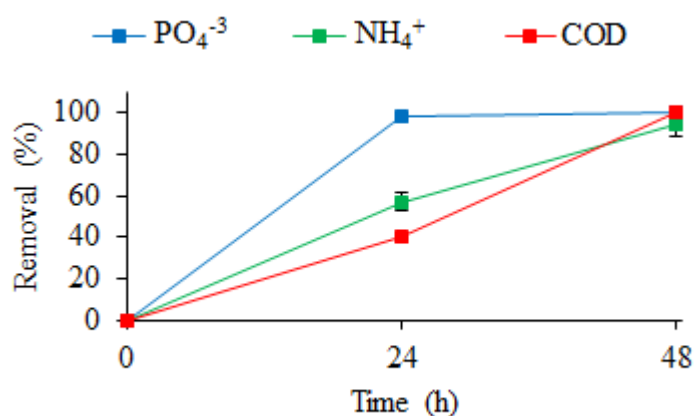
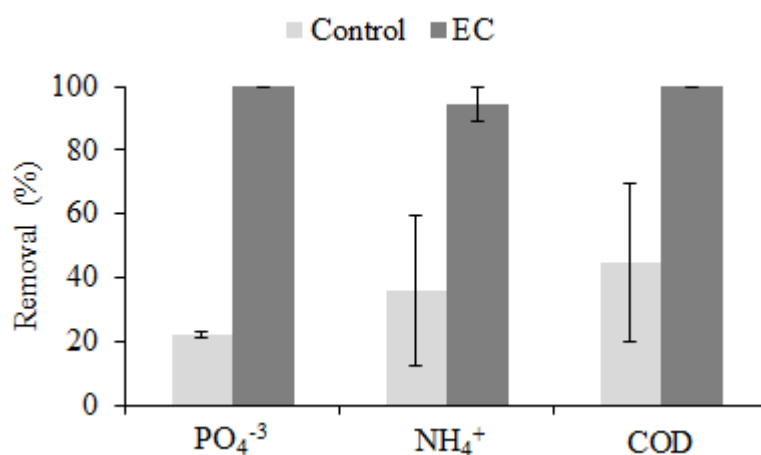
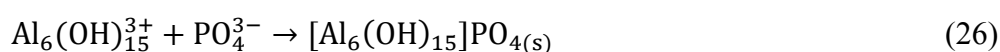


Figure 22 shows the PO_4^{3-} , NH_4^+ , and COD removal after 48 hours following application of an electric current, compared to the control. EC significantly increased the removal of PO_4^{3-} , NH_4^+ , and COD by 77.91%, 58.22%, and 55.42%, respectively, compared to the control.

Figure 22 – PO_4^{3-} , NH_4^+ , and COD removal after 48 hours with (EC) and without (control) application of an electric current.



The high efficiency of PO_4^{3-} removal is due to the interaction of the Al^{3+} released by the anode with the soluble PO_4^{3-} , generating insoluble species (Equation 25) (MOLLAH et al., 2004), that are easily removed by sedimentation or membrane filtration (ATTOUR et al., 2014). In addition, the adsorption of soluble PO_4^{3-} by the insoluble aluminum hydroxides, formed during the electrocoagulation process (Equation 26), also contribute to the removal of PO_4^{3-} (BANI-MELHEM; SMITH, 2012). The high density flocs are then separated by sedimentation, or by flotation through the action of gas bubbles generated at the cathode.



The high NH_4^+ removal is due to the electrostimulation process. This is where the electric current, within a limited range (ALSHAWABKEH et al., 2004), stimulates the metabolism and activity of microorganisms (WEI et al., 2011), specifically the enzymes responsible for the nitrification process — ammonia monooxygenase (AMO), hydroxylamine oxidoreductase (HAO) and nitrite oxidoreductase (NOR) (QIAN et al., 2017).

The high COD removal in relation to the control provided by EC is due to electrochemical oxidation. This process transforms complex molecules into substances with lower molecular weights, so they are more biodegradable and easily assimilated by organisms

(TORRES et al., 2003). In addition, the Al^{3+} ions released by the anode react with soluble organic matter, providing the floc formation, which also contributes to the removal of soluble COD.

Given the excellent EC performance after 48 hours, it was not considered necessary to continue the EC process for 70 hours as in a previous study (IBEID, SHARIF et al., 2013). Therefore, 48 hours was adopted as the optimum time for the factorial design experiment.

4.2.3.2 Determination of the optimal electrocoagulation conditions

A 2^3 factorial design and response surface graphs were used to determine the optimal EC conditions to remove pollutants from, and improve the filterability of, municipal wastewater.

4.2.3.2.1 Determination of the optimal electrocoagulation operational conditions for the removal of organic matter and nutrients

Table 25 shows the results of the PO_4^{3-} , NH_4^+ , COD, and Al^{3+} responses for each experiment. The initial concentration of these parameters was shown in Table 24. Electrical conductivities were also analyzed after each test, but it was not part of the statistical analysis.

Table 25 – Percentage of PO_4^{3-} , NH_4^+ , and COD removal, electrical conductivities, and aluminum concentration for each factorial design experiment.

Experiment	Exposure mode ('ON/'OFF)	Current density (A.m^{-2})	pH	Conductivity ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	Al^{3+} (mg.L^{-1})	Removal (%)		
						PO_4^{3-}	NH_4^+	COD
1	6/18	10	6	1351	0.052	100	96.82	83.56
2	6/18	20	6	1335	0.108	100	82.64	27.03
3	6/30	10	6	1332	0.075	100	97.48	79.91
4	6/30	20	6	1327	0.062	100	93.84	57.20
5	6/18	10	8	1241	0.065	99.76	98.42	100.00
6	6/18	20	8	1517	0.087	100	98.54	78.74
7	6/30	10	8	1234	0.057	99.51	98.56	99.04
8	6/30	20	8	1532	0.067	100	98.59	86.03
9	6/24	15	7	1299	0.126	100	100	59.83
10	6/24	15	7	1317	0.066	100	98.80	73.72
11	6/24	15	7	1348	0.032	100	98.20	82.38

Conductivity increased in all experiments performed with respect to the initial standardized mixed liquor. A possible reason for this is an increase in the ionic content of the media due to the degradation of the substrates (KH_2PO_4 and NH_4Cl) (ALSHAWABKEH et al., 2004). In addition, the bacteria may have started the endogenous process, due to not adding new substrates throughout the operation, which leads to the release of soluble compounds into the medium, and a consequent increase in conductivity. The increase in microbial activity, as seen in Figure 27, also leads to greater release of soluble compounds by bacteria, which also contributes to increasing the conductivity of the medium. However, these compounds can react with the aluminum released by the anode, which explains the lower conductivity values when compared to the control (between 1438 and 1742 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). High conductivities are an advantage to the system, since they provide a less energy consumption (MISSAOUI et al., 2013). When the conductivity of the medium is low, a supporting electrolyte, such as NaCl, can be added in order to contribute to its increase. The presence of chloride ions in the solution also decreases the electrode's passivation and increases the efficiency of the electrocoagulation (BENSADOK et al., 2008).

While the aluminum concentrations were higher than the initial value measured in the mixed liquor, they were low in all conditions tested, indicating that the parameters investigated did not substantially alter the Al^{3+} released into the liquid. In the pH range studied (pH 6 to 8), aluminum is mostly in the form of $\text{Al}(\text{OH})_3$, which has low solubility and therefore remains in the sludge as the precipitate aluminum phosphate (DOLATI et al., 2017).

The PO_4^{3-} removal was high for all conditions tested, showing the effectiveness of the EC process in the removal of this pollutant. PO_4^{3-} removal occurs through the interaction of soluble PO_4^{3-} with Al^{3+} , and the adsorption of soluble PO_4^{3-} by metal hydroxides.

The NH_4^+ removal was $> 93\%$ in most conditions tested, except for experiment 2 (82%). The higher current density and longer exposure time applied in experiment 2 may contribute to this lower removal rate because the microorganisms responsible for nitrification are sensitive to inhibition under these conditions (TAFTI et al., 2015). In addition, the pH of experiment 2 (pH 6) was not in the optimal range for nitrification (pH 7.5–8.5) (METCALF; EDDY, 2014).

The COD removal varied between experiments. Experiment 5 provided 100% removal, while in Experiment 2, the removal was only 27%. These variations are likely due to the process conditions. Under favorable current densities and pH values (pH = 8 and CD = 10

A.m⁻²), the bacteria responsible for the assimilation of organic matter achieved a very high COD removal. Under unfavorable conditions to the development of these organisms (pH = 6 and CD = 20 A.m⁻²), the low COD removal could also be due to the interaction of the Al³⁺, released by the anode, and the soluble organic matter.

To determine the optimal EC conditions, statistical analyses were performed. Figure 23 shows the effect of the factors tested, and the interactions between them, on the PO₄³⁻, NH₄⁺, and COD removal, as well as on the soluble aluminum concentration.

Figure 23 – Pareto diagrams of estimated effects of factors and their interactions on (a) PO₄³⁻ removal, (b) NH₄⁺ removal, (c) COD removal and (d) soluble aluminum concentration, at a 95% confidence level ($p \leq 0.05$).

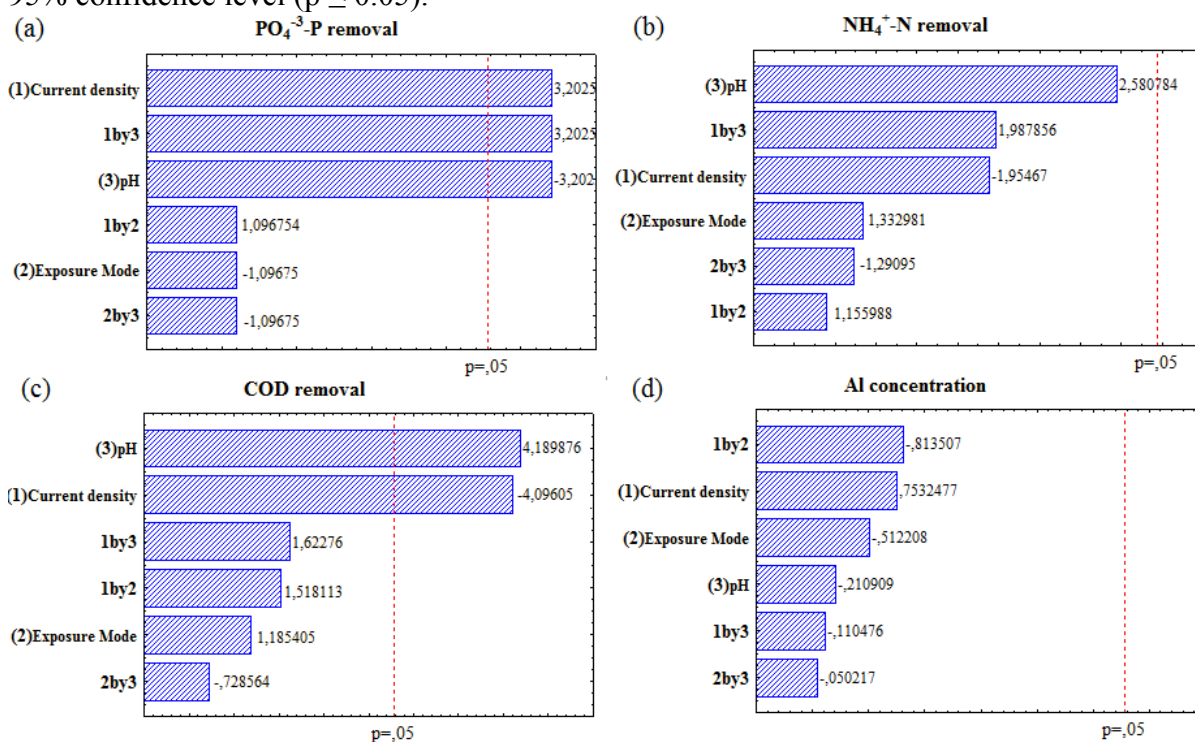


Figure 23 (b) and (d) show that the factors tested did not have a significant effect on NH₄⁺ removal and Al³⁺ concentration ($p > 0.05$). In contrast, Figure 23 (a) and (c) show that the current density and pH factors had a significant effect ($p < 0.05$) on PO₄³⁻ and COD removal; moreover, the interaction between both factors also affected PO₄³⁻ removal. Increasing the current density positively affected PO₄³⁻ removal and negatively affected the COD removal. The higher PO₄³⁻ removal was due to the higher aluminum concentration from the anode, and low COD removal, due to impairment of the bacterial activity by the high current density. Increasing the pH negatively impacted PO₄³⁻ removal. This is likely to be because of the

precipitation of aluminum as hydroxides. In contrast, increasing the pH increased the COD removal rate due to the acclimation of sewage degrading bacteria to neutral or slightly basic pH values (METCALF; EDDY, 2014). The current density and pH interaction had a positive effect on PO_4^{3-} removal. The exposure mode did not significantly affect any parameters, thus the choice of 6'ON/30'OFF mode is the most appropriate because the longer off time reduces energy consumption and depreciation of the electrodes. In addition, a lower aluminum concentration is expected in the sludge.

An analysis of variance (ANOVA) was performed using the PO_4^{3-} and COD removal variables (Table 26). The ANOVA results showed that the model presented for both PO_4^{3-} and COD removal was significant ($F_{\text{calculated}} > F_{\text{Tabulated}}$, for the factors that significantly affected the PO_4^{3-} and COD removal).

Table 26 – Analysis of variance for the PO_4^{3-} and COD removal variables in the 2^3 factorial design.

Phosphorus removal						
Factor	SS	df	MS	F_{Calc}	F_{Tab}^a	p
Current density (CD)	0.066612	1	0.066612	10.25615	6.16	0.032822
Exposure mode (EM)	0.007812	1	0.007812	1.20287	6.16	0.334343
pH	0.066612	1	0.066612	10.25615	6.16	0.032822
CD by EM	0.007812	1	0.007812	1.20287	6.16	0.334343
CD by pH	0.066612	1	0.066612	10.25615	6.16	0.032822
EM by pH	0.007812	1	0.007812	1.20287	6.16	0.334343
Error	0.025980	4	0.006495			
Total SS	0.249255	10				
COD removal						
Factor	SS	df	MS	F_{Calc}	F_{Tab}^a	p
Current density (CD)	1610.565	1	1610.565	16.77765	6.16	0.014901
Exposure mode (EM)	134.890	1	134.890	1.40519	6.16	0.301467
pH	1685.192	1	1685.192	17.55506	6.16	0.013808
CD by EM	221.236	1	221.236	2.30467	6.16	0.203597
CD by pH	252.788	1	252.788	2.63335	6.16	0.179961
EM by pH	50.955	1	50.955	0.53081	6.16	0.506632
Error	383.979	4	95.995			
Total SS	4339.603	10				

SS sum of squares, df degrees of freedom, MS mean square, F factor F, p probability

^aTabulated values for a 95% confidence level (BOX et al., 1978).

The 3D contour curve and 2D response surface graphs (Figure 24) were made by interrelating the current density and pH factors to the 6'ON/30'OFF exposure mode, to analyze the factors that significantly affected the PO_4^{3-} and COD removal, and determine the optimal

EC conditions for wastewater treatment. The residual distribution graph interrelates the % removal values of the responses established by the model versus the values observed experimentally, indicating the quality of fit of the experimental data to the model for predictive purposes (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2018).

Figure 24 – Response surface and residual distribution graphs for PO_4^{3-} and COD removal: (a) 3D contour curve for PO_4^{3-} removal, (b) 3D contour curve for COD removal, (c) 2D response surface for PO_4^{3-} removal, (d) 2D response surface for COD removal, (e) residual distribution for PO_4^{3-} removal and (f) residual distribution for COD removal.

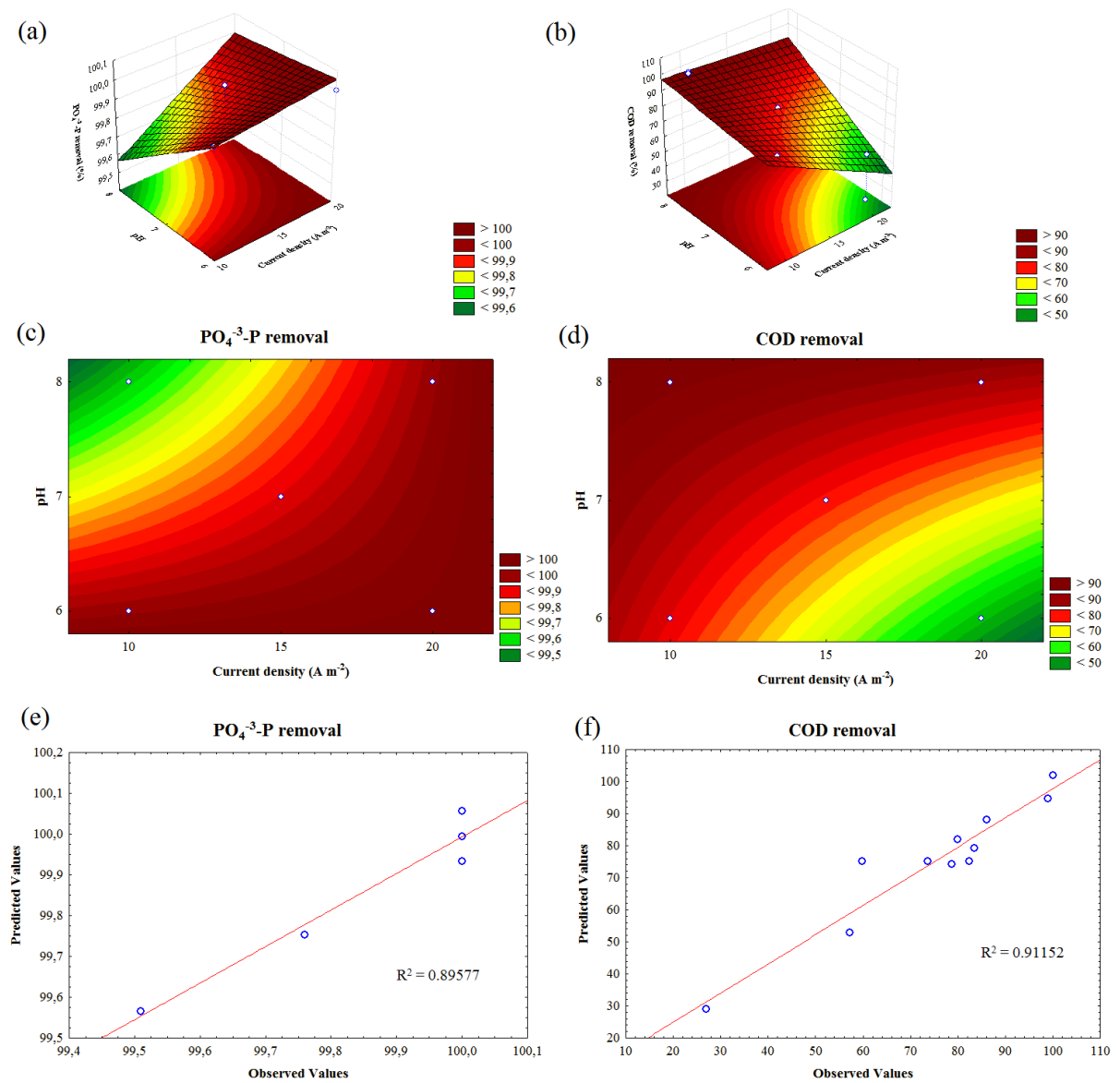


Figure 24 (a) shows that the low pH values resulted in a high PO_4^{3-} removal efficiency at any level of current density. Interestingly, a high PO_4^{3-} removal efficiency could be achieved at any pH value if the current density is high. The best condition tested for PO_4^{3-} removal under the 6'ON/30'OFF exposure mode corresponds to a current density of 20 A.m^{-2} at pH 6 (Figure 24(c)). Figure 24 (b) shows that high COD removal efficiencies can be achieved with a low current density at all pH values, and at all values of current density when combined with a high pH value. Figure 24 (d) demonstrates that the best condition tested for COD removal corresponds to a current density of 10 A.m^{-2} at pH 8 and a 6'ON/30'OFF exposure mode.

The R^2 values for PO_4^{3-} and COD removal were 0.89577 and 0.91152, respectively, indicating that the model explains around 90% and 91% of the variability in phosphorus and COD removal, respectively. The residual distribution graphs (Figure 24 (e) and (f)), which relates the values predicted by the model (represented by the line) and the experimentally observed values (represented by the points), demonstrates that the observed values are close to the line, showing a strong correlation with the predicted values, which indicates the goodness of fit for PO_4^{3-} and COD removal.

This study shows that the best EC conditions for the removal of pollutants from municipal wastewater are a current density of 10 A.m^{-2} and pH 8 with a 6'ON/30'OFF exposure mode. Using these conditions, it was possible to remove 99.51% of PO_4^{3-} , 99.04% of COD, and 98,56% of NH_4^+ , and obtain a soluble aluminum concentration of only 0.057 mg.L^{-1} .

4.2.3.2.2 Determination of the optimal electrocoagulation operational conditions to improve the mixed liquor filterability

Table 27 shows the results of the SMP, EPS, MFI, and flocs size responses for each factorial design experiment. The initial value of these parameters was shown in Table 24.

Table 27 – Percentage removal of SMPs and EPSs, percentage of MFI improvement, and flocs size for each factorial design experiment.

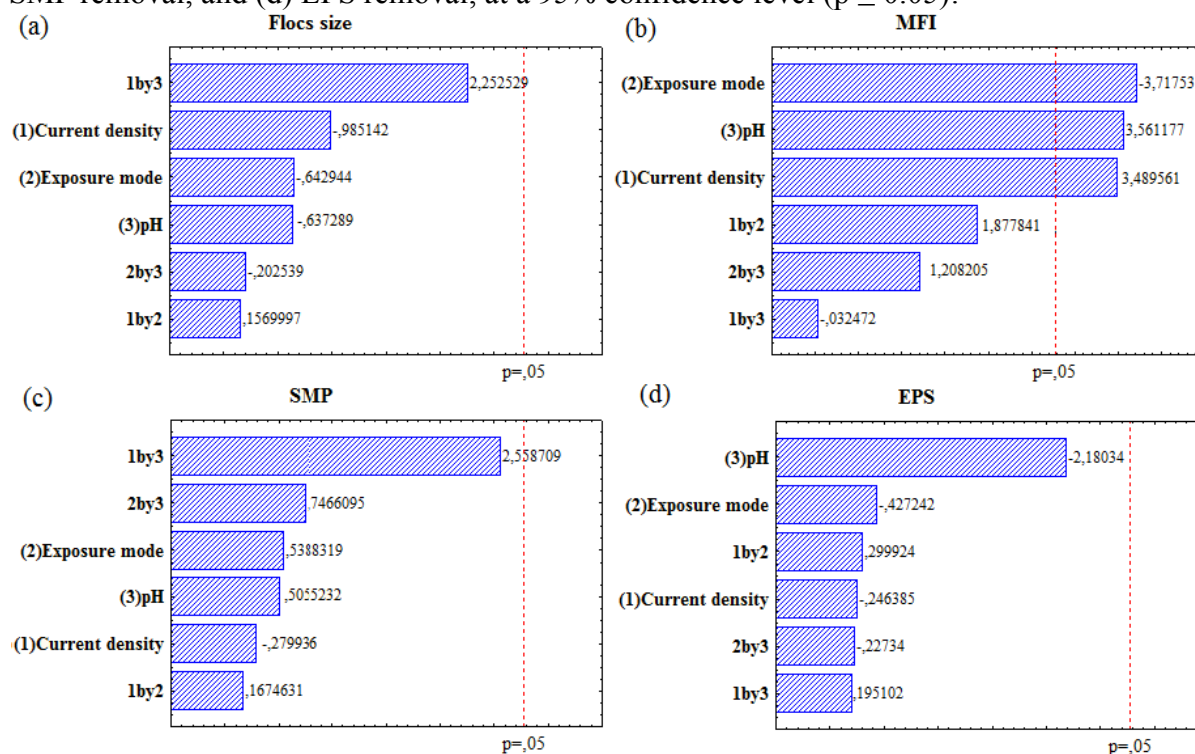
Experiment	'ON/'OFF	A.m ⁻²	pH	Flocs size (μm)	MFI improvement (%)	Removal (%)	
						SMP	EPS
1	6/18	10	6	284.91	99.11	82.87	61.08
2	6/18	20	6	210.26	99.38	64.91	60.27
3	6/30	10	6	287.42	97.90	82.90	64.17
4	6/30	20	6	183.45	98.87	62.03	50.73
5	6/18	10	8	229.77	99.51	66.32	37.57
6	6/18	20	8	241.41	99.81	78.16	20.74
7	6/30	10	8	183.13	98.76	71.37	11.00
8	6/30	20	8	241.41	99.68	90.70	26.18
9	6/24	15	7	183.13	99.53	87.31	68.07
10	6/24	15	7	183.13	99.47	92.05	71.90
11	6/24	15	7	183.13	99.34	78.43	71.23

The floc size increased considerably under all conditions tested, which is due to the electro-flocculation phenomenon. The Al³⁺ ions released by the anode reduce the repulsive forces between the negatively charged colloidal organic particles, causing the flocculation of the organic compounds and, consequently, the formation of larger particles (IBEID, S. et al., 2013). Thus, the mixed liquor filterability increases, shown by the improvement in MFI values to over 97.90% under all the conditions tested. The minimum MFI improvement was observed when the lowest current density was applied over the shortest exposure time, and the maximum improvement was obtained when the highest density was applied with the longest exposure time because higher densities provide greater dewatering of flocs, which improves filterability (IBEID, SHARIF et al., 2013).

The removal of SMPs and EPSs also improves the mixed liquor filterability, especially in an MBR, because these substances are considered the main precursors of membrane fouling (KIM; NAKHLA, 2009), due to their ability to rapidly aggregate on the membrane surface, forming a dense layer (ROSENBERGER; KRAUME, 2002). Aluminum hydroxides, formed during EC, are responsible for the removal of these compounds, attracting SMPs due to their negative liquid charge, and producing organic/inorganic solid compounds through electrostatic forces and adsorption (IBEID et al., 2017).

Statistical analyses were performed to determine the optimal EC conditions to improve the mixed liquor filterability. Figure 25 shows the effect of the factors tested and their interactions on increasing the floc size, MFI improvement, and removal of SMPs and EPSs.

Figure 25 – Pareto diagrams of estimated effects on (a) flocs size, (b) MFI improvement, (c) SMP removal, and (d) EPS removal, at a 95% confidence level ($p \leq 0.05$).



According to Figure 25, the factors tested did not have a significant effect on the floc size and removal of SMPs and EPSs ($p > 0.05$). However, all factors had a significant effect on MFI improvement ($p < 0.05$) (Figure 25 (b)). Increasing the off-time negatively affected MFI improvement, i.e., led to lower improvements. Increasing the current density and the pH had a positive effect on MFI improvement. ANOVA showed that the model presented for MFI improvement was significant ($F_{\text{calculated}} > F_{\text{Tabulated}}$, for the factors that significantly affected the MFI improvement) (Table 28).

Table 28 – Analysis of variance for the MFI improvement variables in 23 factorial design.

Factor	SS	df	MS	F_{Calc}	F_{Tab}^a	p
Current density (CD)	0.745761	1	0.745761	12.17703	6.16	0.025133
Exposure mode (EM)	0.846384	1	0.846384	13.82004	6.16	0.020519
pH	0.776686	1	0.776686	12.68198	6.16	0.023561
CD by EM	0.215961	1	0.215961	3.52629	6.16	0.133614
CD by pH	0.000065	1	0.000065	0.00105	6.16	0.975652
EM by pH	0.089400	1	0.089400	1.45976	6.16	0.293511
Error	0.244973	4	0.061243			
Total SS	2.919231	10				

SS sum of squares, df degrees of freedom, MS mean square, F factor F , p probability

^aTabulated values for a 95% confidence level (BOX et al., 1978).

Figure 26 – Contour curves, response surface and residual distribution graphs for MFI improvement: (a) 3D contour curve of current density and mode of exposure; (b) 3D contour curve of current density and pH; (c) 3D contour curve of exposure mode and pH; (d) 2D response surface of current density and exposure mode; (e) 2D response surface of current density and pH; (f) 2D response surface of exposure mode and pH; (g) residual distribution for MFI improvement.

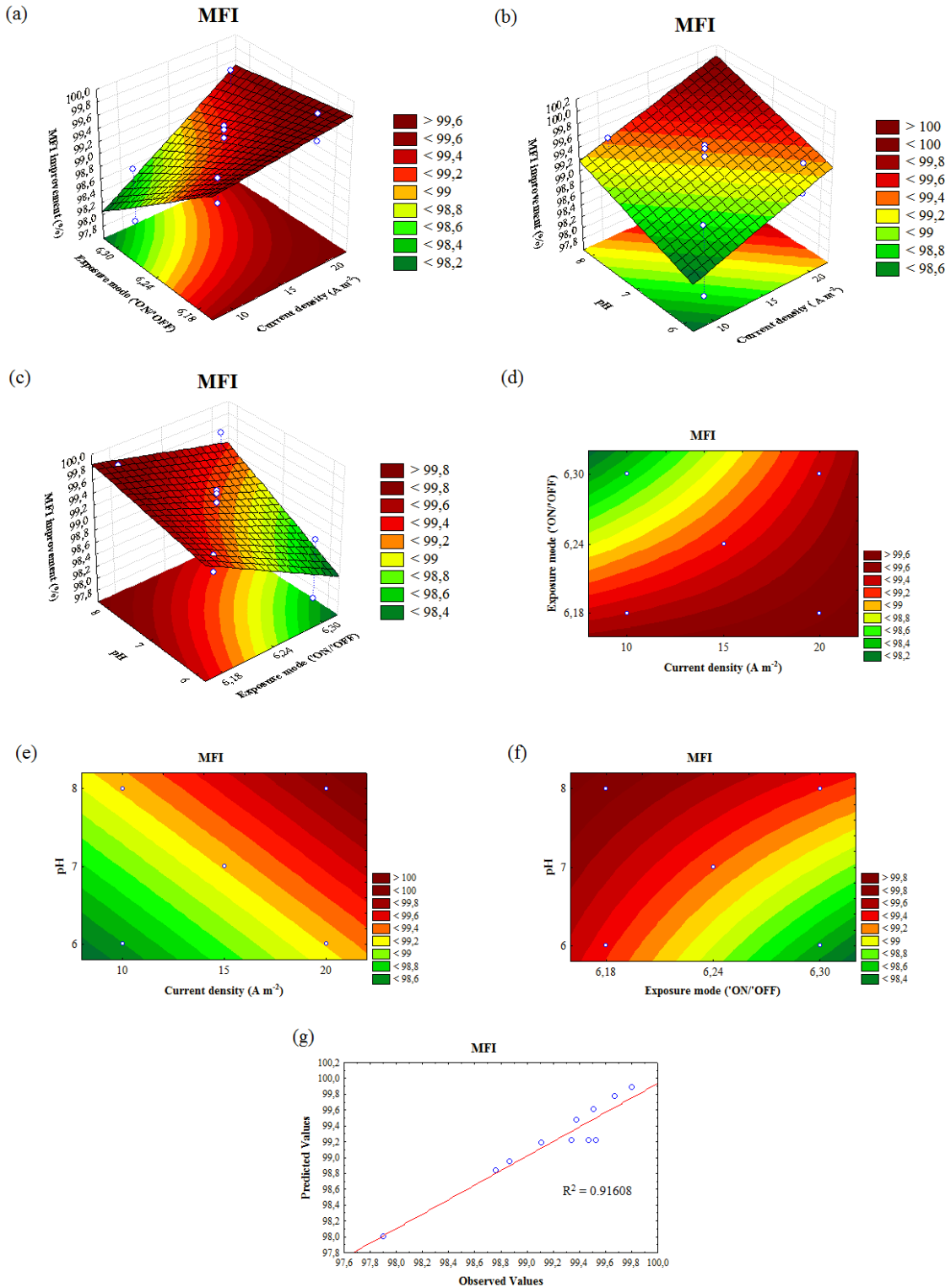


Figure 26 (a) shows that higher current densities resulted in high MFI improvements with any mode exposure; high MFI improvements also occurred at all current densities with lower off-time. Figure 26 (b) shows the density as a function of pH, better improvements in MFI occurred when both factors increased. Increased MFI improvement was observed with at higher pH values and lower off-time (Figure 26 (c)). The 2D surface graphs (Figure 26 (d), (e), and (f)) demonstrate that the best condition tested for MFI improvement corresponds to the current density of 20 A.m⁻² at a pH of 8 and a 6'ON/18'OFF exposure mode. The regression explains around 92% of the variability ($R^2 = 0.91608$) indicating the observed values fit the predicted values well for MFI improvement (Figure 26 (g)).

Table 29 shows the optimal EC conditions for pollutant removal and improvement in filterability. Notable, is that the optimal EC conditions for pollutant removal are different from those optimal to improve filterability.

Table 29 – Optimal EC conditions for pollutant removal and filterability improvement.

	'ON/'OFF	A.m ⁻²	pH
Pollutant removal	6'ON/30'OFF	10	8
Filterability improvement	6'ON/18'OFF	20	8

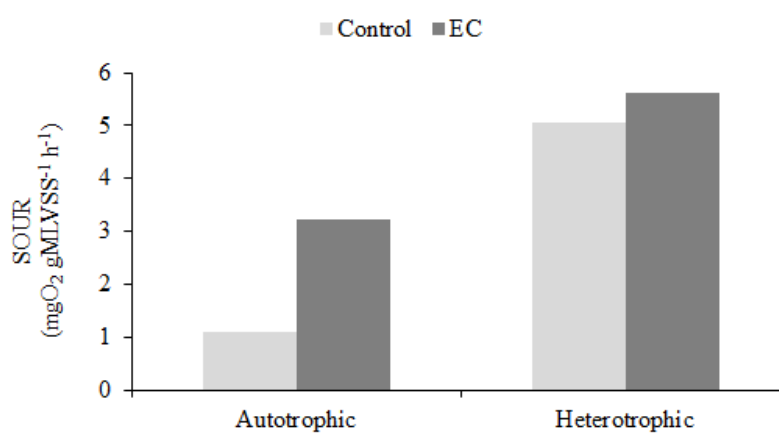
A current density of 10 A.m⁻² at a pH of 8 and 6'ON/30'OFF exposure mode are considered optimal to achieve both a high pollutant removal efficiency and improvements in the MFI; these conditions achieved a 99.51%, 98.56%, 99.04% removal rate of PO₄³⁻, NH₄⁺, and COD removal, respectively, and a 98.76% improvement in MFI. The conditions optimal for improvements in filterability (current density of 20 A.m⁻², exposure mode of 6'ON/18'OFF, and pH 8, Table 29) resulted in impaired COD removal (78.74%) and a higher power consumption.

4.2.3.3 Impact of the optimal electrocoagulation conditions on the autotrophic and heterotrophic activity

Autotrophic and heterotrophic SOUR increased with the application of electric current (Figure 27) likely due to the electrostimulation process (WEI et al., 2011). Electric currents can stimulate the activity and metabolism of microorganisms, specifically the enzymes responsible for the nitrification process (QIAN et al., 2017). This also explains the improvement in the

NH_4^+ and COD removal (Figure 22), which according to Zeyoudi et al. (ZEYOUNDI et al., 2015), improves electron transport in the cells of microorganisms. Battistelli et al. (2018) observed similar behavior in the autotrophic and heterotrophic biomass of an SMEBR after the application of a 10 A.m^{-2} current with a 6'ON/18'OFF exposure mode.

Figure 27 – Autotrophic and heterotrophic specific oxygen uptake rate (SOUR) of the biomass present in the EC reactor operated with the electric current application (EC) compared to the reactor operated without electric current application (control) (current density of 10 A.m^{-2} , exposure mode of 6'ON/30'OFF and pH 8).



No negative effects on the biomass activity, especially autotrophic microorganisms, were observed using the optimized EC conditions. These EC conditions, therefore, are suitable for use in an SMEBR to improve the removal of PO_4^{3-} , NH_4^+ , and COD, and the filterability of the mixed liquor.

4.2.4 Conclusions

A current application time of 48 hours, determined through bench-scale experiments, allowed the removal of 100% of the PO_4^{3-} and COD, and 97.98% of NH_4^+ . A current density of 10 A.m^{-2} , at pH 8 and a 6'ON/30'OFF exposure mode were determined, using factorial design, to be the optimal EC conditions for both pollutant removal and filterability improvement while maintaining a high system-efficiency. Application of an electric current favored the activity of the microorganisms, especially those related to nitrification, which led to a substantial increase in NH_4^+ removal. There were no negative impacts on biomass activity, and therefore, these EC conditions are unlikely to adversely affect the operation of an SMEBR. EC can, therefore, be

considered a promising technology, being able to produce a mixed liquor with low fouling potential and high quality of the effluents treated in an SMEBR. Some limitations of this technology are the expense of electrical energy, the consumption of electrodes throughout the operation, and the release of metal ions in the sludge. However, the intermittent mode used in this study predicts lower energy consumption. In order to evaluate and recover the content of metal ions disposed in the sludge during wastewater treatment, studies are being carried out.

4.3 OPTIMIZATION OF THE Al^{3+} RECOVERY PROCESS FROM ELECTROCOAGULATION SLUDGE AND ASSESSMENT OF THE SUITABILITY AND SAFETY OF THE RESULTING SLUDGE FOR USE IN AGRICULTURE

Este item é referente aos resultados das Etapas 3 e 4 da pesquisa, e foram escritos em forma de artigo para futura publicação.

Abstract

The present study aims to optimize the recovery of Al^{3+} contained in the sludge generated during the electrocoagulation (EC) process of urban wastewater using acid leaching and to evaluate whether the resulting sludge is safe and suitable for use in agriculture. Different acid leaching methods were tested involving wet and dry sludge, using sulphuric acid, acid mine drainage (AMD), and mine-impacted water (MIW) as leaching agents. The most efficient method was optimized through the Response Surface Methodology (RSM) to determine the most favorable values of the parameters for the recovery of Al^{3+} . The sludge resulting from the optimized process was submitted to analyze organic compounds, pathogenic contaminants, and phytotoxic tests. The results determined that either AMD or MIW were not suitable for Al^{3+} recovery. Additionally, the drying of the sludge was found to generally decrease Al^{3+} recovery by sulphuric acid. Therefore, the recommended method for this intent was using wet sludge acidified by sulphuric acid. The RSM indicated that the ideal conditions for this method are pH 1.20 and 100 rpm stirring speed. In these conditions, recovery of 95.73% of the Al^{3+} from the sludge was predicted. Finally, the Al^{3+} recovery provided a 45.83% reduction in the solid mass of the wet sludge, which did not show toxicity after its pH neutralization, nor pathogenic agents, and presented nutrients, which allows its safe and suitable use in agriculture.

Keywords: Sewage sludge; Acid leaching; Aluminium recovery; Sludge recycle; Mine waste; Response surface methodology

4.3.1 Introduction

Electrocoagulation (EC) is an effective method for treating many types of wastewaters. The process involves *in situ* generations of ions by the electrolytic dissolution of a metallic anode (usually aluminium or iron) to produce metal hydroxide, which by its turn contributes to the sedimentation of colloidal matter present in the effluent (ELNENAY et al., 2017). This necessarily generates sludge with high metallic ions content, especially Al^{3+} . For instance, Battistelli et al. (2018) found that after applying EC in a submerged membrane bioreactor for 30 days with an electric current controlled in 10 A.m^{-2} under intermittent exposure mode of 6 min ON/18 min OFF, there was an increase from 14 mg to 210 mg Al.g^{-1} of dry matter in the sludge. Although the EC has shown promising results in wastewater treatment due to its simplicity, versatility, and other benefits (TAHREEN et al., 2020; ZINI et al., 2020), the high load of metal ions into the resultant sludge constitutes a concomitant environmental and public health problem that must be solved.

Less than half of the urban wastewater generated in Brazil is currently being treated. The situation is not different in most developing countries (VON SPERLING, 2016; GALLEGO-SCHMID; TARPANI, 2019). Consequently, the projected expansion of sanitation infrastructure in the coming decades is expected to considerably increase the amount of sewage sludge in these countries (MATEO-SAGASTA et al., 2015; YANG et al., 2015). Presently, in developing countries such as Brazil, the excess sewage sludge generated during wastewater treatment is commonly released to water bodies or disposed in landfills (NAIR; AHAMMED, 2015), while in developed countries it is often used on agricultural land to promote nutrients recycling (UN-HABITAT, 2008; BIANCHINI et al., 2016). The presence of high contents of aluminium in the sludge is a matter of great concern since the presence of this metal, and heavy metals, were already associated with detrimental effects to fauna and flora (JAISHANKAR et al., 2014; SHARMA et al., 2017; TARPANI et al., 2020) and soil acidification (HAN et al., 2014). Moreover, this metal was associated with different neurological disorders and types of cancer when chronically ingested in high concentrations by humans (EXLEY, 2016). Therefore, it is necessary to apply treatments to the sludge generated during the wastewater treatments –

especially those generated during the electrocoagulation process using aluminium anodes – aiming at its safe disposal.

The recovery of metallic ions constitutes the main focus of sustainable management of sewage sludge (AHMAD et al., 2016; DING et al., 2021). The main techniques currently employed for recovering aluminium ions from sludge are acid leaching, basic leaching, ion exchange, and the membrane process (AHMAD et al., 2016). Among them, the most promising appears to be the former due to its higher efficiency and lower costs (OOI et al., 2018). In this technique, aluminium hydroxide precipitates react with a strong acid to form soluble Al^{3+} , being sulphuric acid the most common substance for this intent (CHENG et al., 2014; KEELEY et al., 2014). One solution rich in sulphuric acid is the acid mine drainage (AMD) from coal mining (PEIRAVI et al., 2017), which could be considered as an alternative to the use of industrial sulphuric acid as a leaching agent, leading to a more sustainable process. AMD is the result of the oxidation of pyrite (FeS_2) and other minerals containing sulphide when exposed to oxygen and water during mining processes (JOHNSON; HALLBERG, 2005). The oxidation of the sulphide in these minerals generates acidic solutions, rich in sulphate and dissolved metal ions (KEFENI et al., 2017; PEIRAVI et al., 2017). Its excessive release to freshwaters, then named mine-impacted water (MIW), causes harmful effects to the environment and can eventually contaminate drinking water sources, and it is nowadays considered a major source of freshwater pollution (BYRNE et al., 2012). Because of their low pH, both AMD and MIW are potential substitutes for sulphuric acid during the acid leaching of aluminium from the sludge.

The choice of treatments based on a sustainability standpoint is important because the sludge is evaluated as a potentially valuable resource, capable of fulfilling several concepts of the circular economy (BEZIRGIANNIDIS et al., 2020; WALI, EL et al., 2021). The lowering concentration of metallic ions in the final sludge provides a reduction in the sludge volume, which facilitates its transport and reduces costs with it (OOI et al., 2018). In addition, the absence of metals combined with the high content of organic matter, phosphorus, nitrogen, and micronutrients present in sewage sludge, allows its agricultural use as a suitable destination for its management, which can be transformed into a value-added product such as fertilizers and soil conditioners (PEREIRA et al., 2020). Sewage sludge used in agriculture improves the physical, chemical, and biological properties of the soil, and provides nutrients to plants. The management of sewage sludge in agriculture is necessary and should be studied considering

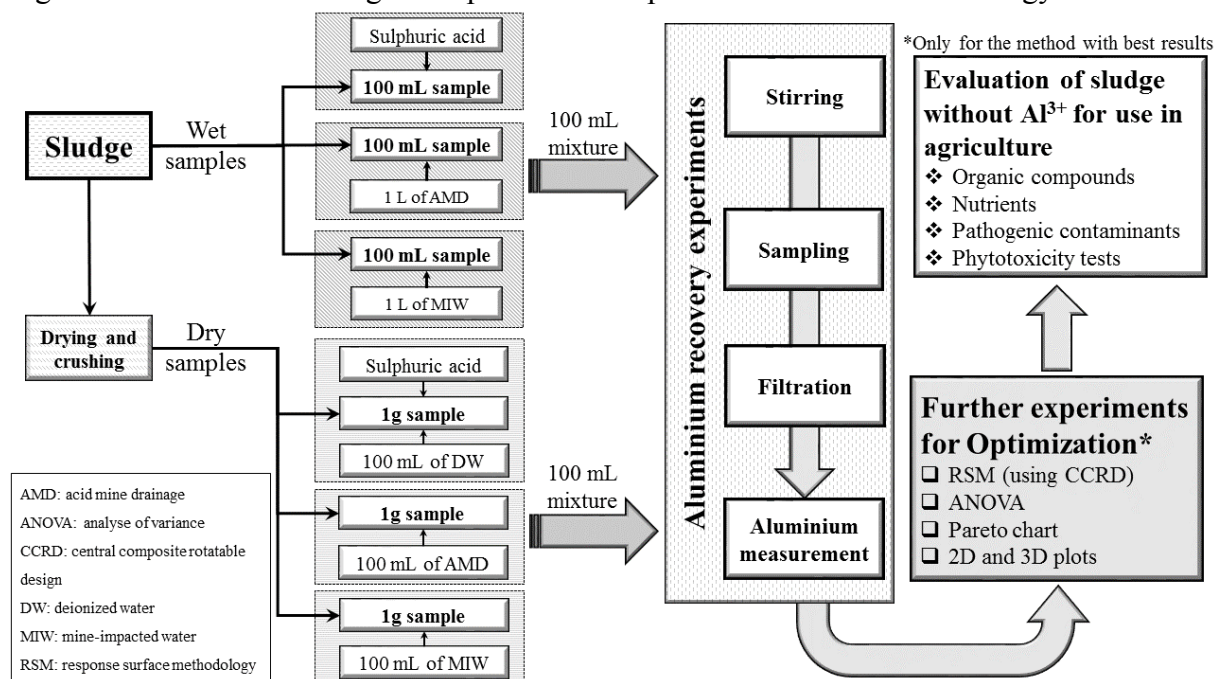
that urban growth, in addition to increasing the volume of sludge produced, tends to increase the demand for food. Thus, the efficiency of agricultural production must be improved to combat the depletion of natural reserves of mineral fertilizers (BREDA et al., 2020).

This paper provides a comprehensive study of Al^{3+} recovery from the sludge generated by the electrocoagulation process of urban secondary effluent, considering for that the acid leaching technique. Furthermore, the study provides the evaluation of the potential substitution of sulphuric acid by either AMD or MIW during the Al^{3+} recovery. This allowed checking the feasibility of using these mine wastes as agents for a more environmentally sustainable Al^{3+} recovery process. Because the recovered amount of Al^{3+} during acid leaching directly depends on parameters such as pH and stirring speed, the optimization among these parameters was studied using response surface methodology. The resulting sludge after Al^{3+} recovery was evaluated in terms of organic compounds, nutrients, pathogenic contaminants, and phytotoxic tests, to assess its suitability and safety for use in agriculture.

4.3.2 Materials and methods

In the following sections, there is a detailing of the methodological steps. It begins with the characterization of the sludge generated during the electrocoagulation process of an urban secondary effluent, and the acid mine drainage (AMD) and mine-impacted water (MIW) used as leaching agents in Al^{3+} recovery to evaluate the potential for substitution of industrial sulphuric acid (section 4.3.2.1). Next, the aluminium recovery experiments are described, including the optimization of the process by the response surface methodology (RSM) (4.3.2.2). By last, the sludge after Al^{3+} recovery is evaluated for its suitability and safety for use in agriculture, through the quantification of organic compounds, nutrients, pathogenic contaminants, and phytotoxicity tests (4.3.2.3). These steps are summarized below in Figure 28.

Figure 28 – Scheme showing the experimental steps followed in the methodology.



4.3.2.1 Sludge, real urban secondary effluent, and mine waste samples characterization

The sludge samples were obtained from electrocoagulation tests on a laboratory scale using real urban secondary effluent from the aeration tank of a wastewater treatment plant (WWTP) (located in Florianópolis, Southern Brazil), whose characterization is shown in Table 30. Electrocoagulation experiments endured for 48 hours, using an electric current density of 10 A.m^{-2} under an intermittent operation mode (6 minutes with electric current and 30 minutes without) and with an initial pH of 8.0 – conditions in which an adequate wastewater treatment was demonstrated (for details see Follmann et al. (2020)). Wet sludge was then collected from the reactors, and a certain amount dried in a hot air oven at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. Next, the acid digestion of 5.0 g of dry sludge was carried out using hydrochloric acid by refluxing the sample following the USEPA 3050B procedure (EPA, 2012), and the presence of aluminium was quantified by atomic absorption spectrometry with flame atomization (PINAACLE 900T). The results indicated a content of $30.1 \text{ mg Al.g}^{-1}$ of dry sludge, equivalent to $11.4 \text{ mg Al.100 mL}^{-1}$ of wet sludge. A portion of the wet sludge was acidified with 1 M sulphuric acid at pH between 2 and 3, followed by vacuum filtration ($0.22\text{-}\mu\text{m}$ pore diameter acetate membrane) for determination of nutrients by ion chromatography (Table 30).

Table 30 – Physicochemical parameters, methods, and equipment used for sludge, real secondary urban effluent, acid mine drainage (AMD), and mine-impacted water (MIW) samples characterization.

Parameters	Unit	Sludge after EC process	Method	Equipment			
Al _{total}	mg.g ⁻¹	30.10	FAAS	PINAACLE 900T			
	DW						
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	114.00	Ion chromatography	DIONEX IC 5000			
	mg.L ⁻¹	146.35					
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	80.25					
pH	-	6.69	Potentiometric	pH meter Thermo Fisher			
TSS	mg.L ⁻¹	5870.00	Gravimetric	Muffle			
Parameters	Unit	Real urban secondary effluent	Method	Equipment			
Al ³⁺	mg.L ⁻¹	0.003	Aluminon	Spectrophotometer Hach 5000			
COD ^a	mg.L ⁻¹	66.00	Dichromate Digestion				
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹	16.30	Ion chromatography	DIONEX IC 5000			
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	219.05					
pH	-	6.76	Potentiometric	pH meter Thermo Fisher			
TSS	mg.L ⁻¹	2850.00	Gravimetric	Muffle			
Parameters	Unit	AMD MIW		Method	Equipment		
		Collection 1 ^b	Collection 2 ^c				
Al ³⁺	mg.L ⁻¹	3.70	9.14	8.88	6.42	Aluminon	
Fe _{total}	mg.L ⁻¹	61.00	7.30	73.50	17.50	Ferover	Spectrophotometer Hach 5000
Mn ²⁺	mg.L ⁻¹	4.40	1.20	5.20	1.60	Periodate Oxidation	
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	680	220	680	280	Sulfaver	
pH	-	4.50	2.63	4.71	3.65	Potentiometric	pH meter Thermo Fisher

DW, dry weight; FAAS, Flame Atomic Absorption Spectroscopy; TSS, total suspended solids.

^a Soluble chemical oxygen demand

^b Used for wet sludge tests

^c Used for dry sludge tests

AMD was collected from an inactive coal mine in the city of Urussanga (28°29'19.7"S 49°22'58.1"W), and MIW from Sangão River in the city of Forquilha (28°45'38.7"S 49°25'58.1"W), both in the Carboniferous region of Santa Catarina State, Southern Brazil. The samples were kept during transportation in 5.0 L polypropylene bottles (non-sterile) at a constant temperature of 4 °C. Once in the laboratory, the samples were characterized after

vacuum filtration through cellulose acetate membranes (0.45- μm pore diameter), according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017).

4.3.2.2 Al^{3+} recovery experiments

Dry (1 g) and wet (100 mL) sludge samples were acidified by adding 4 M sulphuric acid solution until reaching pH 2, or by adding AMD or MIW, maintaining the natural pH of these solutions – see Table 30 (see Figure 28). Based on previous literature findings (NAIR; AHAMMED, 2014, 2017), the experiments were carried out at a temperature of 25 °C and constant stirring of 100 rpm (Dubnoff thermostatic bath NT232). The samples were then collected at predetermined intervals (15, 30, 60, 120, and 240 minutes) to measure the amount of Al^{3+} in the solution (after vacuum filtration with a 0.45- μm pore membrane filter). These analyses were performed in duplicate. The aluminium recovery was calculated using Equation 27.

$$\text{Al}_{\%} = \frac{\text{Al}_{f(\text{sol})} - \text{Al}_{0(\text{sol})}}{\text{Al}_{\text{sludge}}} \times 100\% \quad (27)$$

Where $\text{Al}_{\%}$ is the percentage of Al^{3+} recovery, $\text{Al}_{f(\text{sol})}$ is the final amount of Al^{3+} in the leaching solution, $\text{Al}_{0(\text{sol})}$ is the initial amount of Al^{3+} in the leaching solution, and $\text{Al}_{\text{sludge}}$ is the initial amount of Al in the sludge.

4.3.2.2.1 Optimization of the Al^{3+} recovery

The total amount of recovered Al^{3+} from the sludge depends on parameters such as pH, stirring speed, contact time, sludge composition, and temperature (XU et al., 2009; CHENG et al., 2012; NAIR; AHAMMED, 2014). The optimization amongst these variables is desired since it enables the evaluation of the parameters affecting most of the process efficiency. However, optimization methods using conventional multifactorial experiments are time-consuming. This is because they require a great number of tests since only a single factor is varied while others remain fixed (ZAROUAL et al., 2009). To solve this, statistically designed experiments are an interesting approach because they allow drawing valid conclusions from a smaller number of experiments (NAIR; AHAMMED, 2014). The RSM is a relevant procedure

for process optimization (BEZERRA et al., 2008). It is done by considering a set of statistical techniques to evaluate the effect of several factors and their interactions in a given response-curve plot, which enables the determination of optimum operational conditions (ZAROUAL et al., 2009).

The optimization study was carried out for the method that achieved the highest aluminium recovery results (i.e, the most efficient, in this case, wet sludge + sulphuric acid). The optimization was performed using RSM considering the central composite rotatable design (CCRD) approach with two independent variables (or factors, in this case, pH and stirring speed). The aluminium recovery percentage was chosen as the dependent variable (response). Each of the factors was evaluated in five levels: minimum (-1), maximum (+1), central point (0), and axial points (+1.414 and -1.414). The latter was calculated using Equation 28, where α is the axial distance from the central point, and k is the number of factors evaluated ($k = 2$). The values of each factor that were tested are detailed in Table 31 (Section 4.3.3.2).

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (28)$$

The experiments consisted of four assays (-1 and +1) plus three central points, and four axial points (-1.414 and +1.414). They were carried out at a temperature of 25 °C for 15 minutes (experimental details in section 4.3.2.2). The statistical analysis of recovered aluminium data from these experiments was then performed using the STATISTICA 12 software (STATSOFT, 2015), and the analysis of variance (ANOVA) was used to estimate the independent variables affecting the process, and evaluate the prediction reliability of the mathematical model. A Pareto chart was created to identify the effect of the factors tested. By last, 2D and 3D response surface plots were prepared to facilitate results visualization and assist in defining the optimal point for Al^{3+} recovery.

4.3.2.3 Assessment of the suitability and safety of sludge for use in agriculture

The sludge from the electrocoagulation process was subjected to an Al^{3+} recovery experiment under the conditions determined in item 4.3.2.2.1. The supernatant containing recovered Al^{3+} was removed, and the resulting sludge was evaluated in terms of organic compounds, nutrients, pathogenic contaminants, and phytotoxic tests to assess its suitability

and safety for use in agriculture. The sludge from the EC process was also evaluated for comparison purposes.

4.3.2.3.1 Physicochemical characterization

The physicochemical properties of the sludge samples were analyzed for pH, PO_4^{3-} , NO_3^- , water content, and TSS, according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017). For the water content, the gravimetric method was used. The other analyses were performed according to the methods described in Table 30.

4.3.2.3.2 Bacteriological and parasitological quantification

The quantification of total coliforms (TC) and *E. coli* was performed using the Colilert test (IDEXX Quanti-Tray/2000). This method simultaneously detects TC and *E. coli*, based on IDEXX's proprietary Defined Substrate Technology. For the quantification of helminth eggs was used the modified Bailenger method (AYRES; MARA, 1996). This method is based on the addition of zinc sulfate (33%, relative density 1.18) for fluctuation of the eggs, and their subsequent counting in a McMaster chamber. Quantification of *Salmonella* sp. was carried out in accordance with Environmental and Technology Regulations of USEPA for pathogen control and vector attraction into sewage sludge. The method consists of enriching the medium with selenite broth (EPA, 2003).

4.3.2.3.3 Phytotoxicity tests

Sludge toxicity was evaluated through phytotoxicity tests using *Lactuca sativa* (lettuce) seeds. This test has been widely used and accepted to assess the quality of composts, including sludge, and is based on the germination of seeds in the sample (sludge) and the calculation of the root length of the germinating seeds in relation to control (deionized water) (LUO et al., 2018). Several plant species are recommended for test performance (PRIAC et al., 2017). However, *Lactuca sativa* is a model plant species, providing simplicity, speed, reliability, and low cost to the test (KANYATRAKUL et al., 2020).

The tests were performed based on the study by Bortolotto et al. (2017). For this, Petri dishes (90 mm) containing filter paper and 10 seeds each were soaked with 2 mL of sample and

remained in the dark at 22 °C for 5 days. Three sludge samples were evaluated for comparison purposes: electrocoagulation process sludge, electrocoagulation process sludge after recovering aluminium, and electrocoagulation process sludge after recovering aluminium and pH neutralization. The pH neutralization was carried out by washing the sludge with distilled water (15 L) until the sludge pH reached the pH of the water ($\text{pH } 6.55 \pm 0.13$). These samples were evaluated in different concentrations of sludge with three replicates for each concentration: 100% (2 mL of sludge), 75% (1.5 mL of sludge and 0.5 mL of mineral water), 50% (1 mL of sludge and 1 mL of mineral water), 25% (0.5 mL of sludge and 1.5 mL of mineral water), and 0% (2 mL of mineral water).

The germinated seeds were counted, and their growth was measured using a caliper. The relative seed germination (RSG) and the relative root growth (RRG) were calculated in relation to the control group (0%), using Equations 29 and 30 (LUO et al., 2018).

$$\text{RSG (\%)} = \frac{\text{Number of germinated seeds in the sample}}{\text{Number of germinated seeds in the control}} \times 100 \quad (29)$$

$$\text{RRG (\%)} = \frac{\text{Total root length of germinated seeds in the sample}}{\text{Total root length of germinated seeds in the control}} \times 100 \quad (30)$$

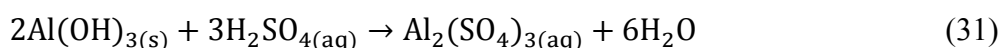
The RSG and RRG data were subjected to analysis of variance (ANOVA) to assess whether there was a statistical difference between the control group and the different concentrations tested for each sample analysed. When a significant effect was found at a 95% confidence level, a *Tukey* test of comparison of means was performed. These analyses were performed using the R software (v3.6.3, 2020).

4.3.3 Results and discussion

In the next sections, the results are presented. First, the results for aluminium recovery experiments are discussed (4.3.3.1). This is followed by the aluminium recovery optimization for the method with the highest Al^{3+} recovery (4.3.3.2). At the end of this section, the evaluation of the suitability and safety of sludge after aluminium recovery for use in agriculture is explored (4.3.3.3).

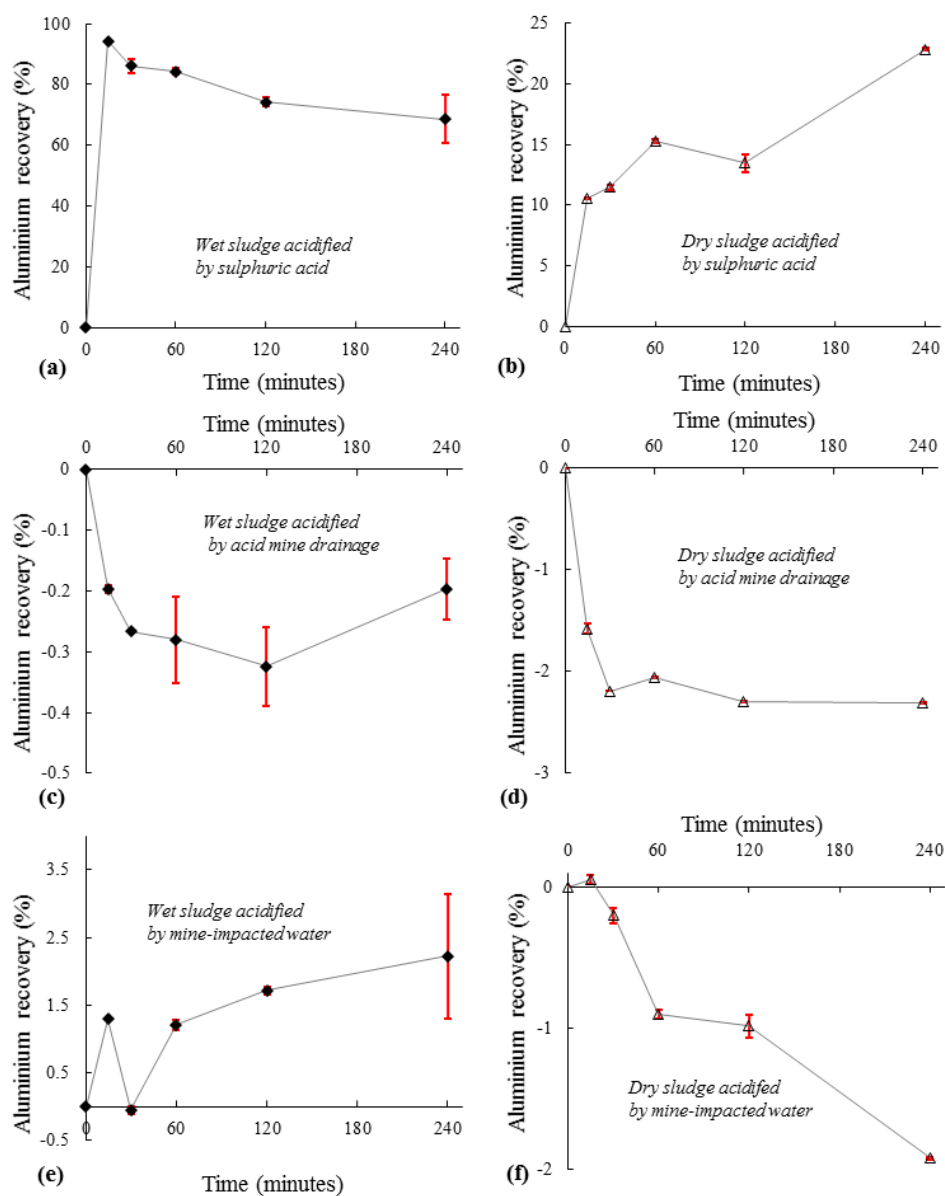
4.3.3.1 Al^{3+} recovery experiments

The results of the aluminium recovery experiments (section 4.3.2.2) are shown in Figure 29. The acid leaching process for aluminium recovery starts by adding a strong inorganic acid to reduce the sludge pH to between 1 and 3. This transforms the aluminium hydroxides contained in the sludge into their soluble chemical species (ULMERT; SÄRNER, 2005). The most common acid used for it is sulphuric acid due to its wider availability and lower cost (OOI et al., 2018). Moreover, previous findings indicated high aluminium recovery (from 70 to 90%) when using this acid (PANSWAD; CHAMNAN, 1992). Equation 31 shows the main chemical reaction during the acid leaching using sulphuric acid (CHENG et al., 2012).



It can be seen in Figure 29 that wet sludge acidified by sulphuric acid is the only method capable of recovering Al^{3+} efficiently. This is because it recovered 94.26% of the aluminium in the sample in only 15 minutes after the experiment started, while for the other methods it was less than 25%, and some methods did not even provide aluminium recovery, with negative recovery results. Thereafter, a significant decline was observed in Figure 29 (a) (to 74.15% at the end of the experiment), possibly indicating a certain readsorption of Al^{3+} on the sludge, demonstrating that revolving periods around 15 minutes are ideal for the applied conditions in this method. It is to note that the use of wet sludge is advantageous about dry sludge because the time and energy necessary for drying are unnecessary. Besides that, the experiments with dry sludge acidified by sulphuric acid reached a recovery of only 22.82% after 240 minutes (Figure 29 (b)). It can then be concluded that wet sludge enables more recovering of Al^{3+} than dry sludge. This can be because water molecules bound within wet sludge particles are displaced to the solution (NAIR; AHAMMED, 2017), and possibly they move together with the aluminium from the sludge particles.

Figure 29 – Aluminium recovery from sludge over time by different acid leaching methods (detailing of the methods check scheme shown in Figure 28). The red error bars represent the standard deviation from the mean of the values.

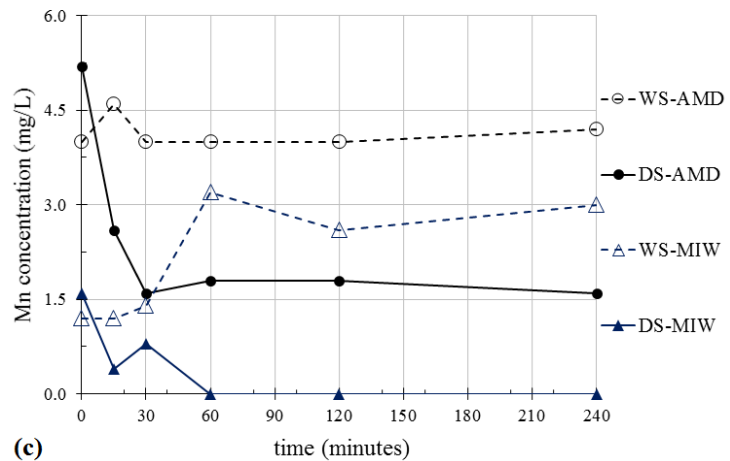
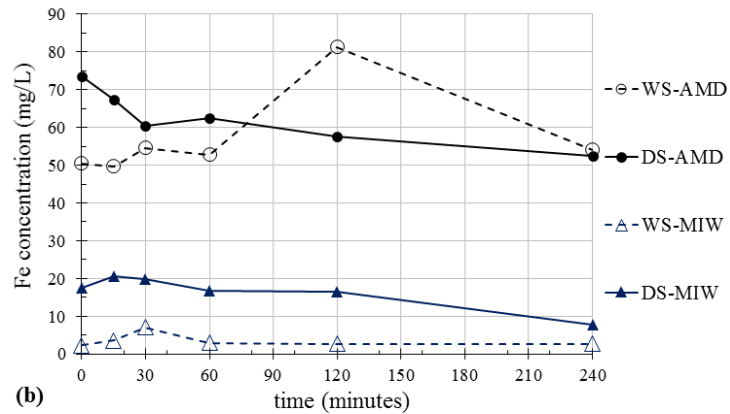
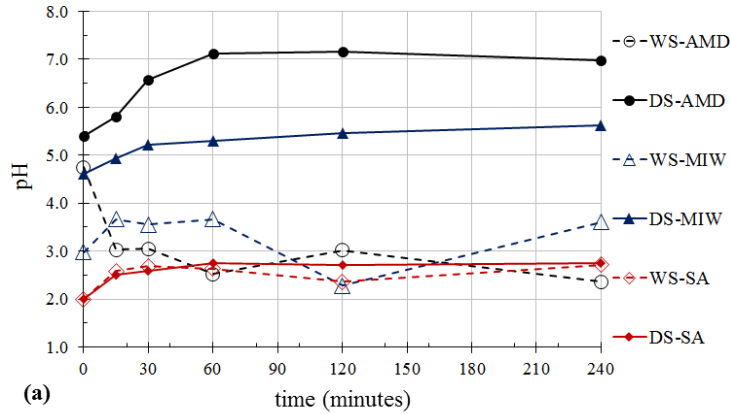


AMD or MIW could be initially considered as substitutes for sulphuric acid. The acidity of these residues could solubilize the aluminium hydroxides, and the sulphate present in them could react with the soluble aluminium generating soluble aluminium sulphate and different aluminium sulphate complexes (RODRIGUES et al., 2020; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2020). The aluminium species formed at $\text{pH} < 3$ are Al^{3+} , AlSO_4^+ and $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ (SÁNCHEZ-ESPAÑA, 2007). However, the results in Figure 29 showed that the use of AMD or MIW as substitutes for sulphuric acid in the Al^{3+} recovery from sludge is not promising.

Aluminium concentration in the resultant solutions of the treatments with AMD and MIW depends principally on three factors: acidity, presence of other metal ions dissolved (Fe and Mn) which must make difficult the solubilization of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from sludge, and affinity of Al and competitive metal ions with sludge particles. Wet and dry sludge acidified by AMD did not achieve positive results for aluminium recovery (Figure 29 (c) and (d)), that is, in addition to not recovering the aluminium from the sludge, the soluble aluminium from the AMD precipitated and/or was adsorbed by the sludge particles, providing a negative aluminium recovery percentage. The wet sludge acidified by MIW provided just 2.22% of aluminium recovery throughout the entire experimental period (Figure 29 (e)) while dry sludge acidified by MIW presented negative results as well (Figure 29 (f)). The pH, and Fe and Mn concentration data, illustrated in Figure 30, can help explain the difficulty of recovering Al^{3+} using these mine wastes.

The pH of these solutions could justify the obtained results since AMD-soluble aluminium species are dominant only in extremely acidic conditions (pH 1.0) (SÁNCHEZ-ESPAÑA, 2007). According to Figure 30 (a), the mixture of dry sludge with both AMD and MIW over time showed pH outside the ideal range for the leaching process, with pH values that lead to precipitation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ in AMD (pH 5.5-8) (SÁNCHEZ-ESPAÑA, 2007), which explains the non-solubilization of the aluminium present in the sludge, and the precipitation of the aluminium present in the solution from the mine waste. On the other hand, the dry sludge provided neutralization of the pH of both, leaving in agreement with the Brazilian environmental legislation, CONAMA Resolution 430/2011, that provides conditions and standards for the discharge of effluents, establishing pH between 5-9 (BRAZIL, 2011). In addition, with the neutralization of the pH, it was also possible to decrease the concentration of Fe and Mn in the solutions (Figure 30 (b) and (c)), following the CONAMA Resolution 430/2011 in the case of dry sludge with MIW ($\text{Fe} < 15 \text{ mg.L}^{-1}$ and $\text{Mn} < 1 \text{ mg.L}^{-1}$). The decrease in the concentration of Fe in the solution is due to the precipitation of Fe^{3+} in the form of $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ and other species at pH above 5 in AMD (SÁNCHEZ-ESPAÑA, 2007). The precipitation of Fe and Al can retain, by sorption and/or coprecipitation, other toxic elements present in the mine effluents such as Mn, explaining the decrease in its concentration as well (SÁNCHEZ-ESPAÑA, 2007).

Figure 30 – (a) pH behavior over time by different acid leaching methods; (b) Fe concentration over time by acid leaching methods using mine waste; (c) Mn concentration over time by acid leaching methods using mine waste (WS-AMD: wet sludge acidified by acid mine drainage; DS-AMD: dry sludge acidified by acid mine drainage; WS-MIW: wet sludge acidified by mine-impacted water; DS-MIW: dry sludge acidified by mine-impacted water; WS-SA: wet sludge acidified by sulphuric acid; DS-SA: dry sludge acidified by sulphuric acid).



The mixture of wet sludge with AMD or MIW, despite presenting low pH values, was also not able to provide an efficient Al^{3+} recovery. Wet sludge acidified with AMD started with a high pH for the acid leaching process (4.75); however, at the end of 240 minutes, the pH was 2.36. Even so, the percentage of recovered aluminium was negative (Figure 29 (c)), that is, the initial aluminium in AMD was adsorbed by the sludge since there was no favourable pH for its precipitation. Meanwhile, wet sludge acidified with MIW provided only 2.22% of Al^{3+} recovery at the end of the process, with pH values ranging from 2.28 to 3.67 over time.

AMD and MIW contain high levels of dissolved metal ions which could compete with Al^{3+} for sulphuric acid, making it difficult to dissolve aluminium hydroxides even at acidic pH. This can be understood by observing the behaviour of Fe and Mn (Figure 30 (b) and (c)). The initial pH of the wet sludge with AMD mixture (4.75) causes a partial Fe precipitation at first, whose concentration in AMD is high (Table 30 – Collection 1). Later, the pH decreases and Fe concentration increases, also favoured by the adsorption of Al^{3+} on sludge above discussed. The highest Fe concentration occurs at 120 min (Figure 30 (b)), coinciding with the maximum adsorption of Al on the sludge (Figure 29 (c)).

The MIW used in the wet sludge experiments does not have high concentrations of Fe (Table 30 – Collection 1), which allows that some of the precipitated Al in sludge and even Mn to react with sulphuric acid. This results in the increase of their concentrations in the final solution, as reflected in Figure 29 (e) and Figure 30 (c) (WS-MIW).

4.3.3.2 Optimization of the Al^{3+} recovery

The Al^{3+} recovery optimization was carried out only for the method using wet sludge acidified by sulphuric acid (the method showing the best results). Table 31 shows the combinations of each run of the factorial design and the respective percentage of Al^{3+} recovery.

It can be noticed that recovery percentages ranged from 20.05% to 99.61%, being the highest percentage obtained when a lower pH and a higher stirring speed were combined (Run 2). This result is expected because soluble aluminium species are predominant under strongly acidic conditions, and the higher stirring speed contributes to the reduction of the diffusion layer around the sludge particle, which facilitates the passage of the solubilized product to the liquid medium. In this sense, Xu et al. (XU et al., 2009) also observed that the recovery of aluminium from sludge from water and wastewater treatments also increases with the decrease of pH.

Furthermore, Cheng et al. (CHENG et al., 2012) noticed the increase in aluminium recovery from sludge generated during drinking water treatment with stirring speeds above 80 rpm.

Table 31 – Factorial design results for aluminium recovery from wet sludge with 4 M H₂SO₄ in the STATISTICA 12 software.

Variable	Levels				
	(-1.414)	(-1)	(0)	(+1)	(+1.414)
pH	1.29	1.50	2.00	2.50	2.71
Stirring (rpm)	29.29	50.00	100.00	150.00	170.71

Run	pH	Stirring speed (rpm)	Aluminium recovery (%)
1	1.50	50.00	96.63
2	1.50	150.00	99.61
3	2.50	50.00	51.43
4	2.50	150.00	57.12
5	1.29	100.00	97.86
6	2.71	100.00	20.05
7	2.00	29.30	81.60
8	2.00	170.70	86.84
9	2.00	100.00	76.35
10	2.00	100.00	85.09
11	2.00	100.00	67.96

4.3.3.2.1 ANOVA, Pareto Chart, and Response surface graphs

An ANOVA was performed to evaluate if the pH and stirring speed are statistically significant variables for aluminium recovery (results in Table 32). When the independent variable has a p -value ≤ 0.05 , it is considered statistically significant at a confidence level of 95%. The ANOVA results showed that only the pH in its linear form had a significant influence on the aluminium recovery ($p = 0.000178$). The pH in the quadratic form, the stirring in the linear and quadratic form, and the interaction between pH (linear) and stirring (linear) presented $p > 0.05$. The ANOVA presented $F_{\text{Calculated}} > F_{\text{Tabulated}}$ for the significant variable (pH, linear form), indicating that the model for aluminium recovery is valid at the 95% confidence interval, and no adjustment is needed within the range evaluated – the fit of the attained model was checked by the coefficient of determination (R^2) of the residual graphical distributions (Figure 31 (a)), i.e., the Al³⁺ recovery values predicted by the model versus the values observed

experimentally. The R^2 value was 0.95734, indicating that over 95% of the data are explained by the model, which indicates a strong correlation between the predicted values by the model and the experimental values.

Table 32 – Analysis of variance (ANOVA) for aluminium recovery from wet sludge with 4 M H_2SO_4 (2^2 factorial design).

	SS	df	MS	F _{Calculated}	F _{Tabulated} ^a	p-value
pH (L)	4,889.378	1	4,889.378	98.37457	5.05	0.000178
pH (Q)	327.598	1	327.598	6.59130	5.05	0.050196
Stirring (L)	32.323	1	32.323	0.65034	5.05	0.456620
Stirring (Q)	141.562	1	141.562	2.84823	5.05	0.152278
pH (L) by stirring (L)	1.836	1	1.836	0.03694	5.05	0.855148
Error	248.508	5	49.702			
Total SS	5,825.960	10				

L: linear. Q: quadratic. SS: sum of squares. df: degrees of freedom. MS: mean square. F: factor. p probability

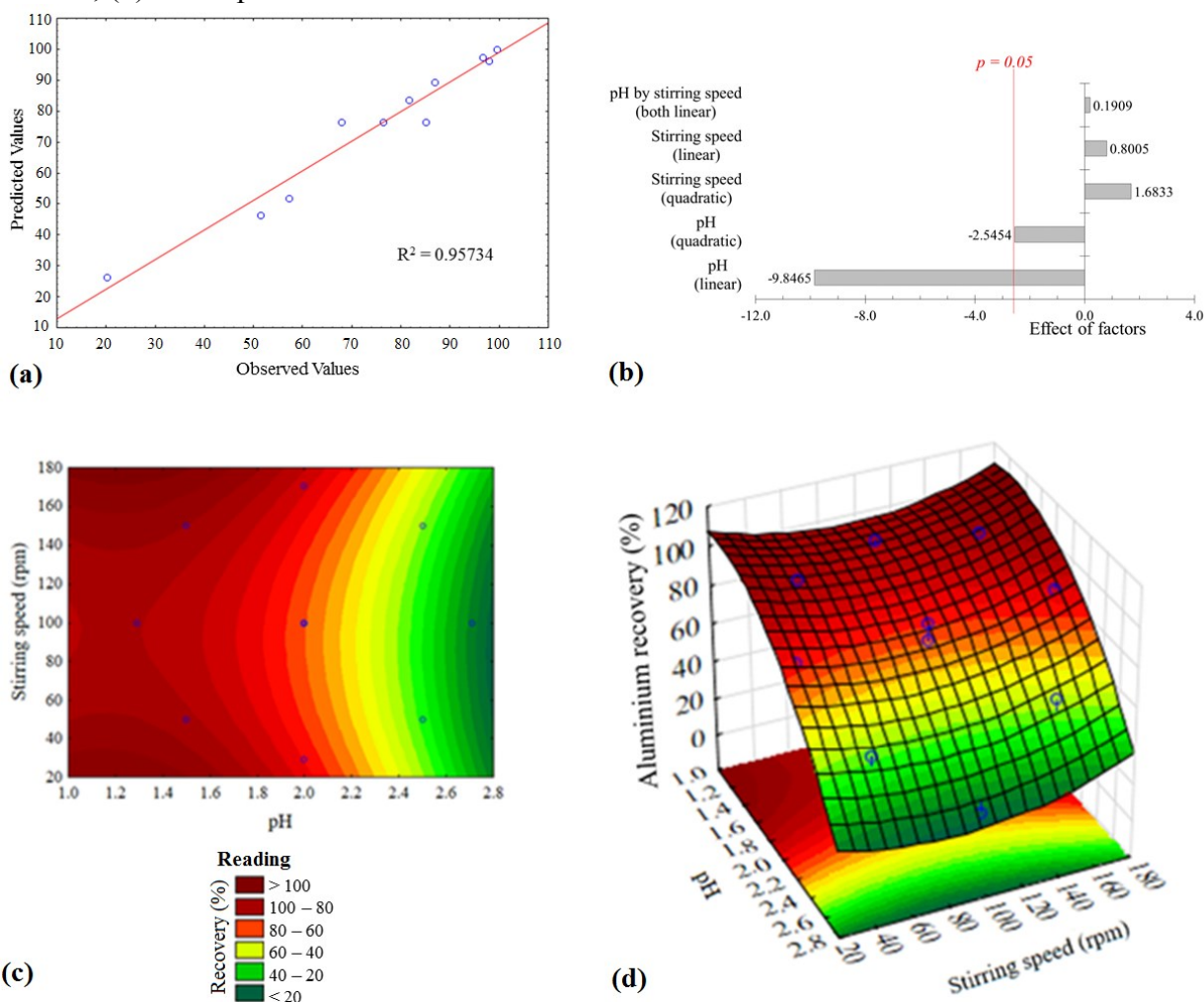
^a Tabulated values for a 95% confidence level (BOX et al., 1978).

The Pareto chart shows the intensity with which the factors affect the recovery of Al^{3+} , represented by the size of the bars in Figure 31 (b), and the positive or negative sign indicates what kind of effect the factor has on the process. It can be seen that pH (linear form) is the factor that most affects the Al^{3+} recovery, with a negative effect (both linear and quadratic forms), i.e., increasing the pH in the process decreases the percentage of Al^{3+} recovery. Stirring, as well as its interaction with pH, have little influence and positive effect on Al^{3+} recovery. Besides that, it is possible to verify the significance of the factors at a 95% confidence level, represented by the red line. Only pH (linear) affects significantly the process (bar cross the line, i.e., p -value ≤ 0.05), by ANOVA.

Figure 31 (c) and (d) show the 2D and 3D response surface graphs obtained from CCRD. The blue dots on the graphs reflect the experimental values tested in this study. They demonstrate the behaviour of Al^{3+} recovery with the adjustment of the two most influential parameters (pH and stirring speed), allowing easy visualization of the points of maximum efficiency of Al^{3+} recovery. It can be seen that the highest percentages of Al^{3+} recovery are achieved for pH ranging from 1.00 – 1.50 when combined with any stirring speed value. Figure 31 (c) shows three points of maximum aluminium recovery (pH 1.29 – 100 rpm, pH 1.50 – 50 rpm, pH 1.50 – 150 rpm), statistically providing the same percentage range of aluminium recovery (80-100 %). It is also observed that as the pH increases the percentage of Al^{3+} recovery decreases regardless of the stirring speed. It should be noted that the response surface showed

aluminium recovery values $>100\%$, but they cannot be considered valid in terms of efficiency since the values are considered between 0 and 100%. This is because the computer program does not consider the units of measurement associated with physical quantity.

Figure 31 – (a) Residue distribution; (b) Pareto chart of standardized effects; (c) 2D response surface; (d) 3D response surface.



Based on these results, the statistical software enables the calculation of the optimal point on the surface for Al^{3+} recovery for the acid leaching process from wet sludge with sulphuric acid. This condition was not tested experimentally, but calculated by the program and it will lead to a stable process of aluminium recovery in statistical terms. This optimum point is called a stationary or critical point and can be a maximum, minimum, or saddle point. The analysis showed that the critical point that leads to the statistical stability of the process is related to the saddle point, with a pH of 1.18 combined with a stirring speed of 95.50 rpm, resulting in an aluminium recovery of 96.54% from the sludge. Thus, pH 1.20 and stirring speed

of 100 rpm is the recommendable condition in practice for Al^{3+} recovery, as they are more easily adjusted (the result is only slightly changed for these conditions, with a recovery of 95.73%). It should be noted that other conditions tested in this study provide greater recovery of aluminium (see Table 31). However, the critical point of the evaluated surface is related to the statistical saddle point, and not to the maximum efficiency point. As already mentioned, the statistical software does not consider the unit of measurement of the quantity, but the stability of the process in statistical terms.

4.3.3.3 Assessment of the suitability and safety of sludge for use in agriculture

In order to evaluate the suitability and safety of sludge for agricultural use, the EC sludge was treated with sulphuric acid in the conditions given by the critical point the CCRD study above discussed (pH 1.20 and stirring speed of 100 rpm). Table 33 shows the characterization of the sludge before and after the Al^{3+} recovery process, in terms of pH, Al^{3+} , PO_4^{3-} , NO_3^- , water content, TSS, thermotolerant coliforms, *E. coli*, helminths, and *Salmonella*. It is possible to observe that the TSS content dropped after the Al^{3+} recovery (from 5870 to 3179.78 mg.L^{-1}) due to the solubilization of the aluminum initially precipitated, which will enable lower costs with the disposal of the sludge since there was a 45.83% reduction in the sludge solid mass.

Table 33 – Sludge characterization before and after Al^{3+} recovery.

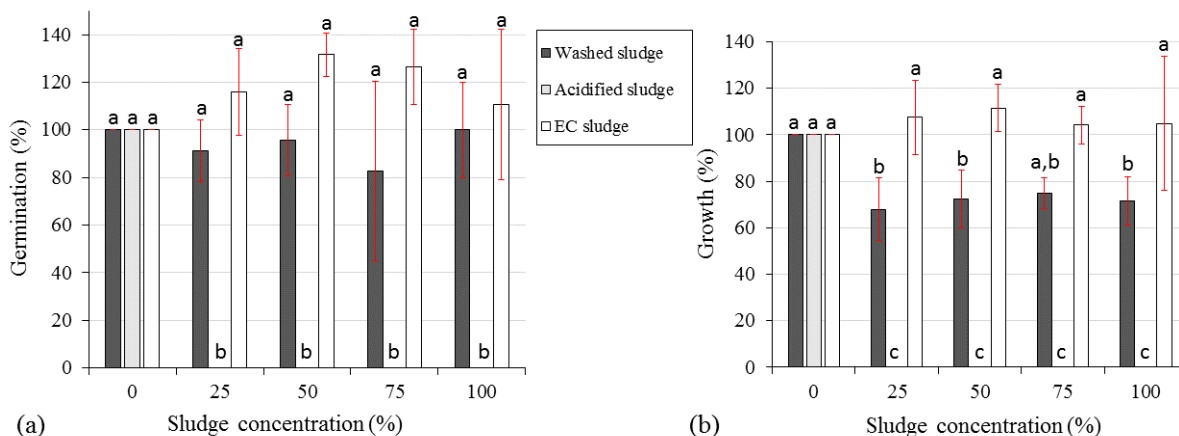
Parameters	EC sludge	Sludge after Al^{3+} recovery
pH	6.69 ± 0.04	1.21 ± 0.01
Al^{3+} (mg.L^{-1})	114.00 ± 2.83	3.10 ± 0.28
PO_4^{3-} (mg.L^{-1})	80.25 ± 11.25	67.06 ± 8.20
NO_3^- (mg.L^{-1})	146.35 ± 1.03	125.63 ± 2.73
Water content (g.kg^{-1})	995.20 ± 0.11	944.49 ± 0.26
TSS (mg.L^{-1})	5870 ± 120.21	3179.78 ± 66.01
Thermotolerant coliforms (MPN)	1203.3×10^3	Absent
<i>E. coli</i> (MPN)	144.5×10^3	Absent
Viable eggs of helminths (eggs. g^{-1} of total solids)	Absent	Absent
<i>Salmonella</i> (MPN.100 mL^{-1})	Absent	Absent

The sludge before the Al^{3+} recovery process is not presented as safe and suitable to be disposed in agriculture, as it presents total coliforms and *E.coli*. The sludge after the Al^{3+} recovery process does not present TC, *E.coli*, helminths, and *Salmonella*, and still has a low Al^{3+} concentration and a concentration of nutrients (PO_4^{3-} and NO_3^-) that are desirable for the development of crops. However, the acidic pH of the sludge (1.21), due to the acid leaching process with sulphuric acid, makes it impossible to use it without proper pH neutralization, as it would lead to soil acidification, which promotes the loss of cations and essential nutrients for the plants (WEI et al., 2021), reducing their productivity.

4.3.3.3.1 Phytotoxicity tests

Phytotoxicity test results for the three sludge samples are illustrated in Figure 32. Figure 32 (a) shows the germination percentage of the lettuce seeds, while Figure 32 (b) shows the growth percentage of the germinated seeds. From these results, it is possible to observe that the sludge from the EC process did not show toxicity, and still presented a germination rate and germinated seed growth higher than the control (0% sludge in the sample). ANOVA showed that there is no statistical difference between the control and the different concentrations of EC sludge tested, both concerning germination rate (p -value = 0.295) and growth (p -value = 0.923). In tests with sludge after Al^{3+} recovery (acidified sludge), no seed was germinated even in low sludge concentration, with ANOVA result indicating a statistical difference to the control (p -value = $<2e^{-16}$), demonstrating high sludge toxicity. The sludge sample after Al^{3+} recovery followed by pH neutralization (washed sludge) process did not show toxicity, presenting a p -value = 0.832, indicating that there is no statistical difference between control and the different concentrations of sludge tested on seed germination rate. The percentage of germination was higher than 80% for all tested samples, reaching 100% with a concentration of 100% of sludge. However, the growth rate of germinated seeds differed statistically from the control (p -value = 0.0165). The *Tukey* test showed that only the 75% sludge concentration showed the same growth rate as the control (same letters in the figure).

Figure 32 – Impact of different sludge samples at different concentrations on lettuce seed germination and growth. The red error bars represent the standard deviation from the mean of the values. Letters indicate significant differences according to one-way ANOVA and posterior Tukey test (p -value ≤ 0.05).



These results indicate that the sludge after Al^{3+} recovery followed by pH neutralization at a concentration of 75% is suitable for use in agriculture. The sludge from the EC process, despite not being toxic, has thermotolerant coliforms and a high concentration of Al^{3+} can bring toxic effects to crops, such as promoting soil acidity and, consequently, reduce the productivity of the plants.

4.3.4 Conclusions

This work evaluated the Al^{3+} recovery from the sludge generated during the electrocoagulation of an urban secondary effluent of a wastewater treatment plant in southern Brazil. For this, several experiments were conducted using sulphuric acid, acid mine drainage, and mine-impacted water as leaching agents, in both wet and dry sludge samples. The results showed that only the use of sulphuric acid in wet sludge was capable of achieving a high Al^{3+} recovery. This method recovered 94.26% of the aluminium from the wet sample after only 15 minutes of an experiment at pH 2 and 100 rpm. The statistical optimization of this method showed that pH is the most influential variable. The optimal condition for Al^{3+} recovery recommended to be applied in practice was found to be at pH 1.20 and stirring speed of 100 rpm, in which case recovery of 95.73% of the aluminium is predicted. The results indicated that neither acid mine drainage nor mine-impacted water were potential substitutes for sulphuric acid. The acid leaching experiments showed that the total amount of aluminium recovery from

the sludge was lower than 2.22% using these solutions. However, the AMD and MIW ended up being treated during the acidic leaching process with dry sludge and had their pH neutralized and metallic ions removed. Finally, the acid leaching process using sulphuric acid allows the recovery of Al^{3+} and, consequently, a 45.83% reduction in sludge solid mass, which does not present toxicity after neutralizing its pH, showing itself to be adequate and safe in terms of pathogenic contaminants for use in agriculture (thus increasing the recycling of nutrients due to the presence of phosphate and nitrate). Therefore, the study provides sludge management using a simple, low-cost, and highly efficient method, in which the resulting sludge is seen as a value-added product. In order to continue this research, potential uses of the leached solutions containing dissolved Al^{3+} will be studied next aiming to contribute to the recovery of wastes and to the circular economy.

4.4 RECOVERY OF Al^{3+} FROM THE SLUDGE OF AN EMBR AND EVALUATION OF ITS POTENTIAL REUSE AS COAGULANT AGENT AND RAW MATERIAL FOR POTASH ALUM PRODUCTION

Este item é referente aos resultados das Etapa 5 da pesquisa, e foram escritos em forma de artigo para futura publicação.

Abstract

The present study aimed to evaluate the potential use of recovered Al^{3+} from the sludge of an electro membrane bioreactor (EMBR). First, the Al^{3+} contained in the EMBR sludge was recovered through acid leaching with sulphuric acid. The recovered Al^{3+} (236 mg.L^{-1}) was then evaluated for two different possibilities: i) as a coagulant agent in chemically enhanced primary treatment (CEPT) of municipal wastewater; and ii) as raw material for obtaining commercial products containing aluminum salts. Response surface methodology (RSM) was used to determine the most favourable coagulant Al^{3+} dose (between 5.50 and 104.50 mg.L^{-1}) and coagulation pH (between 5.59 and 8.41), for CEPT of municipal wastewater. The RSM indicated that the ideal conditions are a coagulant Al^{3+} dose of 75.84 mg.L^{-1} and pH 7.27. Under these same conditions, a comparison assay was made with a commercial coagulant (alum sulphate), and the results indicated that both have similar removal capacity for turbidity, colour, phosphate, total nitrogen, and iron. As a raw material, the recovered Al^{3+} was proved to be

viable in the production of potash alums, capable of producing 3.757 g of this material using 1 L of solution containing 236 mg Al^{3+} recovered at pH 3.76. These alums were similar in shape and colour to potash alums made with virgin alum sulphate. Finally, the study discusses how circular economy (CE) principles applied to the recovery of metals from sewage sludge can contribute to more sustainable wastewater treatment.

Keywords: sewage sludge, electro membrane bioreactor, acid leaching, circular economy, resource recovery.

4.4.1 Introduction

In the last decade, the use of electro membrane bioreactors (EMBRs) for wastewater treatment has attracted the attention of researchers. This is because it was noted that EMBRs provide a simultaneous improvement in the removal of pollutants and in the hydraulic performance of membrane bioreactors (MBRs). This occurs because this technology operates through the oxidation of an anode, which by its turn releases metal ions (like Al^{3+}) in the wastewater that act as a coagulant, and end up accumulating in the resulting sludge (ASIF et al., 2020). Battistelli et al. (2018) observed a 15-fold increase in the concentration of aluminium in the sludge of an EMBR after 30 days of operation using aluminium anode. Giwa et al. (2015) observed a content of 700 g $Al.Kg^{-1}$ in the sludge of an EMBR after 120 days of operation using aluminium anode. Recovering metal ions from the sludge can improve the sustainability of wastewater treatment plants (WWTPs). This is because reduce the volume of sludge and consequently the burdens associated with its disposal (OOI et al., 2018), besides enabling the recovered metal ions to be used in a diverse set of commercial applications (CHAKRABORTY; BALUSANI; SABOURIN; et al., 2020).

The recovery of metal ions from the sludge can be done through the acid leaching process. In it, the sludge pH is reduced (usually to below 3) by the addition of a strong inorganic acid (often sulphuric acid), promoting the solubilization of the metal ions (ULMERT; SÄRNER, 2005). The recovery of aluminium ions (Al^{3+}) from the sludge using this process can range from 40 to 100% (OOI et al., 2018). The recovered metal ions can be reused as a coagulant during the physicochemical treatment of wastewaters, aiming at the removal of chemical oxygen demand (COD), total suspended solids (TSS), phosphate, turbidity, and heavy

metals (AHMAD et al., 2021). The process is named chemically enhanced primary treatment (CEPT), and its use has already been proved advantageous in reducing the aforementioned pollutants in wastewater treatment (OWODUNNI; ISMAIL, 2021). Furthermore, the use of recovered coagulants reduces the requirement for fresh ones (CHAKRABORTY; BALUSANI; SABOURIN; et al., 2020).

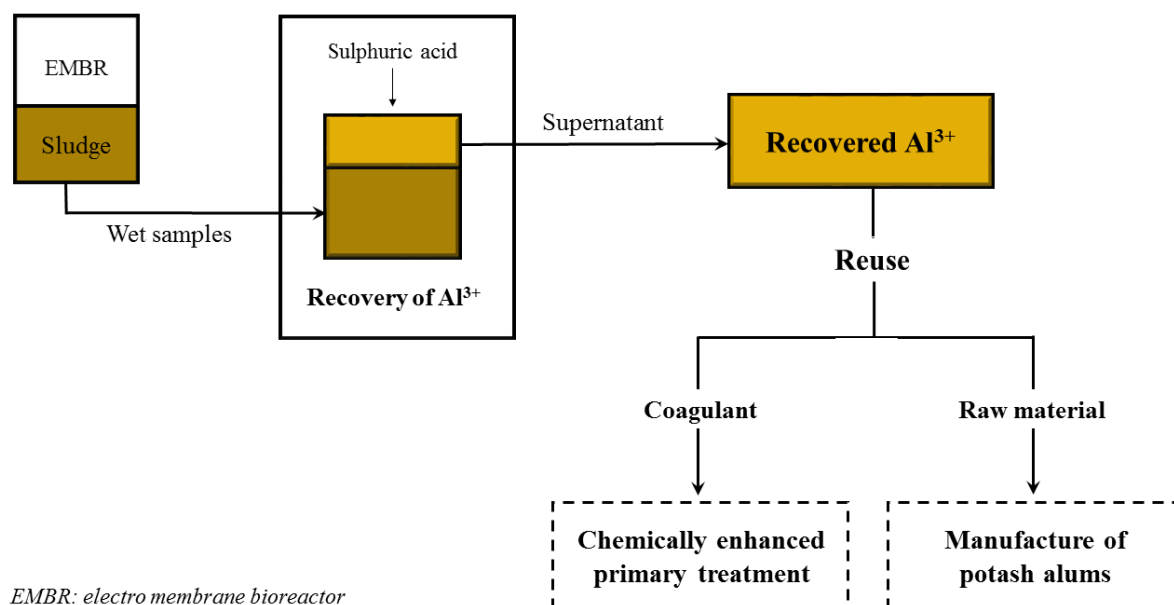
Another possibility is reusing the recovered Al^{3+} in the manufacturing of products requiring such metal ion. This can be the case, for instance, in the manufacture of potassium aluminium sulphate dodecahydrate (i.e. potash alum), and this could reduce impacts associated with purchasing virgin aluminium sulphate (BIRNIN-YAURI; ALIYU, 2014). Potash alums are small crystalline structures, belonging to a large family of isomorphous compounds called alums. It is widely used in manufacturing of antiperspirants, cleansing products, skincare products, food additives, and even medical applications (ABDULWAHAB et al., 2019). These possibilities contribute to the circular economy (CE) models as strategies for industries to maximize resource efficiency, decoupling economic development from the generation of wastes (CHEN et al., 2020; NAVARRO et al., 2020).

This paper evaluates two possibilities for reusing the recovered Al^{3+} from the sludge of an EMBR treating synthetic wastewater. Firstly, the recovered Al^{3+} was evaluated as potential coagulant agent during the CEPT of municipal wastewater, and the results compared to a virgin coagulant. Secondly, the possibility of using the recovered Al^{3+} as raw material for the production of potash alums was verified. These applications were discussed in terms of their potential for contributing to circular economy principles for a more sustainable wastewater treatment. The paper is structured as follows: Section 4.4.2 describes the materials and methods used to perform the Al^{3+} recovery, CEPT and potash alum production experiments, as well as characterization of the sludge and the recovered Al^{3+} solution. Section 4.4.3 is about the results and discussion, including the characteristics of the solution containing recovered Al^{3+} , the optimization of the coagulant Al^{3+} dose for the treatment of municipal wastewater and the comparison of its efficiency with a virgin coagulant, its effectiveness as raw material for production of potash alums, and an overall view of these results from the CE perspective. Finally, section 4.4.4 includes the main conclusions about the potential reuse of recovered Al^{3+} from EMBR sludge.

4.4.2 Materials and methods

In this section, the methodological steps are commented in detail. It begins with the collection and characterization of the sludge generated in an EMBR treating synthetic wastewater (section 4.4.2.1). After, the Al^{3+} recovery experiment is described (section 0), including the physicochemical characterization of the solution containing recovered Al^{3+} . Lastly, the proposed reuse of the recovered Al^{3+} is analysed in detail, including its use as coagulant agent in CEPT of municipal wastewater, and as raw material in the production of potash alums (section 4.4.2.3). These steps are summarized below in Figure 33.

Figure 33 – Scheme showing the experimental steps followed in the methodology.



All analyses were performed according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017). Table 34 shows the method and equipment used for each parameter analysed.

Table 34 – Physicochemical parameters, methods, and equipment used for analysis.

Parameter	Unit	Method	Equipment
Al ³⁺	mg.L ⁻¹	Aluminon	
COD*	mg.L ⁻¹	Dichromate Digestion	
Colour (Apparent and true)	mg.L ⁻¹ Pt	Platinum-Cobalt	Spectrophotometer Hach 5000
Fe _{total}	mg.L ⁻¹	Ferover	
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	Molybdovanophosphoric Acid	
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	Sulfaver	
Total-N	mg.L ⁻¹	Persulfate Digestion	
Turbidity	NTU	Nephelometric	Turbidimeter Hach 2100P
pH	-	Potentiometric	pH meter Thermo Fisher

*Soluble chemical oxygen demand

4.4.2.1 Composition of synthetic wastewater and Al³⁺ content in the EMBR sludge

Sludge samples were obtained from a lab-scale EMBR operated in a sequential batch to treat synthetic wastewater (Table 35 shows its composition used to simulate real sewage). The electric current density applied in the reactor was 10 A.m⁻² under an intermittent operation mode (6 min ON/30 min OFF), totalling an electric current application time of 1.2 h per day (for details see Souza et al., 2020). The amount of aluminium in the resulting sludge after 204 days of treatment was measured by atomic absorption spectrometry with flame atomization (PINAACLE 900T). For the analysis, initially, a sample of 1 L of sludge was oven-dried at 105 °C for 24 hours and then subjected to acid digestion using hydrochloric acid by refluxing the sample according to the procedure described by USEPA 3050M (EPA, 1996). The measurement indicated a content of 236 mg Al.L⁻¹ of wet sludge.

Table 35 – Composition of synthetic wastewater.

Compound	Chemical formula	Concentration (mg.L ⁻¹)
Sodium acetate	CH ₃ COONa	600.00
Potassium phosphate dihydrogen	KH ₂ PO ₄	230.00
Ammonium chloride	NH ₄ Cl	200.00
Magnesium sulfate heptahydrate	MgSO ₄ ·7H ₂ O	10.00
Calcium chloride dihydrate	CaCl ₂ ·2H ₂ O	7.30
Copper(II) sulfate pentahydrate	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.20
Zinc sulfate heptahydrate	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2.20
Cobalt(II) chloride hexahydrate	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.50
Ferrous sulfate monohydrate	FeSO ₄ ·H ₂ O	5.00
Manganese(II) sulfate monohydrate	MnSO ₄ ·H ₂ O	2.15

4.4.2.2 Recovery of Al^{3+} from the sludge

Sludge samples (100 mL) were acidified by adding 4 M sulphuric acid solution until reaching pH 1.2 and then shaken for 15 minutes at a temperature of 25 °C and constant stirring of 100 rpm (Dubnoff thermostatic bath NT232). The solution was sedimented, and the supernatant was removed and characterized in terms of Al^{3+} , Fe_{total} , SO_4^{2-} , turbidity, true and apparent colour, COD, PO_4^{3-} , Total-N, and pH, after vacuum filtration on cellulose acetate membrane (0.45- μ m pore diameter).

4.4.2.3 Potential uses of the recovered Al^{3+}

The recovered Al^{3+} was evaluated as coagulant agent in the CEPT of municipal wastewater and as raw material in the production of potash alum. These are commented in detail next.

4.4.2.3.1 Use in CEPT

CEPT was performed based on previous literature findings (CHAKRABORTY; BALUSANI; SMITH; et al., 2020), using a jar test apparatus (JT-203). The process consists of adding coagulant to the solution (e.g. aluminium salts or iron salts (AHMAD et al., 2016)) to aid the clustering of suspended colloidal particles by neutralizing the charge of materials dispersed in wastewater. The flocs formed aggregate and settle to the bottom of the reactor (OWODUNNI; ISMAIL, 2021). Municipal wastewater samples (1 L) were mixed with coagulant (recovered Al^{3+}) in a stirring rate of 100 rpm for 1 min and 30 rpm for 20 min. After of 30 minutes of sedimentation, samples were collected and turbidity analysis was performed.

The municipal wastewater was taken from a sewage collection system (Florianópolis, Brazil), and characterized after vacuum filtration on cellulose acetate membrane (0.45- μ m pore diameter). Table 36 presents its physicochemical characterization.

Table 36 – Initial characterization of the municipal wastewater.

Parameters	Mean \pm standard deviation
pH	4.89 \pm 0.11
Apparent colour (mg.LPt ⁻¹)	810.00 \pm 42.43
True colour (mg.LPt ⁻¹)	61.50 \pm 3.54
Turbidity (NTU)	81.65 \pm 3.18
COD* (mg.L ⁻¹)	69.00 \pm 5.66
Total-N (mg.L ⁻¹)	64.00 \pm 1.41
PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	10.83 \pm 0.01
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	32.00 \pm 1.41
Al ³⁺ (mg.L ⁻¹)	0.14 \pm 0.10
Fe _{total} (mg.L ⁻¹)	0.13 \pm 0.01

*Soluble chemical oxygen demand

Experimental design for CEPT optimization

Different factors can affect the efficiency of the CEPT, among them are coagulant dose and pH. Optimizing these factors is desirable to reduce chemicals consumption (for pH adjustment and of the coagulant dose) (NAIR; AHAMMED, 2015). In this sense, the Response Surface Methodology (RSM) using Central Composite Rotatable Design (CCRD) was used to investigate the effects of these two independent variables to determine the best conditions for the process. The RSM is a mathematical and statistical tool used to optimize the process parameters and minimize the number of experiments (CHELLADURAI et al., 2020). The CCRD, in addition to the factorial points (minimum (-) and maximum (+)), considers the central (0) and axial points ($-\alpha$ and $+\alpha$), which allows checking the curvature of the established model. The distance between axial points and central point (α) is calculated using Equation 32, where k is the number of independent variables (SAHA; MAZUMDAR, 2019). The coagulant Al³⁺ dose and coagulation pH were the independent variables evaluated in five different levels ($-\alpha$, -1, 0, +1, $+\alpha$) (Table 38). Turbidity removal was chosen as the dependent variable since it reflects the removal of suspended colloidal particles, which are efficiently removed by the coagulation process (LIU et al., 2019).

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (32)$$

The combination of the levels resulted in the requirement of 11 assays in jar test (Table 38). The coagulant Al³⁺ dose was added to the municipal wastewater samples and their pH

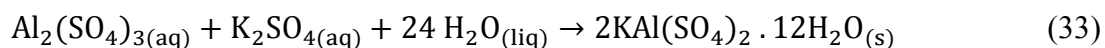
adjusted using 1 M NaOH before starting the CEPT (item 4.4.2.3.1). The CCRD results were evaluated in the STATISTICA 12 software (STATSOFT, 2015), through an analysis of variance (ANOVA) to estimate the independent variables that affect the coagulation process, and evaluate the prediction of the mathematical model. A Pareto chart was generated to assess the effect of these factors. Finally, 2D and 3D response surface plots were created to easy the visualization of turbidity results in relation to the coagulant Al^{3+} dose and pH tested and to define the optimal operating condition for its removal.

Performance of recovered Al^{3+} coagulant in municipal wastewater treatment

The performance of the recovered Al^{3+} coagulant in wastewater treatment for removing several pollutants was compared to a virgin coagulant (aluminium sulphate, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica). Assays for CEPT (item 4.4.2.3.1) were performed under the same conditions of coagulant Al^{3+} dose and pH (determined previously) for both coagulants. At the end of the tests, the removal of Fe_{total} , turbidity, true and apparent colour, COD, PO_4^{3-} , and Total-N were evaluated. The tests were carried out in triplicate, and the results subjected to analysis of variance (ANOVA) using the R software (v3.6.3, 2020) to assess the statistical difference between treatments, at 95% confidence level. A p -value < 0.05 indicates statistical differences between treatments.

4.4.2.3.2 Use in the production of potash alum

The production of potash alum ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) using the recovered Al^{3+} was carried out on a bench scale test according to the reaction shown in Equation 33.



For this, 170 mL of the solution containing recovered Al^{3+} (236 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) had its pH adjusted to 3.76 by adding 1 M NaOH and was hot mixed with a solution containing potassium sulphate (0.3694 g) dissolved in distilled water (4 mL), after both solutions had been heated to 60 °C in a hot plate. The mixture was filtered through a 0.45- μm cellulose acetate membrane to eliminate impurities and then left at room temperature (25 °C) to evaporate the solution and crystallize the alums. Because there was no crystallization of alums after 7 days, one

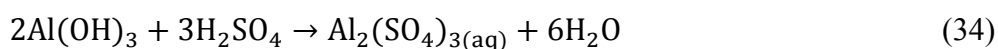
commercial alum crystal ($2\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (0.2785 g) was added to the solution to serve as a nucleation point and promote crystallization. This was successful, and after formed the crystals were washed with 30 mL of alcohol and vacuum filtered. Lastly, the dried alum crystals were weighed.

4.4.3 Results and discussion

In the next sections, the results are presented as follows. First, there is the characterization of the solution containing recovered Al^{3+} from the sludge of the EMBR (section 4.4.3.1). This is followed by the reuse of the recovered Al^{3+} as a coagulant in the treatment of municipal wastewater by CEPT, including the process optimization and the recovered Al^{3+} coagulant comparison with a virgin Al^{3+} coagulant (section 4.4.3.2). After, the reuse of the recovered Al^{3+} as a raw material for the potash alums production is discussed (section 4.4.3.3). Lastly, an overview from a CE perspective regarding the obtained results is explored (section 4.4.3.4).

4.4.3.1 Characterization of the solution containing recovered Al^{3+}

In the tests performed was possible to recover 100% of the Al^{3+} contained in the EMBR sludge, as a result of acid leaching at pH 1.2 and 100 rpm, according to the chemical reaction shown in Equation 34 (CHENG et al., 2012):



The addition of sulphuric acid in the sludge transforms aluminium hydroxides into its soluble species, enabling the separation of the metal ion from the sludge which consequently decreases the fraction of solids in it. The solid mass of the sludge after the aluminium recovery was reduced by 66.91%. However, the acid leaching process is not selective, and other compounds present in the sludge can be recovered along with the Al^{3+} , such as organic compounds, metal ions, nitrogen, and phosphorus, which have solubility at pH values similar to Al^{3+} (KEELEY et al., 2016; CHAKRABORTY et al., 2017). The solution containing

recovered Al^{3+} was characterized in terms of pH, apparent and true colour, turbidity, CODs, Total-N, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} and Fe_{total} , and the results are shown in Table 37.

Table 37 – Characterization of the solution containing recovered Al^{3+} .

Parameters	Mean \pm standard deviation
pH	1.20 \pm 0.01
Apparent colour (mg.LPt ⁻¹)	218.00 \pm 32.53
True colour (mg.LPt ⁻¹)	145.00 \pm 2.83
Turbidity (NTU)	6.21 \pm 0.72
CODs (mg.L ⁻¹)	585.00 \pm 59.40
TN (mg.L ⁻¹)	192.00 \pm 4.24
PO_4^{3-} (mg.L ⁻¹)	100.68 \pm 0.46
SO_4^{2-} (mg.L ⁻¹)	13200.00 \pm 282.84
Al^{3+} (mg.L ⁻¹)	236.00 \pm 22.98
Fe_{total} (mg.L ⁻¹)	1.41 \pm 0.18

The solution presents high concentration of Al^{3+} , due to the total recovery of the aluminium that was precipitated in the sludge, allowing its beneficial reuse in processes that use aluminium.

4.4.3.2 Reuse of the recovered Al^{3+} as a coagulant

This section presents and discusses the results regarding the reuse of the recovered Al^{3+} as coagulant in CEPTs. First, it is shown the optimization of the coagulant Al^{3+} dose and the coagulation pH through a factorial design. This is followed by evaluation the performance of the recovered Al^{3+} coagulant compared to a virgin coagulant in municipal wastewater treatment.

4.4.3.2.1 Optimization for CEPT

Eleven assays in jar test for CEPT were carried out to evaluate different coagulant Al^{3+} doses at different initial pHs of the mixture wastewater + coagulant and the resulting removal of turbidity from the municipal wastewater (Table 38). The results showed that turbidity removal ranged from 83.17% to 99.66%. The ANOVA (Table 39) showed that the coagulant Al^{3+} dose (both linear and quadratic forms) affects the removal of turbidity during the CEPT (p -value $<$ 0.05 means that the factor affects the process on turbidity removal at a confidence level above 95%). The ANOVA presented $F_{\text{Calculated}} > F_{\text{Tabulated}}$ for the significant variable

(dose), indicating the model proposed for turbidity removal is valid within the 95% confidence interval and no adjustment is needed with the range evaluated. The fit of the attained model was verified by the coefficient of determination (R^2) generated by the ANOVA based on the distribution of residues, that is, turbidity values predicted by the model versus turbidity values observed experimentally. A model is considered well-adjusted when it presents R^2 above 80% (DIAS et al., 2021). The obtained value of R^2 was 0.85809, indicating a well-adjusted of the data to the model, where 85% of the experimental data fit the predicted model.

Table 38 – Factorial design results for turbidity removal in the STATISTICA 12 software.

Independent Variable	Levels				
	(-1.414)	(-1)	(0)	(+1)	(+1.414)
Coagulant Al ³⁺ dose (mg.L ⁻¹)	5.50	20	55	90	104.50
pH	5.59	6	7	8	8.41
Assay	Dose (mg.L ⁻¹)	pH		Turbidity removal (%)	
1	20	6		97.05	
2	20	8		93.17	
3	90	6		99.56	
4	90	8		99.22	
5	5.5	7		83.17	
6	104.5	7		99.17	
7	55	5.59		99.66	
8	55	8.41		98.32	
9	55	7		99.29	
10	55	7		99.34	
11	55	7		99.00	

Table 39 – Analysis of variance (ANOVA) for turbidity removal (2² factorial design).

	SS	df	MS	F _{Calculated}	F _{Tabulated} ^a	p-value
Dose (L)	121.5847	1	121.5847	17.43714	5.05	0.008690
Dose (Q)	68.3256	1	68.3256	9.79896	5.05	0.025948
pH (L)	4.6795	1	4.6795	0.67112	5.05	0.449932
pH (Q)	1.0783	1	1.0783	0.15464	5.05	0.710345
Dose (L) by pH (L)	3.1329	1	3.1329	0.44931	5.05	0.532373
Error	34.8637	5	6.9727			
Total SS	245.6687	10				

L: linear. Q: quadratic. SS: sum of squares. df: degrees of freedom. MS: mean square. F: factor. *p* probability^a Tabulated values for a 95% confidence level (BOX et al., 1978).

The Pareto chart shown in Figure 34 (a) demonstrates the effect of factors on turbidity removal. Besides indicating which factors have a significant effect at a 95% confidence level (those exceeding the red line), it also shows intensity of the factors (size of bars). Positive values mean that increasing levels lead to an increase in turbidity removal, while negative values indicate a decrease in turbidity removal with increasing levels (NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2020). It can be seen that, in addition to affecting turbidity removal more intensely than pH, the coagulant Al^{3+} dose has a significant effect on the variable response (bars crossing the red line, indicating p -value < 0.05). The positive effect for dose (linear form) indicates that with increasing coagulant Al^{3+} dose there is an increase in turbidity removal.

Figure 34 – (a) Pareto chart of standardized effects; (b) 2D contour plot; (c) 3D surface plot.

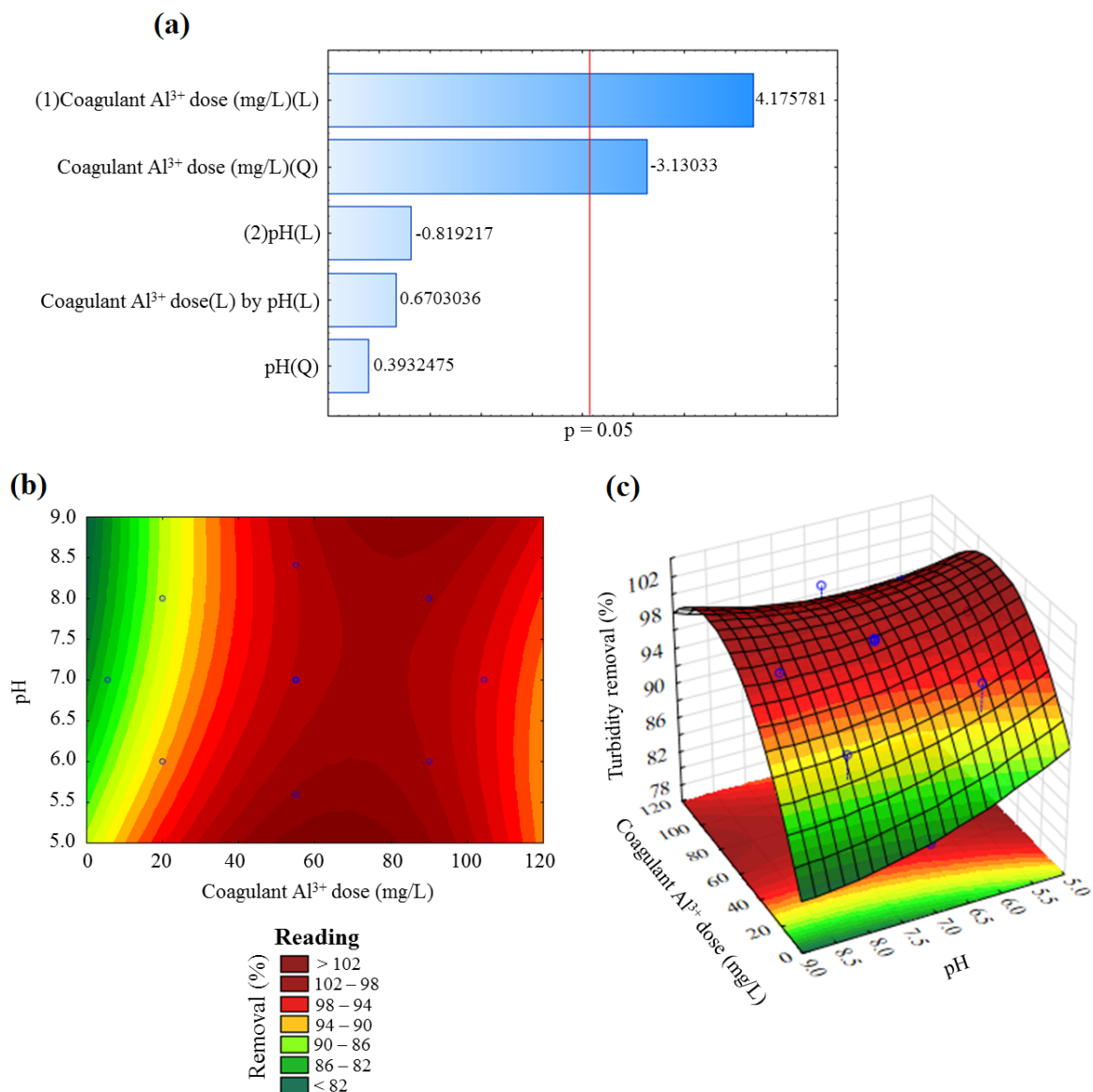


Figure 34 (b) and (c) show how the response variable changes as a function of the adjustment of the independent variables, and allow finding the optimum point for turbidity removal. The results indicate that more than 98% of turbidity removal was observed with a coagulant Al^{3+} dose between 40 and 110 mg.L^{-1} as Al^{3+} , and that it was independent of pH - which confirmed the relationship of the dose as the significant variable during the process. It is also observed that, for coagulant dose values below 40 mg.L^{-1} , as the coagulant Al^{3+} dose decreases, the removal of turbidity also decreases, regardless the pH, to values below 90%.

From these results, the statistical software calculates the optimal point (named critical point) on the surface for turbidity removal. The critical point leads to the stability of the CEPT process in turbidity removal and is classified as maximum, minimum or saddle point. According to the software, the critical point is related to the saddle point on the surface predicts 100.26% of turbidity removal for a coagulant Al^{3+} dose of 75.84 mg.L^{-1} as Al^{3+} and pH 7.27. It is noteworthy that the extrapolation of values ($>100\%$) is due to the computer program that does not consider the measurement units associated with physical quantity. Thus, only turbidity removal efficiency values between 0 and 100% must be considered.

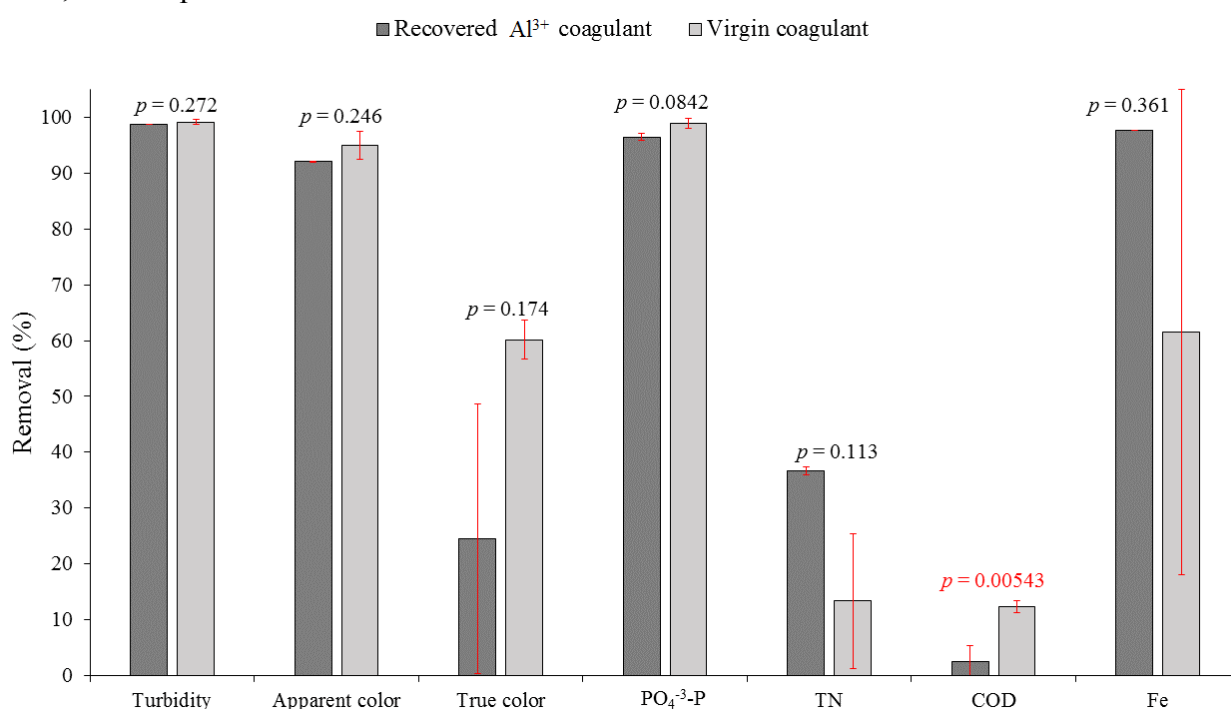
4.4.3.2.2 Performance of recovered Al^{3+} coagulant in municipal wastewater treatment

The performance of the recovered Al^{3+} as coagulant was compared with a virgin coagulant for CEPT of municipal wastewater. The tests were carried out using a coagulant Al^{3+} dose of 75.84 mg.L^{-1} and pH 7.27 for both (conditions selected as optimal for removal of turbidity from municipal wastewater according to RSM – see previous section). Figure 35 shows the efficiency of coagulants for removing from the wastewater the analysed parameters.

The use of the recovered Al^{3+} as a coagulant in the CEPT of municipal wastewater was proved to be viable. The results of the ANOVA showed that there is no statistical difference between the recovered Al^{3+} coagulant and the virgin coagulant (same dose of Al^{3+}) for the removal of turbidity, apparent and true colour, total nitrogen, phosphate, and iron (p -value > 0.05). The high efficiency of recovered Al^{3+} coagulant in removing phosphate ($> 96.52\%$) is of great interest in municipal wastewater treatment. The removal of phosphorus from wastewater is necessary to prevent eutrophication of freshwater and can be carried out chemically or biologically. However, the chemical removal of phosphorus through the coagulation process implies a wide use of coagulants (BERTANZA et al., 2020), which confers a high cost with them, and may make the process unfeasible in some WWTPs (ZHANG et al., 2014). The

Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR), on the other hand, is hampered by the various limitations of the process, such as the need for an aerobic and anaerobic environment, and the control of several operational factors (FOLLMANN; RODRIGUES et al., 2020). Thus, the use of the recovered Al^{3+} presents itself as a viable and low-cost alternative for phosphorus removal.

Figure 35 – Efficiency of the recovered coagulant compared to virgin coagulant in municipal wastewater treatment. The red error bars represent the standard deviation from the mean of the values, and the p-value indicates the statistical difference between treatments when < 0.05 .



Regarding the removal of soluble COD, ANOVA showed that there is a statistical difference between the coagulants, with greater efficiency for the virgin coagulant (p -value < 0.05). Whereas the recovered Al^{3+} coagulant removed 2.52% of COD, the virgin coagulant removed 12.32% of COD. As discussed earlier, the Al^{3+} recovery process from the sludge is not selective, that is, other compounds are recovered along with the aluminium, as seen in Table 37. COD in the recovered Al^{3+} coagulant is higher than in the wastewater to be treated (Table 36). Thus, when reusing recovered Al^{3+} as coagulant, these other compounds enter the effluent to be treated, increasing the load of pollutants to be removed. This explains these efficiencies for COD removal by the recovered Al^{3+} coagulant, since the concentration of COD in the wastewater to be removed was 3 times higher.

4.4.3.3 Reuse of the recovered Al^{3+} as raw material for potash alums production

The use of the recovered Al^{3+} as a raw material for the production of potash alums (Figure 36) proved to be an interesting option. The experiment demonstrated that it is possible to produce 3.757 g of potash alums using 1 L of solution containing recovered Al^{3+} (236 mg/L) at pH 3.76 (Figure 36 (b)). The produced potash alums had a crystalline appearance similar to potash alums made with virgin raw material (Figure 36 (a)), but with a slightly yellowish colour in some points, due to iron and organic impurities that may have precipitated, and with bigger size. The disadvantage of the process is its long crystallization time (48 days, while for alums using virgin raw material was only 3 days) - time required for the solution to evaporate, as the high solubility of potash alums in water dissociates them. Therefore, it is recommended to concentrate the solution as much as possible before evaporation step.

It was observed that the concentration of the solution containing recovered Al^{3+} through heating intensifies the colour of the filtrate over time, resulting in a greater degree of organic and iron impurities in the solution (i.e. colour) (Figure 37). Thus, in view of the higher degree of purity of the crystals, it is not recommended to heat the solution.

Figure 36 – Potash alums obtained from (a) aluminium sulphate, (b) recovered Al^{3+} .

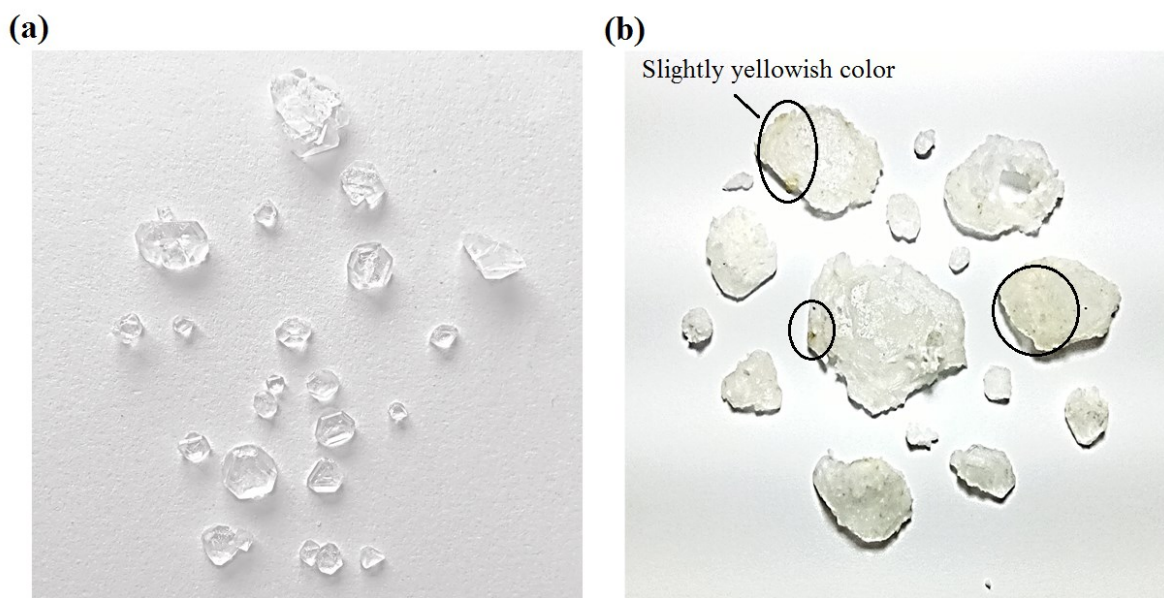
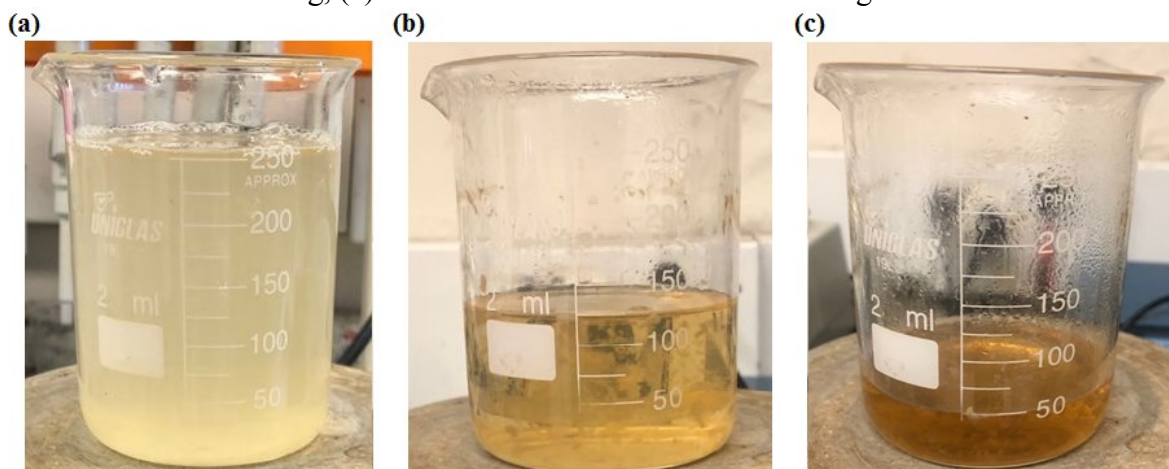


Figure 37 – Intensification of the colour of the recovered Al^{3+} solution over time, with the concentration of the solution through heating. (a) Al^{3+} solution at zero time, (b) Al^{3+} solution after 20 hours of heating, (c) Al^{3+} solution after 24 hours of heating.



4.4.3.4 Overview of the results from a circular economy (CE) perspective

Wastewater treatments can improve their sustainability by recovering products from what was previously considered waste. Examples are water reuse by applying advanced treatments, and electricity generation from the sludge by anaerobic digestion and thermal treatments. These are strategies embodied in the CE concept, more particularly recovering of resources (e.g. water and electricity), although other opportunities are possible, such as biofuels, biomaterials, enzymes, metals and nutrients (GHERGHEL et al., 2019). The recovery of Al^{3+} contained in the sludge can provide a two-fold benefit: i) closing loops for the aluminium presented in the sludge, and ii) facilitate sludge use in the agricultural sites. For the first, the aluminium recovered from the sludge was proved to viable as coagulant agent and as raw material for production of materials aluminium-based as potash alums. This is pair with CE strategy of closing resource loops (MORSELETTO, 2020). For the second, the removal of aluminium and other metals from the sludge decreases its ecotoxicity and leaching of metals to freshwater, thus making its use as fertilizer less harmful to the environment (YANG et al., 2020). This possibility will be further evaluated in a future study by the authors.

4.4.4 Conclusions

The results show the feasibility and efficient performance of the acid leaching process by sulfuric acid in the recovery of Al^{3+} present in the sludge from electro membrane bioreactors. The application of this technique had never been used for this purpose in the sludge of EMBR, and it proves to be highly sustainable and economic because it allows the reducing the solid mass of the sludge by 66.91% and consequently the costs of its final disposal and the risks associated with aluminium to the environment and the health of the population. In addition, the Al^{3+} recovered from the sludge can be reused as a coagulant and a raw material in the production of potash alums, leading to the concept of the circular economy. The ideal conditions for reusing recovered Al^{3+} as coagulant in the primary treatment of wastewater, selected according to the response surface methodology, are a dose of $75.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as Al^{3+} and pH 7.27. Under these conditions, there is no statistical difference between recovered coagulant and virgin coagulant in the removal of turbidity, apparent and true colour, Fe ions, phosphate, and Total-N from municipal wastewater, highlighting the high efficiency of phosphate removal (96.52%), which is an advantage for wastewater treatment plants, given the difficulty of biological phosphorus removal, and the high costs of commercial coagulants for chemical removal. The reuse of the recovered Al^{3+} proved to be viable also as a raw material in the production of potash alums, being possible to produce 3.757 g using 1 L of solution containing recovered Al^{3+} at pH 3.76. Finally, the study contributes to a more sustainable management of sewage treatment, through the recovery and reuse of Al^{3+} from the EMBRs sludge.

5 CONCLUSÕES

As conclusões do trabalho são apresentadas de acordo com os objetivos da pesquisa:

- Quanto ao primeiro objetivo específico: Avaliar o impacto do processo de eletrocoagulação sobre o processo biológico no tratamento de esgoto sanitário

A eletrocoagulação associada ao processo biológico proporciona qualidade superior ao esgoto municipal tratado. A aplicação adequada de densidade de corrente em modo de exposição intermitente (10 A.m⁻², 6'ON/18'OFF, respectivamente) além de proporcionar remoção de 100% de fósforo após 7 horas de tratamento, estimula a atividade dos microrganismos, proporcionando maior remoção de NH₄⁺ e DQO.

- Quanto ao segundo objetivo específico: Determinar as melhores condições de eletrocoagulação na remoção de matéria orgânica e nutrientes de esgoto sanitário e na melhoria da filtrabilidade do licor misto

As condições ideais de eletrocoagulação ao tratamento de esgoto sanitário, determinadas via planejamento fatorial, são: densidade de corrente de 10 A.m⁻², modo de exposição 6'ON/30'OFF e pH inicial 8. Nestas condições é possível alcançar elevada qualidade do efluente tratado, com remoção de 99,51% de PO₄³⁻, 98,56% de NH₄⁺ e 99,04% de DQO, após 48 horas de tratamento; além de 98,76% de melhoria na filtrabilidade do licor misto. A aplicação destas condições operacionais não causa impactos negativos à biomassa do sistema, proporcionando a estimulação da atividade dos microrganismos, principalmente daqueles relacionados à nitrificação.

- Quanto ao terceiro objetivo específico: Avaliar diferentes métodos de lixiviação ácida na recuperação do íon alumínio contido no lodo de processos de eletrocoagulação

O processo de lixiviação ácida utilizando lodo *in natura* e ácido sulfúrico foi o método mais eficiente para recuperação de alumínio contido no lodo de processo de eletrocoagulação, possibilitando a recuperação de 94,26% de alumínio em pH 2 e velocidade de agitação de 100

rpm, após 15 minutos. Nas mesmas condições de pH e velocidade de agitação é possível recuperar apenas 22,82% de alumínio utilizando lodo seco e ácido sulfúrico, em um período de 240 minutos. A utilização da DAM e AIDAM como substitutos ao ácido sulfúrico não é uma opção viável para recuperação do alumínio. Os experimentos de lixiviação ácida mostram que a quantidade total de alumínio recuperado do lodo é inferior a 2,22% usando essas soluções. As condições ideais do método de lixiviação ácida utilizando lodo *in natura* e ácido sulfúrico foram: pH 1,20 e velocidade de agitação de 100 rpm. Nestas condições é prevista a recuperação de 95,73% do alumínio, após 15 minutos de processo.

- Quanto ao quarto objetivo específico: Avaliar o potencial do lodo de processo de eletrocoagulação após recuperação do íon alumínio, para uso seguro na agricultura

O lodo do processo de eletrocoagulação, após recuperação do alumínio por lixiviação ácida com ácido sulfúrico, é seguro e adequado para uso na agricultura após a neutralização do pH. A ausência de agentes patogênicos e de toxicidade, aliada a presença de nutrientes (67,06 mg.L⁻¹ de PO₄³⁻ e 125,63 mg.L⁻¹ de NO₃⁻), faz com que o lodo seja uma opção viável para reciclagem de nutrientes na agricultura. Além disso, o processo de lixiviação ácida reduz 45,83% da massa sólida do lodo, o que garante a diminuição dos custos com a destinação do lodo.

- Quanto ao quinto objetivo específico: Verificar a viabilidade de reutilização do íon alumínio recuperado como agente coagulante em ensaios de tratamento convencional de esgoto sanitário e como matéria-prima na produção de alúmens de potássio

O alumínio recuperado do lodo de eletrobiorreatores a membrana possui potencial de reutilização como agente coagulante no tratamento primário de esgoto sanitário e como matéria-prima na produção de alúmen de potássio. As condições ideais para promover um efluente final com elevada qualidade foram: dose de coagulante de 75,84 mg.L⁻¹ e pH inicial de 7,27. Nessas condições é possível remover 98,77% de turbidez, 92,10% de cor aparente, 36,64% de nitrogênio total, 97,73% de íons de ferro, e 96,52% de fosfato. Esses resultados não diferem estatisticamente dos resultados de remoção alcançados por um coagulante comercial (sulfato de alumínio), indicando elevada viabilidade do reaproveitamento de alumínio recuperado como

agente coagulante. Destaca-se ainda, as vantagens proporcionadas às ETEs com a remoção eficiente de fósforo, a qual é um problema recorrente nas estações de tratamento, bem como a diminuição dos gastos com coagulantes comerciais. O reaproveitamento do alumínio recuperado é viável também como matéria-prima na produção de alúmen de potássio, sendo possível produzir 3,757 g utilizando 1 L de solução recuperada (236 mg Al.L^{-1}) em pH 3,76. A utilização de alumínio recuperado para produção de alúmens também traz vantagens econômicas ao processo, reduzindo os gastos com sulfato de alumínio, além da utilização destes compostos para diversos fins, também como agentes coagulantes, na indústria de papel, no curtimento de couro, na fabricação de cosméticos e produtos de limpeza, entre outros.

Conclusão geral:

A pesquisa efetuada, que teve como norte o tratamento de esgoto sanitário e o aproveitamento e valorização de resíduos resultantes do processo de EC, destaca-se pelo caráter sustentável da metodologia proposta. Além do tratamento fornecer excelentes porcentagens de remoção de poluentes do esgoto sanitário secundário, o alumínio procedente dos ânodos de sacrifício foi recuperado do lodo e utilizado como agente coagulante e como matéria-prima para a obtenção de alúmens; e o lodo resultante, após neutralização do pH, mostrou-se adequado e seguro para uso na agricultura como condicionador de solos. Desta forma, o objetivo geral da pesquisa foi alcançado.

6 RECOMENDAÇÕES

- Utilizar o alumínio recuperado de lodo de processo de eletrocoagulação para produção de zeólitas;
- Analisar os alúmens de potássio produzidos a partir do alumínio recuperado de lodo e aplicar os mesmos na produção de outros compostos comerciais;
- Aplicar ultrassom para diminuir o tempo de cristalização dos alúmens;
- Avaliar a presença de metais pesados no lodo após a recuperação de alumínio;
- Realizar ensaios de toxicidade crônica com o lodo após a recuperação do alumínio;
- Aplicar o lodo de processo de eletrocoagulação após a recuperação do alumínio em diferentes culturas;
- Desenvolver um estudo de viabilidade econômica da recuperação e reutilização do alumínio;
- Desenvolver um modelo de economia circular para recuperação e reutilização de alumínio de lodos de processo de eletrocoagulação.

REFERÊNCIAS

ABDULWAHAB, A. M.; ABDULLAH, Y.; AL-MAGDASHI, A.; et al. Growth, structure, thermal, electrical and optical properties of potassium aluminum sulfate dodecahydrate (potash alum) single crystal. **Chinese Journal of Physics**, v. 60, p. 510–521, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.05.034>>. .

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos**, p. 21, 2004. Rio de Janeiro.

AHMAD, T.; AHMAD, K.; AHAD, A.; ALAM, M. Characterization of water treatment sludge and its reuse as coagulant. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 606–611, 2016. Elsevier Ltd.

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

ALSHAWABKEH, A. N.; SHEN, Y.; MAILLACHERUVU, K. Y. Effect of DC Electric Fields on COD in Aerobic Mixed Sludge Processes. **Environmental Engineering Science**, v. 21, n. 3, p. 321–329, 2004.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23rd ed. Washington D.C.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.

APHA, A. A. P. H. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22nd ed. Washington D.C, 2012.

APHA, A. A. P. H. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22nd ed. Washington DC, 2017.

ASFAHA, Y. G.; TEKILE, A. K.; ZEWGE, F. Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100261, 2021. Elsevier Ltd.

ASIF, M. B.; MAQBOOL, T.; ZHANG, Z. Electrochemical membrane bioreactors: State-of-the-art and future prospects. **Science of the Total Environment**, v. 741, p. 1–18, 2020. Elsevier B.V.

ATTOUR, A.; TOUATI, M.; TLILI, M.; et al. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 123, p. 124–129, 2014. Elsevier B.V.

AYRES, R. M.; MARA, D. D. **Analysis of wastewater for use in agriculture**. Geneva: World Health Organization, 1996.

BANI-MELHEM, K.; ELEKTOROWICZ, M. Development of a Novel Submerged Membrane

Electro-Bioreactor (SMEBR): Performance for Fouling Reduction. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 3298–3304, 2010.

BANI-MELHEM, K.; ELEKTOROWICZ, M. Performance of the submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for wastewater treatment and fouling reduction. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1–2, p. 434–439, 2011.

BANI-MELHEM, K.; SMITH, E. Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system. , v. 198–199, p. 201–210, 2012.

BASSALA, H. D.; DEDZO, G. K.; BEMEMBA, C. B. N.; et al. Investigation of the efficiency of a designed electrocoagulation reactor: Application for dairy effluent treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 122–127, 2017. Institution of Chemical Engineers. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.002>>..

BATTISTELLI, A. A. **Eletrorreator a membrana aplicado ao tratamento de efluentes sanitários objetivando a remoção de nutrientes e o controle da colmatação**, 2018. 230 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

BATTISTELLI, A. A.; BELLI, T. J.; COSTA, R. E.; et al. Application of low - density electric current to performance improvement of membrane bioreactor treating raw municipal wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1–12, 2018.

BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 423–430, 2008.

BERTANZA, G.; MENONI, L.; CAPOFERRI, G. U.; PEDRAZZANI, R. Promoting biological phosphorus removal in a full scale pre-denitrification wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Management**, v. 254, p. 109803, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109803>>..

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965–977, 2008.

BEZIRGIANNIDIS, A.; CHATZOPOULOS, P.; TSAKALI, A.; NTOUGIAS, S.; MELIDIS, P. Renewable energy recovery from sewage sludge derived from chemically enhanced precipitation. **Renewable Energy**, v. 162, p. 1811–1818, 2020. Elsevier Ltd.

BIANCHINI, A.; BONFIGLIOLI, L.; PELLEGRINI, M.; SACCANI, C. Sewage sludge management in Europe: a critical analysis of data quality. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 18, n. 3, p. 226, 2016.

BIRNIN-YAURI, A. .; ALIYU, M. Synthesis and Analysis of Potassium Aluminium Sulphate (Alum) from Waste Aluminium Can. **International Journal of Advanced Research in**

Chemical Science (IJARCS), v. 1, n. 8, p. 1–6, 2014.

BOREA, L.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V. Application of electrochemical processes to membrane bioreactors for improving nutrient removal and fouling control. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 1, p. 321–333, 2017.

BORTOLOTTO, T.; SILVA, J. DA; SANT'ANA, A. C.; et al. Evaluation of toxic and genotoxic potential of a wet gas scrubber effluent obtained from wooden-based biomass furnaces: A case study in the red ceramic industry in southern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 143, p. 259–265, 2017. Elsevier Inc. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.033>>.

BOX, G.; HUNTER, W.; HUNTER, S. **An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building, Statistics for Experimenters**. Wiley, New York, 1978.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 498**, p. 1–21, 2020.

BRAZIL. National Council of the Environment (CONAMA). **Resolution N° 430**, p. 1–9, 2011.

BREDA, C. C.; SOARES, M. B.; TAVANTI, R. F. R.; et al. Successive sewage sludge fertilization: Recycling for sustainable agriculture. **Waste Management**, v. 109, p. 38–50, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.045>>.

BYRNE, P.; WOOD, P. J.; REID, I. The Impairment of River Systems by Metal Mine Contamination: A Review Including Remediation Options. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 19, p. 2017–2077, 2012. Taylor & Francis.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CHAKRABORTY, T.; BALUSANI, D.; SABOURIN, L.; et al. Fate of micropollutants in chemically enhanced primary treatment using recovered coagulants. **Journal of Environmental Management**, v. 269, p. 110815, 2020. Elsevier Ltd.

CHAKRABORTY, T.; BALUSANI, D.; SMITH, S.; et al. Reusability of recovered iron coagulant from primary municipal sludge and its impact on chemically enhanced primary treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 231, p. 1–9, 2020.

CHAKRABORTY, T.; GABRIEL, M.; AMIRI, A. S.; et al. Carbon and Phosphorus Removal from Primary Municipal Wastewater Using Recovered Aluminum. **Environmental Science and Technology**, v. 51, p. 12302–12309, 2017.

CHELLADURAI, S. J. S.; K., M.; RAY, A. P.; et al. Optimization of process parameters using response surface methodology: A review. **Materials Today: Proceedings**, p. 1–4, 2020. Elsevier Ltd.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11–41, 2004.

CHEN, J.-P.; YANG, C.-Z.; ZHOU, J.-H.; WANG, X.-Y. Study of the influence of the electric field on membrane flux of a new type of membrane bioreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, p. 177–180, 2007.

CHEN, Z.; CHEN, S.; LIU, C.; NGUYEN, L. T.; HASAN, A. The effects of circular economy on economic growth: A quasi-natural experiment in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 271, p. 122558, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122558>>. .

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

CHENG, W. P.; FU, C. H.; CHEN, P. H.; YU, R. F. Factors Affecting Aluminum Dissolve from Acidified Water Purification Sludge. **Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering**, v. 8, n. 8, p. 878–881, 2014.

CORRELL, D. Role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, n. 2, p. 261–266, 1998.

COSTA, R. E. DA. **Estudo comparativo das tecnologias de biorreator a membrana de leito móvel e biorreator a membrana convencional no tratamento de esgoto sanitário: avaliação do desempenho na remoção de nutrientes e da colmatção das membranas operando os reatores em batel**, 2018. 218 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

DANESHVAR, N.; ASHASSI SORKHABI, H.; KASIRI, M. B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 1–2, p. 55–62, 2004.

DIAS, A.; BORGES, A. C.; ROSA, A. P.; MARTINS, M. A. Green coagulants recovering *Scenedesmus obliquus*: An optimization study. **Chemosphere**, v. 262, p. 127881, 2021.

DING, A.; ZHANG, R.; NGO, H. H.; et al. Life cycle assessment of sewage sludge treatment and disposal based on nutrient and energy recovery: A review. **Science of The Total Environment**, v. 769, p. 144451, 2021.

DOLATI, M.; AGHAPOUR, A. A.; KHORSANDI, H.; KARIMZADE, S. Boron removal from aqueous solutions by electrocoagulation at low concentrations. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 5150–5156, 2017. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.055>>. .

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350–356, 1956.

ELABBAS, S.; OUAZZANI, N.; MANDI, L.; et al. Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 69–77, 2016.

ELAZZOUI, M.; HABOUBI, K.; ELYOUBI, M. S. Electrocoagulation flocculation as a low-cost process for pollutants removal from urban wastewater. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 117, p. 614–626, 2017. Institution of Chemical Engineers. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.11.011>>. .

ELEKTOROWICZ, M.; BANI-MELHEM, K.; OLESZKIEWICZ, J. A. Submerged Membrane Electro-Bioreactor – SMEBR. , 2009. US Patent.

ELEKTOROWICZ, M.; HASAN, S. W.; OLESZKIEWICZ, J. A. A novel submerged membrane electro-bioreactor achieves high removal efficiencies. **Journal of Water and Environment Technology**, v. 23, p. 60–62, 2011.

ELNAKER, N. A.; HASAN, S. W.; YOUSEF, A. F. Impact of current density on the function and microbial community structure in electro-bioreactors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 368, p. 877–884, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.016>>. .

ELNENAY, A. E. M. H.; NASSEF, E.; MALASH, G. F.; MAGID, M. H. A. Treatment of drilling fluids wastewater by electrocoagulation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 1, p. 203–208, 2017.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1663–1679, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011>>. .

ENSANO, B. M. B.; BOREA, L.; NADDEO, V.; et al. Combination of Electrochemical Processes with Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment and Fouling Control: A Review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, p. 1–15, 2016.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **Acid digestion of sediment, sludge and soils. Method 3050B**, 1996. Washington DC.

EPA. United States environmental protection agency. **Environmental Regulations and Technology. Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge**, 2003.

EPA. United States Environmental Agency. **Proceedings of the Water Environment Federation**, v. 2005, n. 16, p. 726–737, 2012. Washington DC.

EUROPA. Comissão Europeia de Meio Ambiente. **Diretiva 86/278/EEC, de 12 de junho de 1986. Relativa à proteção do ambiente, e em especial os solos, na utilização agrícola de lodo de esgoto**, 1986.

EXLEY, C. The toxicity of aluminium in humans. **Morphologie**, v. 100, n. 329, p. 51–55, 2016. Elsevier Masson SAS.

FERREIRA, R. DE P.; MOREIRA, A.; RASSINI, J. B. Toxidez de alumínio em culturas anuais. .

FOLLMANN, H. V. D. M.; RODRIGUES, C.; SOUZA, E.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á. Phosphorus Removal from Municipal Wastewater by Electrocoagulation Associated with Biological Treatment. **Water, Energy and Food Nexus in the Context of Strategies for Climate Change Mitigation**. 1st ed ed., p.1–12, 2020. Switzerland: Springer.

FOLLMANN, H. V. D. M.; SOUZA, E.; AGUIAR BATTISTELLI, A.; RUBENS LAPOLLI, F.; LOBO-RECIO, M. Á. Determination of the optimal electrocoagulation operational conditions for pollutant removal and filterability improvement during the treatment of municipal wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 1–10, 2020.

FREITAS, J. G. DE. **Viabilidade técnica e econômica da regeneração de coagulantes a partir de lodos gerados em estações de tratamento de água**, 2004. 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade de São Paulo. São Paulo.

FREITAS, J. G. DE; FERREIRA FILHO, S. S.; PIVELI, R. P. Viabilidade técnica e econômica da regeneração de coagulantes a partir de lodos de estações de tratamento de água. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 137–145, 2005.

GALLEGO-SCHMID, A.; TARPANI, R. R. Z. Life cycle assessment of wastewater treatment in developing countries: A review. **Water Research**, v. 153, p. 63–79, 2019.

GHERGHEL, A.; TEODOSIU, C.; GISI, S. DE. A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 244–263, 2019. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.240>>. .

GIWA, A.; AHMED, I.; HASAN, S. W. Enhanced sludge properties and distribution study of sludge components in electrically-enhanced membrane bioreactor. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 78–85, 2015.

GÓMEZ, D. N. **Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável**, 2014. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

GONÇALVES, R. F.; BARRETO, E.; BRANDÃO, J.; PIOTTO, Z. Recuperação de Coagulantes de Lodos de Estações de Tratamento de Águas. **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água**. 1ª Edição ed., p.225, 1999. Rio de Janeiro - RJ.

GU, H.; LI, Y. Electrolytic coloration below 100 °C and spectral properties of potassium alum crystals. **Spectrochimica Acta Part a: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 139, p. 342–345, 2015.

HAN, Y.; BOYD, C. E.; VIRIYATUM, R. A bicarbonate titration method for lime requirement to neutralize exchangeable acidity of pond bottom soils. **Aquaculture**, v. 434, p. 282–287, 2014.

HASAN, S. W.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Correlations between trans-

membrane pressure (TMP) and sludge properties in submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) and conventional membrane bioreactor (MBR). **Bioresource Technology**, v. 120, p. 199–205, 2012. Elsevier Ltd.

HASAN, S. W.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Start-up period investigation of pilot-scale submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) treating raw municipal wastewater. **Chemosphere**, v. 97, p. 71–77, 2014.

HO, K. C.; TEOW, Y. H.; ANG, W. L.; MOHAMMAD, A. W. An overview of electrically-enhanced membrane bioreactor (EMBR) for fouling suppression. **Journal of Engineering Science and Technology Review**, v. 10, n. 3, p. 128–138, 2017.

HOSSEINZADEH, M.; BIDHENDI, G. N.; TORABIAN, A.; MEHRDADI, N.; POURABDULLAH, M. A new flat sheet membrane bioreactor hybrid system for advanced treatment of effluent, reverse osmosis pretreatment and fouling mitigation. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 177–184, 2015.

HUA, L. C.; HUANG, C.; SU, Y. C.; NGUYEN, T. N. P.; CHEN, P. C. Effects of electro-coagulation on fouling mitigation and sludge characteristics in a coagulation-assisted membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, v. 495, p. 29–36, 2015.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Modification of activated sludge properties caused by application of continuous and intermittent current. **Water Research**, v. 47, n. 2, p. 903–910, 2013.

IBEID, SHARIF; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Novel electrokinetic approach reduces membrane fouling. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6358–6366, 2013.

IBEID, S.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Impact of electrocoagulation of soluble microbial products on membrane fouling at different volatile suspended solids' concentrations. **Environmental Technology**, v. 38, n. 4, p. 385–393, 2017.

IRDEMEZ, S.; YILDIZ, Y.; TOSUNOGLU, V. Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 2, p. 394–401, 2006.

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

IVERSEN, V.; KOSEOGLU, H.; YIGIT, N. O.; et al. Impacts of membrane flux enhancers on activated sludge respiration and nutrient removal in MBRs. **Water Research**, v. 43, p. 822–830, 2009.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, n. 2, p. 60–72, 2014.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: A review.

Science of the Total Environment, v. 338, p. 3–14, 2005.

JUDD, S.; JUDD, C. **The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment**. 2^a ed. ed. Oxford, UK, 2011.

KANYATRAKUL, A.; PRAKHONGSAK, A.; HONDA, R.; et al. Effect of leachate effluent from activated sludge and membrane bioreactor systems with acclimatized sludge on plant seed germination. **Science of the Total Environment**, v. 724, p. 138275, 2020.

KEELEY, J.; JARVIS, P.; JUDD, S. J. Coagulant recovery from water treatment residuals: A review of applicable technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 24, p. 2675–2719, 2014.

KEELEY, J.; JARVIS, P.; SMITH, A. D.; JUDD, S. J. Coagulant recovery and reuse for drinking water treatment. **Water Research**, v. 88, p. 502–509, 2016.

KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A. M.; MAMBA, B. B. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 151, p. 475–493, 2017.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013.

KIM, H.-G.; JANG, H.-N.; KIM, H.-M.; LEE, D.-S.; CHUNG, T.-H. Effect of an electro phosphorous removal process on phosphorous removal and membrane permeability in a pilot-scale MBR. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 629–633, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.038>>. .

KIM, M.; NAKHLA, G. Comparative studies on membrane fouling between two membrane-based biological nutrient removal systems. **Journal of Membrane Science**, v. 331, p. 91–99, 2009.

KRZEMINSKI, P.; LEVERETTE, L.; MALAMIS, S.; KATSOU, E. Membrane bioreactors - A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. **Journal of Membrane Science**, v. 527, p. 207–227, 2017.

LARUE, O.; VOROBIE, E.; VU, C.; DURAND, B. Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 177–192, 2003.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3rd edn. ed. Wiley, New York, 1999.

LI, X.-G.; CAO, H.-B.; WU, J.-C.; YU, K.-T. Inhibition of the metabolism of nitrifying bacteria by direct electric current. **Biotechnology Letters**, v. 23, p. 705–709, 2001.

LIU, L.; LIU, J.; BO, G.; et al. Conductive and hydrophilic polypyrrole modified membrane cathodes and fouling reduction in MBR. **Journal of Membrane Science**, v. 429, p. 252–258, 2013.

LIU, L.; LIU, J.; GAO, B.; YANG, F. Minute electric field reduced membrane fouling and

improved performance of membrane bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 106–112, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.030>>. .

LIU, Z.; WEI, H.; LI, A.; YANG, H. Enhanced coagulation of low-turbidity micro-polluted surface water: Properties and optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 233, p. 739–747, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.101>>.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. Protein measurement with the folin phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, v. 193, p. 265–275, 1951.

LUO, Y.; LIANG, J.; ZENG, G.; et al. Seed germination test for toxicity evaluation of compost: Its roles, problems and prospects. **Waste Management**, v. 71, p. 109–114, 2018.

MATEO-SAGASTA, J.; RASCHID-SALLY, L.; THEBO, A. Global Wastewater and Sludge Production, Treatment and Use. In: P. Drechsel; M. Qadir; D. Wichelns (Eds.); **Wastewater**, 2015. Springer, Dordrecht.

MENG, F.; ZHANG, S.; OH, Y.; et al. Fouling in membrane bioreactors : An updated review. **Water Research**, v. 114, p. 151–180, 2017. Elsevier Ltd.

MENON, B. C. **Avaliação do processo de eletrocoagulação associado ao processo oxidativo UV/H₂O₂ aplicado no tratamento de efluente têxtil**, 2017. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4^a ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering - Treatment and reuse**. 5^a ed. Boston: McGraw-Hill, 2014.

MISSAOUI, K.; BOUGUERRA, W.; HANNACHI, C.; HAMROUNI, B. Boron Removal by Electrocoagulation Using Full Factorial Design. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 5, n. 9, p. 867–875, 2013.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J. A. G.; et al. Fundamentals , present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 199–210, 2004.

MORSELETTO, P. Targets for a circular economy. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 153, p. 104553, 2020. Elsevier.

NAIR, A. T.; AHAMMED, M. M. Coagulant recovery from water treatment plant sludge and reuse in post-treatment of UASB reactor effluent treating municipal wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–12, 2014.

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

p. 272–281, 2015. Elsevier Ltd.

NAIR, A. T.; AHAMMED, M. M. Influence of sludge characteristics on coagulant recovery from water treatment sludge : a preliminary study. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 19, n. 3, p. 1228–1234, 2017. Springer Japan.

NAVARRO, D.; CANTERO, R.; VALLS, E.; PUIG, R. Circular economy: The case of a shared wastewater treatment plant and its adaptation to changes of the industrial zone over time. **Journal of Cleaner Production**, v. 261, p. 121242, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121242>>. .

NAWARKAR, C. J.; SALKAR, V. D. Solar powered Electrocoagulation system for municipal wastewater treatment. **Fuel**, v. 237, p. 222–226, 2019.

NGUYEN, D. D.; NGO, H. H.; GUO, W.; et al. Can electrocoagulation process be an appropriate technology for phosphorus removal from municipal wastewater? **Science of the Total Environment**, v. 563–564, p. 549–556, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.045>>. .

NI'AM, M.; OTHMAN, F.; SOHAILI, J.; FAUZIA, Z. REMOVAL OF COD AND TURBIDITY TO IMPROVE WASTEWATER QUALITY USING ELECTROCOAGULATION TECHNIQUE. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 11, n. 1, p. 198–205, 2007.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; ALVES, A. A. DE A.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. A. Application of the statistical experimental design to optimize mine- impacted water (MIW) remediation using shrimp-shell. , v. 167, p. 322–329, 2017.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; LAPOLLI, F. R.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LOBO-RECIO, M. Á. Optimization of Fe and Mn Removal from Coal Acid Mine Drainage (AMD) with Waste Biomaterials: Statistical Modeling and Kinetic Study. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 3, p. 1143–1157, 2020.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; LAPOLLI, F. R.; NAGEL-HASSEMER, M. ELISA; LOBO-RECIO, M. Á. Optimization of Fe and Mn Removal from Coal Acid Mine Drainage (AMD) with Waste Biomaterials: Statistical Modeling and Kinetic Study. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, p. 1–15, 2018. Springer Netherlands.

OCHOA, J. C.; COLPRIM, J.; PALACIOS, B.; PAUL, E.; CHATELLIER, P. Active heterotrophic and autotrophic biomass distribution between fixed and suspended systems in a hybrid biological reactor. **Water Science and Technology**, v. 46, n. 1–2, p. 397–404, 2002.

OEHMEN, A.; LEMOS, P. C.; CARVALHO, G.; et al. Advances in enhanced biological phosphorus removal : From micro to macro scale. , v. 41, p. 2271–2300, 2007.

OMWENE, P.; KOBYA, M.; CAN, O. Phosphorus removal from domestic wastewater in electrocoagulation reactor using aluminium and iron hybrid anodes. **Ecological Engineering**, v. 123, p. 65–73, 2018.

OOI, T. Y.; YONG, E. L.; DIN, M. F. M.; et al. Optimization of aluminium recovery from water treatment sludge using Response Surface Methodology. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 13–19, 2018.

OWODUNNI, A. A.; ISMAIL, S. Revolutionary technique for sustainable plant-based green coagulants in industrial wastewater treatment — A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, p. 102096, 2021.

PANSWAD, T.; CHAMNAN, P. Aluminum recovery from industrial aluminum sludge. **Water Supply**, v. 10, n. 4, p. 159–166, 1992.

PEIRAVI, M.; MOTE, S. R.; MOHANTY, M. K.; LIU, J. Bioelectrochemical treatment of acid mine drainage (AMD) from an abandoned coal mine under aerobic condition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 333, p. 329–338, 2017.

PEREIRA, I. DOS S.; BAMBERG, A. L.; SOUSA, R. O. DE; et al. Agricultural use and pH correction of anaerobic sewage sludge with acid pH. **Journal of Environmental Management**, v. 275, p. 111203, 2020.

PRIAC, A.; BADOT, P.-M.; CRINI, G. Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: Focus on germination and root elongation test parameters. **Comptes Rendus - Biologies**, v. 340, p. 188–194, 2017.

QIAN, G.; HU, X.; LI, L.; YE, L.; LV, W. Effect of iron ions and electric field on nitrification process in the periodic reversal bio-electrocoagulation system. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 382–390, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.155>>. .

RODRIGUES, C. **Tratamentos de água fluvial contaminada com drenagem ácida de mineração (DAM) visando a remoção de sulfato: bioestimulação de bactérias redutoras de sulfato e eletrocoagulação**, 2020. 171 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

RODRIGUES, C.; FOLLMANN, H. V. D. M.; NÚÑEZ-GÓMEZ, D.; et al. Sulfate removal from mine-impacted water by electrocoagulation: statistical study, factorial design, and kinetics. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–12, 2020.

ROSENBERGER, S.; KRAUME, M. Filterability of activated sludge in membrane bioreactors. **Desalination**, v. 151, p. 195–200, 2002.

SAHA, S. P.; MAZUMDAR, D. Optimization of process parameter for alpha-amylase produced by *Bacillus cereus* amy3 using one factor at a time (OFAT) and central composite rotatable (CCRD) design based response surface methodology (RSM). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 19, p. 1–11, 2019. Elsevier Ltd.

SÁNCHEZ-ESPAÑA, J. The behavior of iron and aluminum in acid mine drainage. Speciation, mineralogy, and environmental significance. **Letcher TM (ed) Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues**. p.137–150, 2007.

SCHIPPERS, J. C.; VERDOUW, J. The modified fouling index, a method of determining the

fouling characteristics of water. **Desalination**, v. 32, p. 137–148, 1980.

SHARMA, B.; SARKAR, A.; SINGH, P.; SINGH, R. P. Agricultural utilization of biosolids: A review on potential effects on soil and plant grown. **Waste Management**, v. 64, p. 117–132, 2017. Elsevier Ltd.

SHEN, M.; ZHANG, Y.; ALMATRAFI, E.; et al. Efficient removal of microplastics from wastewater by an electrocoagulation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 131161, 2022. Elsevier B.V.

SNIS, S. N. D. I. S. S. Esgotamento Sanitário - 2019. Disponível em: <<http://www.snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/painel-esgotamento-sanitario>>. Acesso em: 19/11/2021.

SOLOSTOCKS. Alumen de potássio (pedra-ume). Disponível em: <<https://www.solostocks.com.br/venda-produtos/quimicos-inorganicos/outros-quimicos-inorganicos/alumen-de-potassio-pedra-ume-1185483>>. Acesso em: 27/9/2021.

SOUZA, E. **Eletrobiorreator a membrana em batelada sequencial aplicado ao tratamento de efluente sintético simulando esgoto doméstico**, 2019. 138 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

SOUZA, E.; FOLLMANN, H. V. D. M.; DALRI-CECATO, L.; et al. Membrane fouling suppression using intermittent electric current with low exposure time in a sequencing batch membrane bioreactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 1–10, 2020.

SPERLING, M. VON. **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. 2 ed ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.

SPERLING, M. VON. **Urban wastewater treatment in Brazil**. Belo Horizonte, 2016.

STATSOFT. STATISTICA. , 2015. Dell Software.

TAFTI, A. D.; MIRZAI, S. M. S.; ANDALIBI, M. R.; VOSSOUGH, M. Optimized coupling of an intermittent DC electric field with a membrane bioreactor for enhanced effluent quality and hindered membrane fouling. **Separation and Purification Technology**, v. 152, p. 7–13, 2015. Elsevier B.V.

TAHREEN, A.; JAMI, M. S.; ALI, F. Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, n. April, p. 101440, 2020. Elsevier.

TARPANI, R. R. Z.; ALFONSÍN, C.; HOSPIDO, A.; AZAPAGIC, A. Life cycle environmental impacts of sewage sludge treatment methods for resource recovery considering ecotoxicity of heavy metals and pharmaceutical and personal care products. **Journal of Environmental Management**, p. 109643, 2020.

TOMASSONI, F. **Remoção de cor de efluente têxtil sintético por processos de eletrocoagulação e adsorção com carvões ativados produzidos a partir de folhas de Persea**

Americana Mill. e de Cassia Fistula L., 2019. 177 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

TORRES, R. A.; SARRIA, V.; TORRES, W.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone : toward an electrochemical – biological coupling. **Water Research**, v. 37, p. 3118–3124, 2003.

ULMERT, H.; SÄRNER, E. The ReAl Process – A combined membrane and precipitation process for recovery of aluminium from waterwork sludge. **VATTEN**, v. 61, p. 273–281, 2005.

UN-HABITAT. **Global Atlas of Excreta, Wastewater Sludge, and Biosolids Management: Moving Forward the Sustainable and Welcome Uses of a Global Resource**. Nairobi: United Nations Human Settlements Programme, 2008.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Environmental Regulations and Technology: Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge**, p. 1–186, 2003. Washington, DC.

VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. **SILLANPÄÄ, M. (Ed.). Advanced Water Treatment - Electrochemical methods**. p.1–78, 2020. Miami: Elsevier Inc.

WALI, M. EL; GOLROUDBARY, S. R.; KRASLAWSKI, A. Circular economy for phosphorus supply chain and its impact on social sustainable development goals. **Science of the Total Environment**, v. 777, p. 146060, 2021. Elsevier B.V.

WEI, H.; LIU, Y.; ZHANG, J.; et al. Leaching of simulated acid rain deteriorates soil physiochemical and mechanical properties in three agricultural soils. **Catena**, v. 206, p. 105485, 2021. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105485>>. .

WEI, V.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Influence of electric current on bacterial viability in wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 16, p. 5058–5062, 2011.

WEI, V.; ELEKTOROWICZ, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Electrically enhanced MBR system for total nutrient removal in remote northern applications. **Water Science and Technology**, v. 65, n. 4, p. 737–742, 2012.

WEI, V.; OLESZKIEWICZ, J. A.; ELEKTOROWICZ, M. Nutrient removal in an electrically enhanced membrane bioreactor. **Water Science & Technology**, v. 60, n. 12, p. 3159–3163, 2009.

XU, G. R.; YAN, Z. C.; WANG, Y. C.; WANG, N. Recycle of Alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 663–669, 2009.

YANG, G.; ZHANG, G.; WANG, H. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China. **Water Research**, v. 78, p. 60–73, 2015. Elsevier Ltd.

YANG, W.; SONG, W.; LI, J.; ZHANG, X. Bioleaching of heavy metals from wastewater sludge with the aim of land application. **Chemosphere**, v. 249, p. 126134, 2020.

ZAROUAL, Z.; CHAAIR, H.; ESSADKI, A. H.; ASS, K. EL; AZZI, M. Optimizing the removal of trivalent chromium by electrocoagulation using experimental design. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 488–495, 2009.

ZEYOUDI, M.; ALTENAIJI, E.; OZER, L. Y.; et al. Impact of continuous and intermittent supply of electric field on the function and microbial community of wastewater treatment electro-bioreactors. **Electrochimica Acta**, v. 181, p. 271–279, 2015.

ZHANG, B.; LIU, Y.; TONG, S.; et al. Enhancement of bacterial denitrification for nitrate removal in groundwater with electrical stimulation from microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 423–429, 2014.

ZHANG, J.; SATTI, A.; CHEN, X.; et al. Low-voltage electric field applied into MBR for fouling suppression: Performance and mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 223–230, 2015.

ZHANG, M.; ZHENG, P.; ABBAS, G.; CHEN, X. Partitionable-space enhanced coagulation (PEC) reactor and its working mechanism: A new prospective chemical technology for phosphorus pollution control. **Water Research**, v. 49, p. 426–433, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.031>>. .

ZHAO, C.; ZHOU, J.; YAN, Y.; et al. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 765, p. 142795, 2021. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142795>>. .

ZHENG, X.; SUN, P.; HAN, J.; et al. Inhibitory factors affecting the process of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) — a mini-review. **Process Biochemistry**, v. 49, n. 12, p. 2207–2213, 2014.

ZINI, L. P.; LONGHI, M.; JONKO, E.; GIOVANELA, M. Treatment of automotive industry wastewater by electrocoagulation using commercial aluminum electrodes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 142, p. 272–284, 2020. Institution of Chemical Engineers.