PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN PARA A REMOÇÃO ELETROKINÉTICA DE ALUMÍNIO DO LODO GERADO POR ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

BOX-BEHNKEN EXPERIMENTAL DESIGN FOR ELECTROKINETIC REMOVAL OF ALUMINUM FROM DRINKING WATER TREATMENT SLUDGE

MARDER, Fernanda¹; STÜLP, Simone¹; HILGEMANN, Maurício^{1*}

¹Centro Universitário UNIVATES, Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, Av. Avelino Talini, 171, CEP 95914-014, Lajeado – RS, Brasil
(fone: +55 5137147000, ramal 5957)

* Autor correspondente
e-mail: mauricio.hilgemann@univates.br

Received 14 February 2017; received in revised form 18 June 2017; accepted 18 June 2017

RESUMO

A remediação eletrocinética é uma tecnologia emergente que pode ser usada para remover contaminantes de solos ou lodo pela aplicação de um campo elétrico. Neste trabalho, foram investigados os efeitos do potencial aplicado, tempo de eletrólise e quantidade de eletrólito sobre a remoção eletrocinética de alumínio presente em lodo gerado por Estação de Tratamento de Águas (ETA), usando o planejamento experimental estatístico Box-Behnken. A análise multivariada forneceu um modelo significativo, no qual a parte quadrática, em particular, foi a mais significativa, justificando, assim, as experiências de otimização. Como não houve aparente falta de ajuste (*lack of fit*), o modelo pode ser considerado válido e seus resultados interpretados mais detalhadamente. Os valores dos coeficientes- β e sua significância indicam que os coeficientes mais significativos são os efeitos quadráticos do potencial aplicado e do tempo de eletrólise. A superfície de resposta mostrou um rendimento ótimo previsto de 60,5% para o potencial aplicado de 25 V, tempo de eletrólise de 72 h e quantidade de eletrólito de 90%.

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

ABSTRACT

Electrokinetic remediation is an emerging technology that can be used to remove contaminants from soils or sludge by application of an electric field. Here, we investigated the effects of potential applied, electrolysis time and electrolyte content upon electrokinetic removal of aluminum from drinking water treatment sludge using the statistical Box-Behnken Design. The analysis gave a significant model, in which the quadratic part in particular was significant, thus justifying the optimization experiments. Since there was no apparent lack of fit, the model could be considered valid and its results interpreted more thoroughly. The values of the β -coefficients, and their significance indicates that the most significant coefficients are the quadratic effects of potential applied and electrolysis time. The response surface showed an optimum predicted yield of 60.5% for a potential applied of 25 V, an electrolysis time of 72 h and 90% electrolyte content.

Keywords: *chemometrics, Box-Behnken, electrokinetic remediation, WTP*

INTRODUÇÃO

Os centros urbanos e o rápido crescimento populacional exercem grande demanda por água potável, o que exige a exploração de recursos hídricos e o desenvolvimento eficiente de um sistema de tratamento e distribuição de água ao grande público. As Estações de Tratamento de Água (ETA) convencionais são os meios de tratamento de água bruta, os quais envolvem os processos de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (Ahmad *et al.*, 2016).

Como subproduto do processo de tratamento de água, há a geração de lodo, composto por sólidos e precipitados químicos (Tartari *et al.*, 2011), decorrente da adição de coagulantes, como os sais de ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3) e/ou alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, cloro-sulfato de alumínio parcialmente hidrolisado e policloreto básico de alumínio (PAC)) (Vaz *et al.*, 2010). A concentração de sólidos nos decantadores varia entre 0,1% a 4%; já na água de lavagem de filtro, a porcentagem é de 0,004% a 0,1%. Normalmente, 75-90% desses valores representam sólidos suspensos e 20-35% de compostos voláteis (Julio *et al.*, 2009).

Devido ao processo de tratamento da água bruta, o lodo químico proveniente de ETA é constituído por um material extremamente gelatinoso, composto por hidróxidos de alumínio e ferro, partículas inorgânicas como argila e silte, colóides com coloração e microrganismos, incluindo plâncton (Moreira *et al.*, 2009). O lodo possui uma característica bastante similar aos solos quando comparado ao lodo gerado em tratamentos de efluentes, ou seja, o nitrogênio e o carbono orgânicos são mais estáveis, menos reativos e em menores concentrações que lodos provenientes de esgotos (Portella *et al.*, 2003).

As disposições inadequadas dos resíduos de ETA estão associadas aos aspectos visuais desagradáveis no manancial receptor e ao uso da água a jusante como fonte de abastecimento de outras comunidades e para o sistema de irrigação (Fadanelli e Wiecheteck, 2010). Na flora, o alumínio pode causar a redução da taxa de crescimento radicular de plantas sensíveis, afetando o alongamento e a divisão celular. Essa restrição causa a diminuição da capacidade da planta de obter água e nutrientes do subsolo, em virtude do enraizamento superficial, tornando-a, assim, menos produtiva e mais susceptível à seca (Ferreira *et al.*, 2006). Em seres humanos,

o alumínio pode ocasionar danos neurológicos, como perda de memória e um possível aumento na incidência da doença de Alzheimer (Baird, 2002). Consequentemente, é crescente a preocupação com o destino final do lodo de ETA, uma vez que, se disposto inadequadamente, pode prejudicar o meio ambiente e a saúde humana. A busca por soluções para atender à legislação e por uma destinação adequada é uma das preocupações atuais, conforme a NBR10004 (ABNT, 2004), que classifica o lodo como resíduo sólido, e a Lei nº 12.305 (BRASIL, 2010), que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. No entanto, alternativas vêm sendo buscadas para realizar o reaproveitamento deste material, dando-lhe um destino mais nobre e não só acondicionando-o em aterros controlados.

A técnica de remediação eletrocinética vem ganhando atenção nos últimos anos. O processo de remediação consiste na aplicação de uma corrente contínua de baixa intensidade entre os pares de eletrodos enterrados na zona contaminada ou potencial. A água subterrânea e/ou um fluido fornecido externamente fornecem a condutividade necessária para a realização do tratamento. Isso faz com que os contaminantes sejam conduzidos para os eletrodos por migração iônica e/ou eletro-osmose. Nos eletrodos, além da provável deposição catódica, o principal processo que ocorre é a eletrólise da água (Bard *et al.*, 2008).

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

A técnica de remediação eletrocinética tem sido amplamente utilizada para separar e extrair os contaminantes de solos contaminados com metais pesados (Yu e Neretnieks, 1997; Sah e Chen, 1998; Page e Page, 2002; Wang *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2015; Rosistolato *et al.*, 2015).

No entanto, poucos estudos têm sido realizados para a remoção de metais presentes em lodo gerado por Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) e/ou ETA através desta técnica (Wang *et al.*, 2005; Yuan e Weng, 2006; Ferri *et al.*, 2009; Ebbers *et al.*, 2015), e poucos são os

trabalhos que investigam a remoção de metais pesados de ETA, em especial, de alumínio. (Cherifi *et al.*, 2009; Cherifi *et al.*, 2011; Cherifi *et al.*, 2016) Nesses trabalhos, Cherifi *et al.* investigaram a influência de fatores como temperatura, quantidade de água e pH do lodo e presença de diferentes complexantes sobre a remoção eletrocinética de Al de lodos formados por ETA.

A metodologia de superfície de resposta, como o Box-Behnken (BBD), é uma ferramenta poderosa para a otimização dos parâmetros de um tratamento. O método gera um modelo matemático que consegue prever a condição ótima de operação de processos de remoção de poluentes (Tak *et al.*, 2015).

Assim, o objetivo deste trabalho foi utilizar o planejamento BBD para avaliar a eficiência do método de remediação eletrocinética na descontaminação do lodo de uma ETA que utiliza sulfato de alumínio no processo de coagulação/floculação durante o processo de beneficiamento da água.

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostragem do Lodo na ETA

As amostras de lodo oriundo dos processos de coagulação/floculação e decantação foram coletadas em unidades de tratamento de água no estado do Rio Grande do Sul. As amostras foram acondicionadas a 4°C até a sua utilização.

2.2. Descontaminação dos Materiais

Previamente às análises, todos os materiais foram lavados e descontaminados. Todo o material sem resíduos, vidro ou plástico, foi lavado com água e detergente e então foi mergulhado na respectiva solução ácida de descontaminação, permanecendo pelo período de no mínimo 24 h. As vidrarias foram descontaminadas em solução aquosa de HNO₃ 1% (v/v), e os materiais plásticos foram postos em solução alcohólica contendo HNO₃ 10 % (v/v). Após, o material era retirado da solução e enxaguado com água ultrapura.

2.3. Limpeza e Regeneração das Membranas

A limpeza e regeneração das membranas

catiônica e aniônica foi realizada com a imersão em solução de HCl 5% por 15 min e então em solução de NaCl 5% por 30 min. Antes de serem utilizadas, as membranas eram colocadas em solução de Na₂SO₄ 3% por 24 h.

2.4. Quantificação de Alumínio

Previamente ao processo de digestão, a amostra de lodo foi filtrada a vácuo e seca em mufla a 60°C por 24 h. O processo de digestão das amostras foi realizado de acordo com o método EPA 3050B (EPA, 1996), o qual consiste em uma digestão úmida com mistura oxidante de HNO₃-H₂O₂.

Após a etapa de digestão, a quantidade de alumínio presente nas amostras foi analisada pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS), utilizando o equipamento Pin AAcle 900T (Perkin Elmer).

2.5. Delineamento Experimental

Para otimizar as condições do processo de remoção de alumínio, foi utilizado o planejamento experimental Box-Behnken. Foram realizados 12 experimentos com 3 replicatas do ponto central. Os três fatores independentes foram analisados em três níveis de variação (níveis inferior, superior e médio) e estão apresentados na Tabela 1. A montagem da matriz experimental, bem como o tratamento de dados, foi realizada com o auxílio do software The Unscrambler X (CAMO).

Tabela 1. Fatores de controle e níveis para o planejamento BBD

Fatores	Nível inferior (-1)	Nível superior (+1)
Potencial aplicado (V)	5,0	25
Tempo (h)	15	72
Eletrólito (%)	70	90

O tratamento eletroquímico foi realizado com o arranjo experimental mostrado na Figura 1. Ele consiste em três seções de 4 × 4 × 4,5 cm confeccionadas em acrílico, com

aproximadamente 72 mL de capacidade para cada compartimento. No centro, coloca-se a amostra a ser remediada e nas extremidades deste reator, são posicionados dois compartimentos, ambos contendo solução de Na₂SO₄ 3%. No compartimento anódico é inserida uma placa de titânio e rutênio (70TiO₂/30RuO₂, DSA® De Nora), que servirá como ânodo, enquanto no compartimento catódico é inserida uma placa de Ti, que servirá como cátodo. Nesta câmara é extraída a solução de Na₂SO₄ 3% juntamente com o contaminante.

Os eletrodos de Ti e Ti/Ru foram escolhidos por serem inertes no meio e às condições aplicadas ao processo. Cada eletrodo possui uma área de 80 cm², com 15 cm² de contato com a solução de Na₂SO₄. Os eletrodos foram previamente lavados com água ultrapura (ASTM, 2011), imersos em solução de HCl 5% (v/v) por um período de 10 minutos e novamente lavados com água. Foi aplicada uma diferença de potencial (ddp) entre os eletrodos durante um período (Nadal EQ030), determinada de acordo com a matriz de planejamento, assim como a quantidade de eletrólito que foi adicionada ao lodo seco a fim de fornecer a condutividade ao meio reacional. Membranas catiônicas e aniônicas foram introduzidas entre a amostra contaminada e os compartimentos catódico e anódico, respectivamente. A membrana aniônica (Selemion AMV) e catiônica (Selemion CMV) possuíam 12,57 cm² de área de contato, e espessura 100 µm. Ao final do processo de remediação eletrocinética, a amostra do lodo sofreu digestão para a posterior quantificação de Al residual.

A avaliação da eficiência do método foi realizada através da diferença da quantidade de Al após o processo de remoção eletrocinética, em relação à quantidade de alumínio do lodo de ETA *in natura*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na Tabela 2 é apresentada a matriz experimental utilizada no planejamento BBD, assim como as respostas obtidas – remoção de alumínio – em cada um dos 15 experimentos realizados.

Tabela 2. Planejamento BBD: efeito do potencial aplicado (X_1), do tempo de eletrólise (X_2) e da quantidade de eletrólito (X_3) na resposta obtida (Y , remoção de Al)

Exp.*	X_1	X_2	X_3	$Y(\%)$
1 (5)	0	-1	-1	42,4
2 (8)	0	+1	-1	35,8
3 (7)	0	-1	+1	35,3
4 (15)	0	+1	+1	53,1
5 (3)	-1	0	-1	38,7
6 (12)	+1	0	-1	46,9
7 (6)	-1	0	+1	48,2
8 (14)	+1	0	+1	43,4
9 (11)	-1	-1	0	56,4
10 (1)	+1	-1	0	36,0
11 (4)	-1	+1	0	44,0
12 (10)	+1	+1	0	52,4
13 (9)	0	0	0	24,0
14 (2)	0	0	0	28,4
15 (13)	0	0	0	36,8

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

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

$$Y = 29,73 + 7,20 \cdot X_1 \cdot X_2 + 6,10 \cdot X_2 \cdot X_3 + 10,06 \cdot X_1^2 + 7,41 \cdot X_2^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

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

A análise de variância ANOVA mostrou que o modelo foi significativo ($p = 0,05093$), enquanto a falta de ajuste no modelo (*lack of fit*) não foi significativa ($p = 0,8258$). A falta de ajuste no modelo prova se o erro na previsão de resposta é principalmente devido à variabilidade experimental ou a uma forma inadequada do modelo. Se o valor de p por falta de ajuste for menor do que 0,05, significa que o modelo não descreve a forma verdadeira da superfície de resposta. Assim, o modelo pode ser confiável para descrever a superfície de resposta adequadamente.

Os efeitos lineares dos três fatores investigados não tiveram efeitos significativos ($p > 0,1$), enquanto os fatores quadráticos do potencial aplicado ($p = 0,01143$) e do tempo ($p =$

0,03494) mostraram-se significativos, assim como as interações entre as variáveis potencial aplicado e tempo ($p = 0,03362$) e tempo e quantidade de eletrólito ($p = 0,05718$). O coeficiente de determinação (R^2) foi 0,8948, explicando 89,48% da variabilidade da resposta. Pela Tabela 2, pode-se observar que as amostras centrais mostram bastante variação. É por isso que poucos efeitos no modelo são muito significativos, existindo uma grande quantidade de variabilidade experimental.

As superfícies de resposta mostradas na Figura 2 são baseadas na Eq. 1 e mostram a influência das variáveis sobre a remoção de alumínio, com uma variável sendo mantida constante em seu nível ótimo, enquanto se alteram as outras duas dentro do domínio experimental. As superfícies de resposta mostram, nas Fig. 2A-C, as interações entre potencial aplicado e tempo, potencial aplicado e quantidade de eletrólito e tempo e quantidade de eletrólito, respectivamente.

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

A remoção máxima de alumínio estimada a partir da Eq. 1 foi de 60,5% em um potencial aplicado de 25 V, durante 72 h e contendo 90% de eletrólito. Este resultado mostrou-se similar ao trabalho desenvolvido por Cherifi *et al.* (2016), no qual obtiveram remoção de 60% de alumínio coletado no compartimento catódico de uma célula de três compartimentos.

Cabe ainda enfatizar que estes resultados foram obtidos para um determinado tipo de amostra, sendo que estudos comprovam que a natureza do sólido possui forte efeito sobre o desempenho eletrocinético (Akretche, 2002).

CONCLUSÕES:

A análise multivariada forneceu um modelo significativo, no qual a parte quadrática, em particular, foi a mais significativa, justificando assim as experiências de otimização. Como não

houve aparente falta de ajuste (*lack of fit*), o modelo pode ser considerado válido e seus resultados interpretados mais detalhadamente.

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

A superfície de resposta mostrou um rendimento ótimo previsto de 60,5% para o potencial aplicado de 25 V, tempo de eletrólise de 72 h e quantidade de eletrólito de 90%.

AGRADECIMENTOS:

FM agradece à CAPES a bolsa concedida.

REFERÊNCIAS:

1. ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro, **2004**.
2. Ahmad T., Ahmad, K., Alam, M. J. *Cleaner Prod*, **2016**, 124, 1.
3. ASTM D1193-06(2011), *Standard Specification for Reagent Water*, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2011**.
4. Baird, C. *Química Ambiental*, 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, **2002**.
5. Bard, A.J., Inzelt, G., Scholz, F. (Eds.) *Electrochemical Dictionary*, 1ª ed. Berlin, Heidelberg: Springer, **2008**.
6. BRASIL. Lei nº 12305, de 2 de agosto de **2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 2ago 2010.
7. Cherifi, M., Hazaourli, S., Ziati, M. *Phys. Procedia*, **2009**, 2, 1021.
8. Cherifi, M., Hazourli, S., Pontvianne, S., Leclerc, J.P., Lapique, F. *Desalination*, **2011**, 281, 263.
9. Cherifi, M., Boutemine, N., Laefer, D.F., Hazourli, S. *C. R. Chim*, **2016**, 19, 511.
10. Ebberts, B., Ottosen, L.M., Jensen, P.E. *Electrochim. Acta*, **2015**, 181, 90.
11. EPA – United States Environmental Protection Agency, **1996**. “*Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils*,” Revision 2.
12. Fadanelli, L.E.A., Wiecheteck, G.K. *Rev. Eng. Tecnol*, **2010**, 2, 31.

13. Ferreira, R.P., Moreira, A., Rassini, J.B. *Toxidez de alumínio em culturas anuais*, 1ª ed. São Carlos: Embrapa, **2006**.
14. Ferri, V., Ferro, S., Martínez-Huitle, C.A., Battisti, A. *Electrochim. Acta*, **2009**, 54, 2108.
15. Julio, M., Santos, M.N.O., Oroski, F.I. *Rev. Eng. Tecnol*, **2009**, 1, 14.
16. Kim, G.-N., Kim, S.-S., Park, U.-R., Moon, J.-K. *Electrochim. Acta*, **2015**, 181, 233.
17. Lageman, R., Clarke, R.L., Pool, W. *Eng. Geol*, **2005**, 77, 191.
18. Moreira, R.C.A., Guimarães, E.M., Boaventura, G.R., Momesso, A. M., Lima, G.L. *Quim. Nova*, **2009**, 32, 2085.
19. Page, M.M., Page, C.L. *J. Environ. Eng*, **2002**, 128, 208.
20. Portella, K.F., Andreoli, C. V., Hoppen, C., Sales, A., Baron, O. *22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Joinville, **2003**.
21. Rosestolato, D., Bagatin, R., Ferro, S. *Chem. Eng. J*, **2015**, 264, 16.
22. Sah, J.G., Chen, J. Y. *J. Hazard. Mater*, **1998**, 58, 301.
23. Tak, B.-Y., Tak, B.-S., Kim, Y.-J., Park, Y.-J., Yoon, Y.-H., Min, G.-H. *J. Ind. Eng. Chem*, **2015**, 28, 307.
24. Tartari, R., Diaz-Mora, N., Módenes, A.N., Pianaro, S. A. *Ceramica*, **2011**, 57, 288.
25. Vaz, L. G. L., Klen, M.R.F., Veit, M.T., Silva, E. A., Barbiero, T. A., Bergamasco, R. *Ecletica Quim*, **2010**, 35, 45.
26. Wang, J. -Y., Zhang, D. -S., Stabnikova, O., Tay, J. -H. *J. Hazard. Mater*, **2005**, B124, 139.
27. Wang, J. -Y., Huang, X. -J., Kao, J. C. M., Stabnikova, O. *J. Hazard. Mater*, **2007**, 144, 292.
28. Yu, J. -W., Neretnieks, I. *J. Contam. Hydrol*, **1997**, 26, 291.
29. Yuan, C., Weng, C. -H. *Chemosphere*, **2006**, 65, 88.

Figura 1. Desenho esquemático do arranjo experimental: 1: cátodo; 2: ânodo; 3: compartimento anódico; 4: compartimento catódico; 05: membrana catiônica; 06: membrana aniônica; 07: compartimento para o lodo contaminado

Figura 2. Superfícies de respostas para a máxima remoção de alumínio