

PAULA LARANJA LEAL DE MATTOS PEREIRA

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE ARSÊNIO EM LODO DE TRATAMENTO
CONVENCIONAL DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

P436a
2019
Pereira, Paula Laranja Leal de Mattos, 1991-
Avaliação da estabilidade de arsênio em lodo de tratamento
convencional de água para consumo humano / Paula Laranja
Leal de Mattos Pereira. – Viçosa, MG, 2019.
xi, 95 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Rafael Kopschitz Xavier Bastos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 71-81.

1. Lodo - Estabilidade. 2. Água - Estações de tratamento.
3. Arsênio. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil. II. Título.

CDD 22. ed. 628.162

PAULA LARANJA LEAL DE MATTOS PEREIRA

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE ARSÊNIO EM LODO DE TRATAMENTO
CONVENCIONAL DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO**


Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 26 de fevereiro de 2019


Emanuel Manfred Freire Brandt


Ann Honor Munteer


Efraim Lázaro Reis
(Coorientador)


Jaime Wilson V. de Mello
(Coorientador)


Rafael K. X. Bastos
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Obrigada a Deus por, apesar de eu não ser das mais fervorosas, sempre me escutar nos meus momentos de surto súbito.

Aos meus pais, por mesmo não entendendo nada do que se trata este trabalho, sempre perguntarem por ele e acreditarem em mim, até mesmo quando eu já tinha desistido.

Ao meu orientador, Rafael, por ter me instruído muito mais do que livros e artigos podem ensinar, estando presente e participativo na condução dessa pesquisa. De verdade, meu sincero obrigado.

Ao meu coorientador, Jaime, por sempre ser muito solícito e esclarecedor em todos os momentos de dúvida e incerteza que existiram, e olha que foram muitos. Definitivamente, boa parte desse trabalho foi resultado de nossas conversas.

Ao meu coorientador, Efraim, por seu apoio durante o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os técnicos de laboratórios do Departamento de Solos (DPS) da UFV que me ajudaram com as leituras de amostras, Janilson, Carlinhos, José Maurício, seu Carlos e Cláudio, sem vocês eu nem teria resultados para apresentar no dia da defesa. Ao Fábio por ter me dado uma luz nas análises de resultados de difração de raio X, sem seu auxílio eu não saberia nem abrir os arquivos no formato adequado. Aliás, agradecimentos são devidos ao próprio DPS pela abertura das portas de seus laboratórios.

Um obrigado mais que especial ao pessoal da ETA e do LESA. São muitos nomes, mas preciso enaltecer alguns porque foram um presente para mim nesse último ano de mestrado: Gustavo, Janderson, Cição, Niel, Luis, Derlei, Ponês, Dingo, Dudu e Vilmar. Não teve dia ruim na ETA, obviamente depois de subir a ladeira, com vocês lá. Muito obrigada por todos os auxílios, gentilezas, sorvetes, cafés, coletas de água, caronas, pão com carne, almoço, caldo de cana e conversas aleatórias. À Priscila, Victor, Nathane e Gabi, obrigada por todas as instruções e auxílios no LESA, companhia nos almoços do RU II e broas de canela.

Aos amigos e colegas que Viçosa me deu. Definitivamente essa caminhada de dois anos foi menos arfante com vocês por perto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

“Antes de orar por um milagre, ore por força. Milagres acalmam as águas, mas nunca te ensinarão a ser resiliente para as próximas tempestades.”

Daniel Duarte

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Especiação do arsênio em ambiente ácido (A) e básico (B).....	5
Figura 2- Diagrama de Pourbaix para o sistema As-O-H, mostrando as espécies solúveis de As^{3+} e As^{5+}	6
Figura 3- Reações do arsênio em água	9
Figura 4- Diagrama de solubilidade de alumínio.	13
Figura 5- Diagrama de solubilidade de Ferro (III).....	14
Figura 6- Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio.	15
Figura 7- Diagrama de coagulação do cloreto férrico.....	16
Figura 8 - Ilustração esquemática do desenho experimental da pesquisa	29
Figura 9 - Lodo obtido a partir de dez ensaios de jarros com sulfato de alumínio.....	30
Figura 10 - Medida de potencial redox durante monitoramento do experimento	33
Figura 11- Garrafas com água decantada e lodo sedimentado ao término dos ensaios de jarros com água de baixa turbidez. Da esquerda para direita: garrafas 1 e 2 - lodo de sulfato de alumínio; garrafas 3 e 4 lodo de cloreto férrico; garrafas 5 e 6 (atrás) - lodo da mistura de coagulantes.....	34
Figura 12- Garrafas com água decantada e lodo sedimentado em ensaios de jarros com água de baixa turbidez após cinco meses. Da esquerda para direita: garrafas 1 e 2 - lodo de sulfato de alumínio, garrafas 3 e 4 - lodo de cloreto férrico; garrafa 5 - lodo da mistura de coagulantes	35
Figura 13- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 1)	36
Figura 14 - Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 1)	36
Figura 15- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 2)	37
Figura 16 - Concentrações de ferro e alumínio das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 2).	37
Figura 17 - Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 3).....	39

Figura 18 - Concentrações de ferro e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 3)	39
Figura 19 - Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 4)	40
Figura 20 - Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 4)	41
Figura 21- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 5)	43
Figura 22 - Concentrações de ferro e alumínio das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 5)	43
Figura 23 - Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 6)	44
Figura 24- Concentrações de ferro e alumínio das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 6)	44
Figura 25 - Garrafas com água decantada e lodo sedimentado ao término dos ensaios de jarros com água de alta turbidez. Da esquerda para direita: garrafas 1 e 2 - lodo de sulfato de alumínio; garrafas 3 e 4 - lodo de cloreto férrico; garrafas 5 e 6 (atrás) - lodo da mistura de coagulantes.	46
Figura 26 - Garrafas com água decantada e lodo sedimentado em ensaios de jarros com água de alta turbidez após cinco meses. Da esquerda para direita: 1 e 2 - garrafas com lodo de sulfato de alumínio, 3 e 4 - garrafas com lodo de cloreto férrico e 5 - garrafa com lodo da mistura de coagulantes.....	47
Figura 27- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 1)	48
Figura 28- Concentrações de ferro das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 1)	48
Figura 29- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 2)	49
Figura 30- Concentrações de ferro e alumínio das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 2)	49
Figura 31- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 3).....	51

Figura 32- Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 3).....	51
Figura 33- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 4).....	52
Figura 34- Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 4).....	52
Figura 35- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 5).....	55
Figura 36- Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 5).....	56
Figura 37- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 6).....	56
Figura 38- Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 6).....	57
Figura 39- Difratoograma do lodo obtido pelo tratamento de água com turbidez baixa	63
Figura 40- Difratoograma do lodo obtido pelo tratamento de água com turbidez alta	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis operacionais a serem utilizadas nos ensaios de jarros.	30
Tabela 2- Valores de potencial redox na camada de lodo no fundo das garrafas após o término do monitoramento do sobrenadante.....	61
Tabela 3- Resultados de ressolubilização de arsênio no lodo após ensaio de lixiviação.....	66

RESUMO

PEREIRA, Paula Laranja Leal de Mattos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Avaliação da estabilidade de arsênio em lodo de tratamento convencional de água para consumo humano.** Orientador: Rafael Kopschitz Xavier Bastos. Coorientadores: Jaime Wilson Vargas de Mello e Efraim Lázaro Reis.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a estabilidade do arsênio em lodos gerados a partir do tratamento convencional de águas com baixa turbidez (4,1-18 uT) e alta turbidez (90-210 uT), utilizando dois coagulantes - sulfato de alumínio e cloreto férrico, além da mistura destes em proporção molar 1:1 de ferro e alumínio. Ensaios de jarros foram conduzidos em pH 7, concentração inicial de arsênio de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($1,33 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) e com as seguintes doses de coagulantes. Águas de baixa turbidez: (i) cloreto férrico - 5 mg.L^{-1} ($3,08 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (ii) sulfato de alumínio - 30 mg.L^{-1} ($8,77 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (iii) mistura dos coagulantes - 10 mg.L^{-1} ($2,92 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de alumínio e $6,15 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto férrico); águas de alta turbidez: (iv) cloreto férrico - 10 mg.L^{-1} ($6,15 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (v) sulfato de alumínio - 25 mg.L^{-1} ($7,31 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (vi) mistura dos coagulantes - 5 mg.L^{-1} ($1,46 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de alumínio e $3,07 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto férrico). O tratamento com sulfato de alumínio foi o único capaz de manter o arsênio totalmente adsorvido ao lodo durante os cinco meses de monitoramento e, neste caso, as concentrações de ferro e alumínio no líquido sobrenadante sempre estiveram abaixo dos valores máximos permitidos no padrão de potabilidade brasileiro. O uso de cloreto férrico para o tratamento de água de elevada turbidez propiciou ressolubilização intensa do arsênio ($\approx 97 \mu\text{g.L}^{-1}$); além disso, no caso do tratamento de águas de baixa turbidez foi o único coagulante que levou à ressolubilização de arsênio, ainda que em baixas concentrações ($\leq 6 \mu\text{g.L}^{-1}$). O tratamento de água de turbidez elevada com a mistura dos coagulantes resultou em ressolubilização de arsênio inferior à com o uso de cloreto férrico, sugerindo que o alumínio pode aumentar a estabilidade do arsênio no lodo. Os registros das fases mineralógicas presentes nos lodos forneceram indícios que não houve cristalização do precipitado amorfo. Os lodos foram classificados como resíduo não perigoso de acordo com a NBR 10.005 (ABNT, 2004b).

ABSTRACT

PEREIRA, Paula Laranja Leal de Mattos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Evaluation of arsenic stability in sludge from conventional water treatment for human consumption.** Adviser: Rafael Kopschitz Xavier Bastos. Co-advisers: Jaime Wilson de Vargas Mello and Efraim Lázaro Reis.

This work aimed at evaluating the stability of arsenic in sludge from conventional treatment of waters with low (4.1-18 NTU) and high turbidity (90-210 NTU), using two coagulants - aluminum sulphate and ferric chloride, as well as a combination of them at a 1:1 iron /aluminum molar ratio. Jar tests were conducted at pH 7, initial arsenic concentration of $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($1.33 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) and the following coagulant doses. Low turbidity water: (i) ferric chloride - 5 mg.L^{-1} ($3.08 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (ii) aluminum sulphate - 30 mg.L^{-1} ($8.77 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (iii) 1:1 mixture of coagulants - 10 mg.L^{-1} ($2.92 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ of aluminum sulphate and $6.15 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ of ferric chloride); high turbidity water: (iv) ferric chloride - 10 mg.L^{-1} ($6.15 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (v) aluminum sulphate - 25 mg.L^{-1} ($7.31 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (vi) 1:1 mixture of coagulants 5 mg.L^{-1} ($1.46 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ of aluminum sulphate and $3.07 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ of ferric chloride). Treatment with aluminum sulfate was the only one capable of keeping arsenic fully adsorbed to the sludge during the five-month monitoring, and iron and aluminum concentrations in the supernatant were kept below the respective thresholds established in the Brazilian drinking-water standard. The use of ferric chloride for treating high turbidity waters led to intense arsenic resolubilization ($\approx 97 \mu\text{g.L}^{-1}$); moreover, in the case of low turbidity water treatment, it was the only coagulant that led to arsenic resolubilization, at low concentrations ($\leq 6 \mu\text{g.L}^{-1}$). Treating high turbidity waters with the coagulant's mixture resulted in lesser arsenic resolubilization than that with the use of ferric chloride only, suggesting that aluminum may increase the stability of arsenic in the sludge. The characterization of the mineralogical phases present in the sludge suggested that there was no crystallization of the precipitated amorphous hydroxides. The sludge samples were classified as nonhazardous residues according to the Brazilian Technical Standard NBR 10.005.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Caracterização do problema	1
1.2 Hipótese.....	3
1.3 Objetivos.....	3
2 REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Características gerais do arsênio.....	4
2.2 Especificação do arsênio em matrizes aquosas	5
2.3 Mobilização do arsênio em matrizes aquosas	8
2.4 Regulamentação e presença de arsênio em águas no Brasil	10
2.5 Metabolização do arsênio e potenciais riscos à saúde	11
2.6 Tratamento de água por ciclo completo e remoção de arsênio	12
2.6.1 <u>Breve descrição sobre o processo de coagulação</u>	13
2.6.2 <u>Remoção de arsênio pelo processo de coagulação</u>	16
2.6.3 <u>Remoção de arsênio via coagulação – dados de literatura</u>	18
2.7 Estabilidade de arsênio em matrizes sólidas	20
2.7.1 <u>Potencial de lixiviação e solubilização de arsênio</u>	20
2.7.2.. Estabilidade de arsênio adsorvido e co-precipitado com óxi-hidróxidos de ferro e de alumínio.....	21
2.8 Conservação de amostras de água com arsênio	26
3 MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 Descrição geral dos experimentos.....	27
3.2 Ensaio de jarros	29
3.2.1 <u>Número de ensaios e variáveis operacionais</u>	29
3.3.2. <u>Doses de coagulante e valores de pH nos jarros</u>	31
3.3 Análises laboratoriais.....	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 Análise das amostras do sobrenadante	34
4.2 Análise das fases mineralógicas dos lodos	62
4.3 Análise de lixiviação dos lodos	66
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	69
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE A.....	82
APÊNDICE B.....	86

APÊNDICE C	88
APÊNDICE D	90
APÊNDICE E	92
APÊNDICE F	94

1 INTRODUÇÃO

1.1 Caracterização do problema

O arsênio é reconhecidamente um elemento químico com elevado potencial de causar danos à saúde humana (ASTDR, 2017), sendo que a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer o classifica como carcinogênico para seres humanos (IARC, 2014). Águas enriquecidas com arsênio, de forma natural ou por atividades antrópicas, são encontradas em várias partes do mundo, sendo, muitas vezes, utilizadas como fonte de abastecimento para consumo humano. Segundo Smedley e Kinniburgh (2002), o consumo de água constitui, provavelmente, a mais importante entre as possíveis fontes de exposição ao arsênio. Assim, sua detecção e remoção de matrizes aquosas é medida fundamental de proteção à saúde humana e, com efeito, muitos têm sido os estudos neste sentido, como, por exemplo: Kappen e Webb (2013); Sullivan *et al.* (2010); Smedley e Kinniburgh (2002); Matsulacht *et al.* (2000); Cheng *et al.* (1994); Edwards (1994).

A remoção de arsênio da água está diretamente relacionada ao estado de oxidação desse metaloide, cuja distribuição relativa é influenciada simultaneamente pelo pH e pelas condições redox do meio (LENOBLE *et al.*, 2005). Em águas naturais o arsênio é mais facilmente encontrado na forma inorgânica como arsenito (As^{3+}) ou arsenato (As^{5+}), e a distribuição dessas espécies é fortemente dependente das características da fonte de água, sendo que o potencial tóxico do arsenito é 60 vezes maior do que o do arsenato (LADEIRA *et al.*, 2014; SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002; EDWARDS, 1994).

Muitas técnicas têm sido utilizadas para a remoção de arsênio em águas para abastecimento, tais como: tratamento convencional, troca iônica, adsorção, osmose inversa, eletrocoagulação, ozonização e fitorremediação (SULLIVAN *et al.*, 2010; ANIRUDHAN e UNNITHAN, 2007; CHOONG *et al.*, 2007; EDWARDS, 1994). Porém, a remoção por tratamento convencional é uma opção atrativa, por questões de custo e por ser esta a tecnologia presente em grande número de estações de tratamento de água (ETA) (McNEILL e EDWARDS, 1995).

Geralmente, o tratamento da água em ciclo completo (tratamento convencional) é realizado por meio das seguintes etapas sequenciais: coagulação (adição de sais de ferro ou alumínio), floculação, decantação, filtração, desinfecção e correção de pH (DI BERNARDO e DANTAS, 2005.a). Os flocos resultantes do processo de coagulação e floculação são sedimentados na etapa de decantação à medida que a água é tratada. Esse material sedimentado é denominado lodo e, de modo geral, é constituído por água, partículas inorgânicas, coloides e outros resíduos orgânicos originalmente presentes na água bruta, acrescidos dos reagentes aplicados à água durante as etapas prévias do tratamento (RICHTER, 2001). Assim, ao remover arsênio de uma água por tratamento convencional, é esperado que o lodo gerado contenha esse elemento, o que pode exigir algum tratamento antes de sua disposição final, geralmente em aterros sanitários (WEE, 2013; LEIST *et al.*, 2000).

A compreensão dos fatores que promovem a remoção do arsênio da matriz líquida e sua possível mobilização no lodo de decantadores, bem como o tratamento adequado do lodo, contribuem para a redução da contaminação ambiental e da exposição humana a esse metaloide (CREED, 2005). Entretanto, a estabilidade / ressolubilização do arsênio em lodo ainda não é bem compreendida (PANTUZZO e SIMINELLI, 2010). Por exemplo, segundo Meng *et al.* (2001a), ao se utilizar um sal de ferro para tratar água que contenha arsênio, a disposição do lodo gerado em aterro ou lagoa pode promover solubilização de ferro e arsênio devido à redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} e até mesmo a redução do As^{5+} para As^{3+} . Na verdade, dependendo do tempo de armazenamento do lodo em decantadores e das condições ambientais na camada de lodo e do líquido sobrenadante, a ressolubilização pode, em tese, se dar no próprio decantador; segundo Cornwell e Koppers (1990), longos intervalos de tempo entre limpezas de um decantador podem promover condições anaeróbias e provocar a dessorção de metais do lodo sedimentado. Adicionalmente, em ambientes naturais o lodo pode entrar em contato com outros elementos dissolvidos na água, os quais podem competir pelos sítios ativos de sorção do material precipitado e, então, liberar o arsênio novamente para a solução (CAMACHO *et al.*, 2009).

Do exposto, percebe-se a importância a investigação da estabilidade do arsênio no lodo gerado a partir do tratamento de água via coagulação para remoção desse elemento em águas de abastecimento. O presente trabalho vem em continuidade a

outro, desenvolvido pelo mesmo grupo de pesquisa e dedicado ao estudo da remoção de arsênio por meio do tratamento convencional de água. No primeiro estudo foram realizados ensaios de jarros para investigar a remoção de arsênio da água em concentrações de 50 e 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ a partir da aplicação de diferentes doses de quatro coagulantes testados: sulfato de alumínio, cloreto férrico, PAC (policloreto de alumínio) e uma mistura do sulfato de alumínio e cloreto férrico com razão molar 1:1 de alumínio e ferro (VASQUEZ, 2017).

1.2 Hipótese

A estabilidade do arsênio em lodo gerado no tratamento convencional de água pode ser alterada em função da qualidade da água disponível, do coagulante utilizado e do período que o lodo permanece sedimentado em um decantador.

1.3 Objetivos

Objetivo geral

Avaliar a ressolubilização de arsênio ao longo do tempo em amostras de água coagulada e decantada a partir da utilização de três coagulantes: sulfato de alumínio, cloreto férrico e uma mistura desses coagulantes com razão molar 1:1 de ferro e alumínio.

Objetivos específicos

- Avaliar a distribuição das espécies As^{5+} e As^{3+} em amostras da água decantada com a utilização dos três coagulantes testados.
- Avaliar a cristalização do lodo sedimentado ao final de cinco meses.
- Classificar o lodo sedimentado em termos de periculosidade.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Características gerais do arsênio

O arsênio é um metaloide acinzentado, brilhante, quebradiço que não apresenta propriedades mecânicas úteis e seus elétrons mais externos estão distribuídos de forma a favorecer ligações covalentes (KRETSINGER *et al.*, 2013). Pode ser encontrado naturalmente na atmosfera, rochas e solos, águas e organismos, podendo ser mobilizado por meio da combinação de processos naturais como emissões vulcânicas, atividades biológicas, intemperismo e diversas atividades antropogênicas. As fontes antropogênicas de arsênio incluem atividades de mineração, queima de combustíveis fósseis, pesticidas e herbicidas (uso decrescente nas últimas décadas), conservantes de madeira, manufatura de cerâmica e de vidro (ANIRUDHAN e UNNITHAN, 2007; LENOBLE *et al.*, 2005; SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).

O arsênio ocorre naturalmente em mais de 200 formas minerais, das quais aproximadamente 60% são arsenatos, 20% sulfetos e complexos de metais e semimetais, e os demais 20% compreendem, entre outras substâncias, os óxidos e silicatos. Entretanto, apenas alguns desses minerais são encontrados em quantidades significativas, como o arsenopirita (FeAsS), ouro-pigmento (As_2S_3), escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e realgar (AsS) (ONISH, 1969 *apud* MANDAL e SUZUKI 2002; MANDAL e SUZUKI 2002).

Assim como outros metaloides, o arsênio é sensível a reações redox, sendo capaz de formar oxianions. As espécies mais estáveis de arsênio são 3^- , 0 , 3^+ (arsenito) e 5^+ (arsenato). Uma vez em solução, arsenito e arsenato são capazes de se ligar com um ou mais íons de hidrogênio (H^+), que por sua vez controlam a mobilidade ou fixação do arsênio (SULLIVAN, *et al.*, 2010). A Figura 1 ilustra o estado de oxidação do arsênio em ambiente ácido e básico.

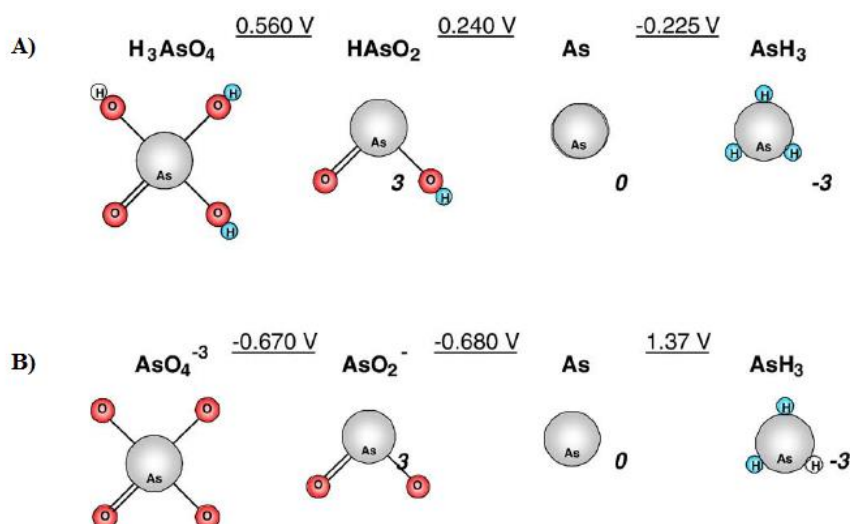


Figura 1- Especificação do arsênio em ambiente ácido (A) e básico (B).
 Fonte: SULLIVAN *et al.*, 2010. Adaptado.

2.2 Especificação do arsênio em matrizes aquosas

A especificação química consiste na distribuição das diferentes espécies de um dado elemento químico presentes em uma amostra, sendo consideradas as espécies complexadas e não complexadas e a distinção entre os diferentes estados de oxidação do elemento (LADEIRA *et al.*, 2014).

O arsênio pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação (espécies) no ambiente, mas em águas naturais é mais facilmente detectado na forma inorgânica como arsenito (As^{3+}) ou arsenato (As^{5+}) e sua distribuição é fortemente dependente das características da fonte de água (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002; EDWARDS, 1994). Os principais compostos orgânicos de arsênio são o ácido monometil-arsônico (MMA) e ácido dimetil-arsínico (DMA), estando presentes minimamente nas frações de arsênio dissolvidas (TAMAKI e FRANKENBERGER, 1992).

Os compostos orgânicos de arsênio não provocam efeitos adversos no corpo humano, são eliminados rapidamente, na mesma forma em que foram absorvidos. Por sua vez, o arsênio inorgânico apresenta potencial altamente tóxico, e o grau de toxicidade depende do seu estado de oxidação. O arsênio trivalente (As^{3+}) é 60 vezes mais tóxico do que o arsênio pentavalente (As^{5+}) (LADEIRA *et al.*, 2014; CHENG *et al.*, 1994).

O potencial redox e o pH são os fatores mais importantes no controle da especificação do arsênio. Em ambientes oxidantes, $\text{H}_2\text{AsO}_4^{(-)}$ é a espécie dominante em baixos

valores de pH, enquanto em altos valores de pH prevalece o $\text{H}_3\text{AsO}_4^{(-2)}$. Em ambientes redutores e pH inferior a 9,2 a espécie predominante é o H_3AsO_3 (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002). Na maioria dos ambientes naturais o arsênio trivalente é encontrado na forma neutra, sendo, assim, mais móvel do que o pentavalente, por ser menos fortemente adsorvido por superfícies minerais (KORTE e FERNANDO, 1991).

A Figura 2 mostra um diagrama de Pourbaix, que possibilita verificar as espécies de arsênio presentes no ambiente, de acordo com o potencial redox e pH do meio. A área hachurada em azul mostra a região de pH e potencial redox típica das águas superficiais. Apesar de, em geral, o diagrama ser útil para a identificação das espécies de arsênio presentes, considera outros fatores importantes na especiação não são considerados, como a coexistência de íons presentes no meio e reações microbiológicas redutoras (WEE, 2013). Adicionalmente, na presença de sulfetos, pode ocorrer precipitação de arsênio como AsS (realgar) e As_2S_3 (ouro-pigmento), removendo esse metaloide da água (FERGUNSON e GAVIS, 1976).

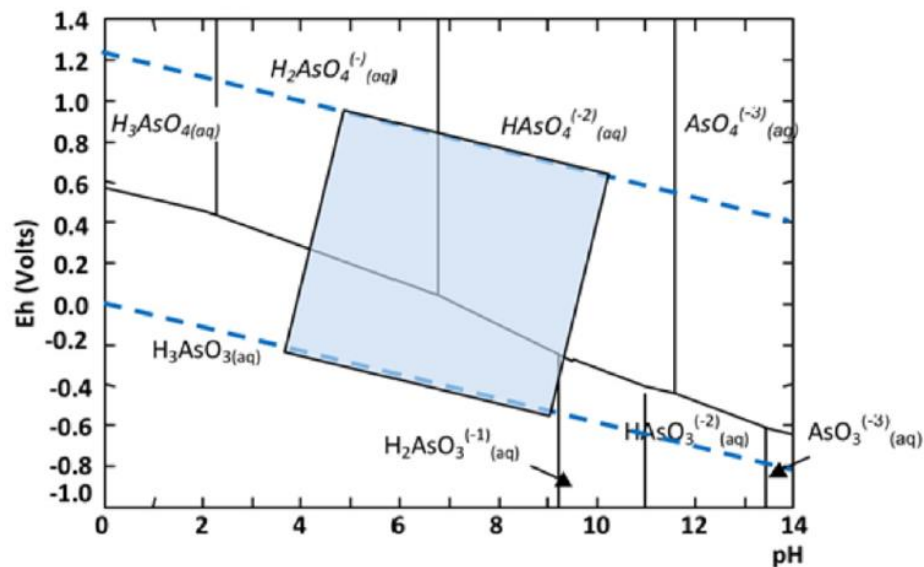
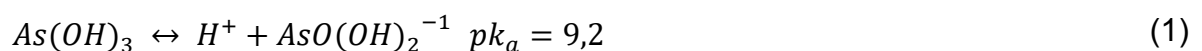
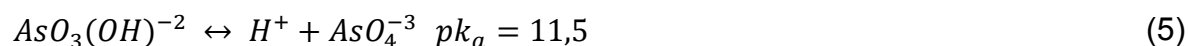
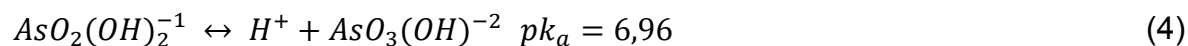
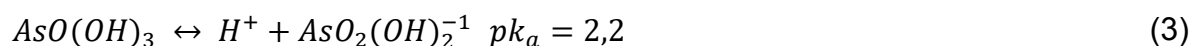
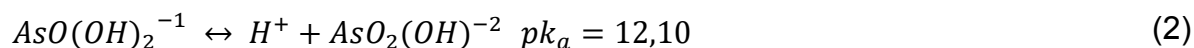


Figura 2- Diagrama de Pourbaix para o sistema As-O-H, mostrando as espécies solúveis de As^{3+} e As^{5+} .

Fonte: LADEIRA *et al.*, 2014.

A partir dos valores das constantes de dissociação ($\text{p}K_a$) também é possível conhecer a sequência de suscetíveis desprotonações que ocorrem com as substâncias que contêm arsenato (equações 1 e 2) e arsenito (equações 3, 4 e 5) (CHERRY *et al.*, 1979):





As reações redox são determinantes no comportamento das espécies dos elementos presentes na água, sendo que, na prática, os equilíbrios de reações redox são alcançados lentamente e o potencial redox tende a ser controlado pelos elementos principais (O, C, N, S e Fe), enquanto o arsênio apenas responde aos deslocamentos de equilíbrio ao invés de controlá-los. Assim, monitorar o potencial redox na água serve como medida quantitativa da mobilidade de arsênio sob diferentes condições redutoras. Porém, a interpretação dos valores de potencial redox deve ser cautelosa, uma vez que existem dificuldades intrínsecas à sua medição: presença de múltiplos pares de substâncias que podem sofrer oxi-redução, equilíbrio químico reversível, além da própria dificuldade prática de medição dessa variável em amostras (APHA, 2012).

Outros fatores contribuem para a especiação do arsênio além do pH e potencial redox do meio, como por exemplo: a composição e concentração da matéria orgânica, assim como a atividade biológica de microrganismos presentes no meio. Assim, a predominância de determinadas espécies de arsênio na água depende também de características locais e pode ser sazonal (GREGOR, 2001). Em ambiente anóxico é esperado que As^{3+} seja a forma dominante, mas devido à transformação lenta de As^{5+} em As^{3+} , ambas as formas podem ser encontradas nesse ambiente (SILVA *et al.*, 2010); por exemplo, em EPA (2000) se registra a presença simultânea de As^{3+} e As^{5+} em águas subterrâneas; além disso, Harrington *et al.* (1998) identificaram bactérias dissimilatórias redutoras de As^{5+} em sedimentos aquáticos.

Embora a termodinâmica possibilite determinar as alterações das condições de reações que não estão em equilíbrio, não fornece as taxas em que essas mudanças podem ocorrer. Por exemplo, a oxidação de As^{3+} para As^{5+} é favorecida em ambiente aeróbio, porém, essa conversão pode ocorrer em dias, e até meses, dependendo das

condições do ambiente (EDWARDS, 1994). Da mesma maneira, a redução de As^{5+} para As^{3+} em ambiente anaeróbio pode ocorrer, sendo quimicamente lenta e podendo depender de mediação bacteriana (McBRIDE e WOLFE, 1971). De toda forma, cálculos de equilíbrio termodinâmico preveem que as concentrações de As^{5+} devem ser maiores do que as de As^{3+} para todas as condições, exceto quando o sulfato (SO_4) é reduzido (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).

2.3 Mobilização do arsênio em matrizes aquosas

Em condições naturais, as águas subterrâneas apresentam maiores concentrações de arsênio, devido às fortes interações entre as rochas e a água. Essas águas também apresentam condições geoquímicas para a mobilização e acumulação desse metaloide. As águas superficiais, por sua vez, possuem sedimentos nos quais o arsênio pode ser adsorvido, além de ocorrer diluição desse elemento devido a recargas superficiais. Todavia, aportes desse metaloide podem ocorrer em águas superficiais devido ao lançamento de efluentes industriais (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002). Além disso, deve ser considerado que em atividades mineradoras o arsênio presente nos minerais possa ser liberado (processo de dessorção), provocando efeitos consideráveis de mobilização de arsênio, e consequentemente, de impactos sobre a qualidade da água (ZHANG *et al.*, 2017a).

O arsênio pode ser imobilizado por meio dos processos de co-precipitação com hidróxidos de ferro e manganês; porém pode ser novamente mobilizado quando esses sólidos são dissolvidos sob condições redutoras, ou liberados da superfície do hidróxido devido à competição pelos sítios ativos desse sólido entre as espécies de arsênio e ortofosfatos, ou matéria orgânica (DAVENPORT e PERVEA, 1991; XU *et al.*, 1991).

Uma das principais causas da ocorrência de altas concentrações de arsênio em águas subsuperficiais é a redução de óxidos férricos e a consequente liberação do arsênio adsorvido ao ser combinado com estes óxidos. Quando há a presença de fosfatos, silicatos e bicarbonatos nas águas superficiais, esses ânions competem com o arsênio pela adsorção nos sítios do hidróxido férrico, o que pode diminuir a adsorção do arsênio pelo hidróxido férrico. A redução do As^{5+} tende a acontecer após a redução do ferro e previamente a redução do sulfato. Porém, as transformações que o ferro

pode sofrer em ambientes redutores não é completamente conhecida, também não estando claro os impactos que essas transformações podem causar no arsênio adsorvido originalmente no hidróxido férrico (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).

A Figura 3 mostra, de forma geral, as reações que podem ocorrer em águas com arsênio na presença de ferro e manganês, sendo possível observar três zonas distintas: (i) na zona aeróbia, o As^{5+} é solúvel e estável, podendo permanecer nesse estado ou ser adsorvido aos hidróxidos de manganês e ferro, se estiverem presentes; (ii) em ambientes anaeróbios, na ausência de sulfato, o As^{3+} é estável e as espécies de ferro e manganês se encontram solubilizadas; (iii) em ambientes anaeróbios, na presença de sulfato, o As^{3+} é precipitado. De maneira geral, a mobilidade de arsenito é maior do que a de arsenato, pois acredita-se que arsenito é adsorvido mais fracamente aos hidróxidos que o arsenato (EDWARDS, 1994).

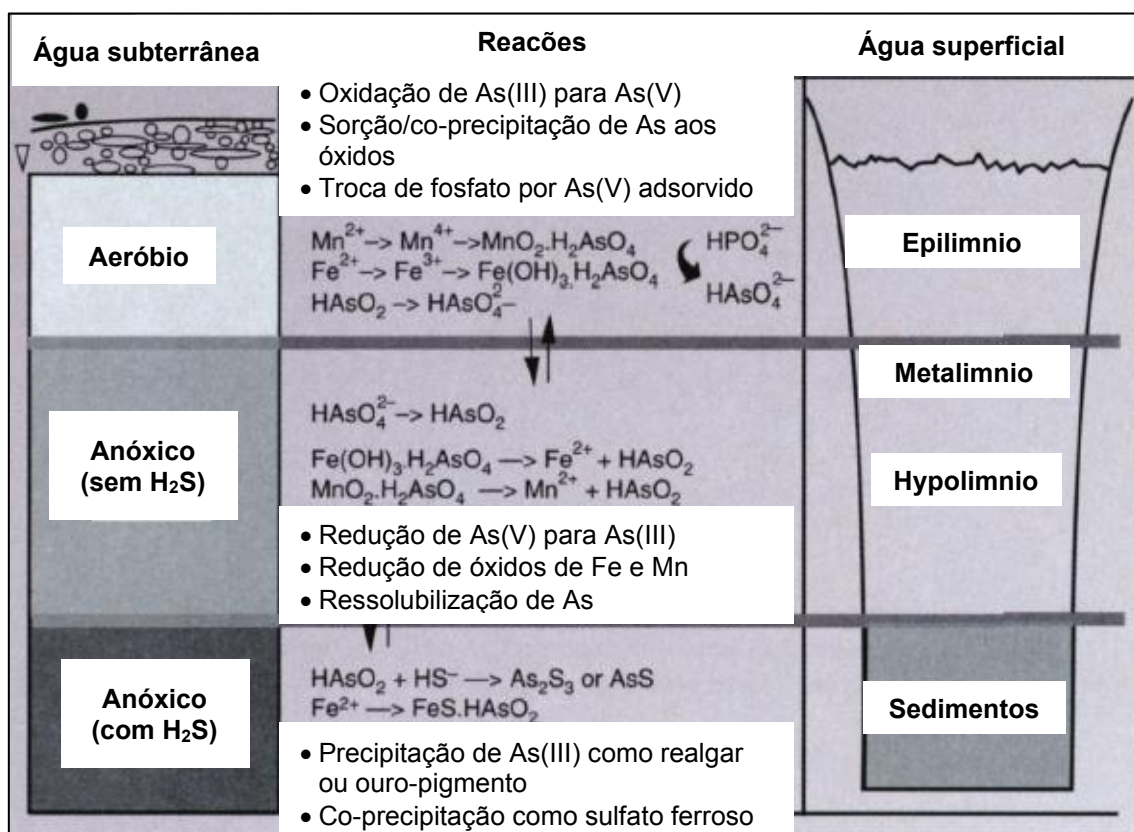


Figura 3- Reações do arsênio em água
Fonte: EDWARDS, 1994. Adaptado.

As atividades de microrganismos possuem papel fundamental no ciclo biogeoquímico do arsênio, pois são responsáveis pela transformação desse metaloide em diferentes

substâncias que apresentam mobilidade e toxicidade diferentes. Por exemplo, a dissimilação redutora, realizada por bactérias redutoras de ferro e sulfato, é reconhecida como o mecanismo primário de ressolubilização de arsênio em ambientes anaeróbios (JING *et al.*, 2008). Porém, há divergência de resultados nos estudos que avaliam a mobilização ou redução do arsênio por atividade bacteriana, o que é justificado pelas diferentes condições experimentais, como os tipos de mineral de ferro utilizados e a proporção entre estes e o arsênio (ZHANG *et al.*, 2012). A título de exemplo, Saunders *et al.* (2008) justificam a variação de concentrações de ferro, arsênio e sulfato em amostragem ao longo de 175 dias da seguinte maneira: inicialmente há aumento nas concentrações de ferro e arsênio na água devido à redução biogênica do ferro; posteriormente, à medida que ocorre a redução biogênica do sulfato, a concentração de ferro dissolvido é reduzida devido à formação de ferro-sulfetos, que por sua vez, poderiam adsorver o arsênio.

2.4 Regulamentação e presença de arsênio em águas no Brasil

A preocupação com a presença de arsênio em água para consumo humano se intensificou nos primeiros anos da década de 1990. Em 1993 a World Health Organization (WHO) recomendou a redução da concentração máxima de arsênio total em água para consumo humano de 50 para 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$, e assim permanece até a atual versão das Diretrizes da WHO para a qualidade da água para consumo humano) (WHO, 2017).

No Brasil, o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 005/2017 (do Ministério da Saúde¹), também determina a concentração máxima de 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ como padrão de potabilidade (BRASIL, 2017). A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/2005 estabelece concentrações limite entre 10 e 140 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de arsênio em águas superficiais, dependendo da classificação do corpo d'água (BRASIL, 2005), enquanto a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece o limite máximo de 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ desse metaloide para o lançamento de efluentes (BRASIL, 2011). A Resolução CONAMA nº 396 apresenta como valores máximos permitidos

¹ A Portaria de Consolidação nº 005/2017 do Ministério da Saúde consolida as normas sobre as ações e serviços de saúde do Sistema Único de Saúde; o Anexo XX desta Portaria trata do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (antiga PRT MS/GM 2914/2011).

entre 10 e 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para águas subterrâneas de acordo com o uso preponderante (BRASIL, 2008).

O Quadrilátero Ferrífero, localizado no estado de Minas Gerais, é uma região que apresenta inúmeras mineralizações auríferas sulfetadas e a distribuição geográfica do arsênio nessa região apresenta associação com rochas dessa natureza. Borba *et al.* (2003) analisaram os teores de arsênio em sedimentos e em águas superficiais em locais próximos às áreas das mineralizações auríferas dessa região, sendo encontrados valores de arsênio iguais ou inferiores a 4500 mg.kg^{-1} nos sedimentos (geralmente relacionado a óxidos de ferro e sulfeto) e a 350 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na água (associado à oxidação natural das rochas e ao lançamento de rejeitos de mineração). Em outro estudo, Borba *et al.* (2004) encontraram concentrações de arsênio em águas subterrâneas de Ouro Preto e Mariana entre 2 a 2980 $\mu\text{g.L}^{-1}$, sendo que a maioria das amostras apresentou valores acima de 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$, isto é, acima do padrão de potabilidade. Em algumas dessas amostras foi realizada a especificação do arsênio e foram encontrados valores de As^{3+} .

Matchullat *et al.* (2000) avaliaram a contaminação por arsênio em crianças entre 7 e 12 anos, residentes das regiões de Brumal e Nova Lima (Quadrilátero Ferrífero), a partir da análise da urina. Entre a população amostrada foram encontradas concentrações de arsênio entre 2 e 106 $\mu\text{g.L}^{-1}$, sendo que em 22% das crianças foram encontradas concentrações maiores que 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Na região de Brumal as concentrações de arsênio nas águas superficiais foi baixa, entre 1,9 e 3,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$, enquanto que nos sedimentos de córregos variaram entre 20 e 158 mg.kg^{-1} . Em Nova Lima, a concentração de arsênio nas águas superficiais variou de 2,1 a 350 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e de 50 a 3200 mg.kg^{-1} nos sedimentos dos córregos.

2.5 Metabolização do arsênio e potenciais riscos à saúde

No organismo humano o arsênio se apresenta ligado às proteínas plasmáticas e tende a se acumular no fígado e nos rins quando a exposição é aguda, e em pelos, unhas e cabelos em exposições crônicas (BATISTA, 2012).

No corpo humano a metilação de arsênio inorgânico (adição de radical metil $-\text{CH}_3$) é um processo de desintoxicação que ocorre no fígado e que diminui a toxicidade do

arsênio e a reatividade com as células do tecido. A metilação se inicia pela redução de As^{5+} para As^{3+} , que por sua vez é convertido em MMA (monometil-arsênio) e finalmente em DMA (dimetil-arsênio), sendo os dois últimos compostos eliminados com a urina (APOSHIAN e APOSHIAN, 2006; MANDAL e SUZUKI, 2002; CHATTERJEE *et al.*, 1995).

A intoxicação por arsênio pode ocasionar efeitos agudos ou crônicos, relacionados, respectivamente, à exposição de curta e de longa duração, e que podem resultar em diferentes patologias (BORBA *et al.*, 2004). Um dos principais efeitos são lesões cutâneas, com alteração de pigmentação, principalmente na região torácica, pernas e braços, e queratoses nas palmas da mão e sola do pé. Esses efeitos aparecem lentamente, por exemplo, o período de latência das queratoses pode ser de 5-10 anos, sendo que esse intervalo depende da concentração de arsênio a que o indivíduo foi exposto (MAZUNDER *et al.*, 1998). Outro efeito à saúde possível é o desenvolvimento de câncer de pulmão, rim e de bexiga, além de problemas neurológicos (SMITH *et al.*, 2000).

2.6 Tratamento de água por ciclo completo e remoção de arsênio

Considerando as opções para a remoção de arsênio em matrizes aquosas, técnicas de tratamento como coagulação, oxidação para remoção de Fe e Mn e abrandamento são atrativas, comparativamente à técnicas avançadas (mais complexas), pois estão usualmente presentes em muitas estações de tratamento de água (ETA). ETAs que realizam o ciclo completo (tratamento convencional), fazem uso das seguintes etapas de clarificação: coagulação, floculação, sedimentação ou flotação e filtração. A água bruta é coagulada na unidade de mistura rápida, geralmente com uso de um sal de alumínio ou ferro. Em seguida, na floculação, a água coagulada é submetida a uma movimentação mais lenta para que os flocos formados alcancem tamanho e massa específica suficientes para que sejam removidos por sedimentação nos decantadores, ou por flotação nos flotadores. Após essa etapa, a água é filtrada com material granular de granulometria adequada (DI BERNARDO e SABOGAL PAZ, 2008). Posteriormente, a água filtrada passa pelo processo de desinfecção, sendo utilizado, geralmente, um agente químico oxidante (no Brasil, cloro na maioria das vezes) com o intuito de inativar microrganismos patogênicos (DI BERNARDO e DANTAS, 2005b).

A seguir discorre-se sobre o processo de coagulação, com ênfase naquilo que interessa ao objeto do presente trabalho: remoção de arsênio.

2.6.1 Breve descrição sobre o processo de coagulação

Coagulação é a etapa onde ocorre a desestabilização das partículas coloidais e suspensas, decorrente das reações do coagulante (em geral, sais de ferro ou de alumínio) com a água. Seu controle e efetividade dependem da concentração do coagulante, do pH, bem como de mistura e dispersão adequadas do coagulante na água (LIBÂNIO, 2010; DI BERNARDO e DANTAS, 2005a).

Nas figuras 4 e 5 se apresentam, respectivamente, os diagramas de solubilidade do alumínio e do Fe^{3+} sendo possível observar a ocorrência (concentrações molares) das espécies hidrolisadas de Fe ou Al presentes na solução em equilíbrio com o hidróxido (de Al ou Fe), de acordo com o pH e a dose de coagulante.

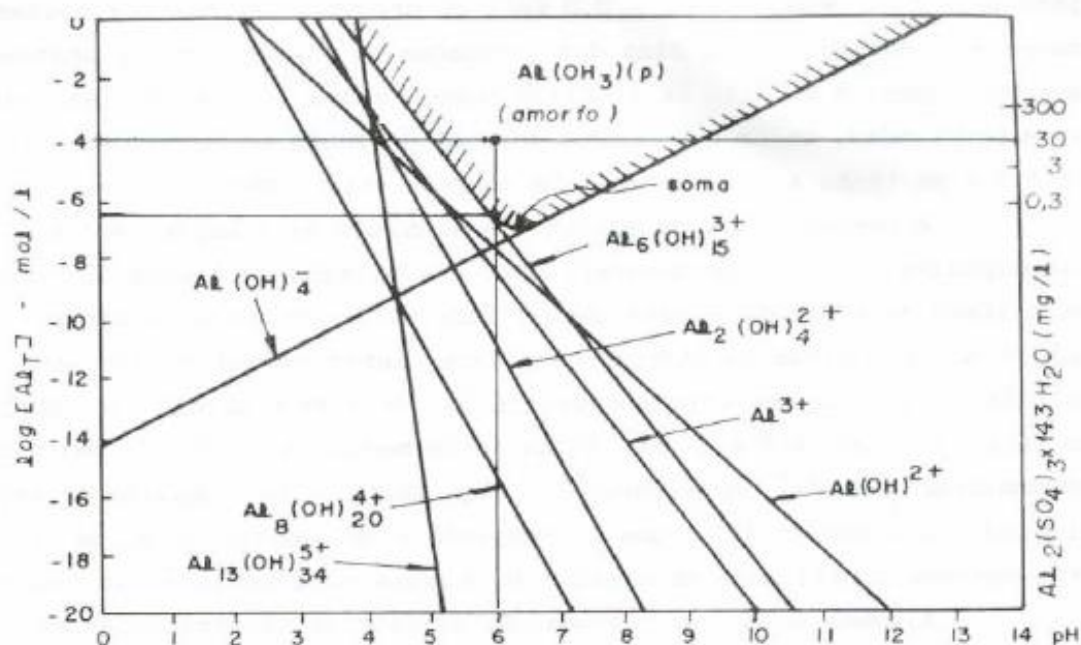


Figura 4- Diagrama de solubilidade de alumínio.
Fonte: SNOEYINK e JENKINS, 1980.

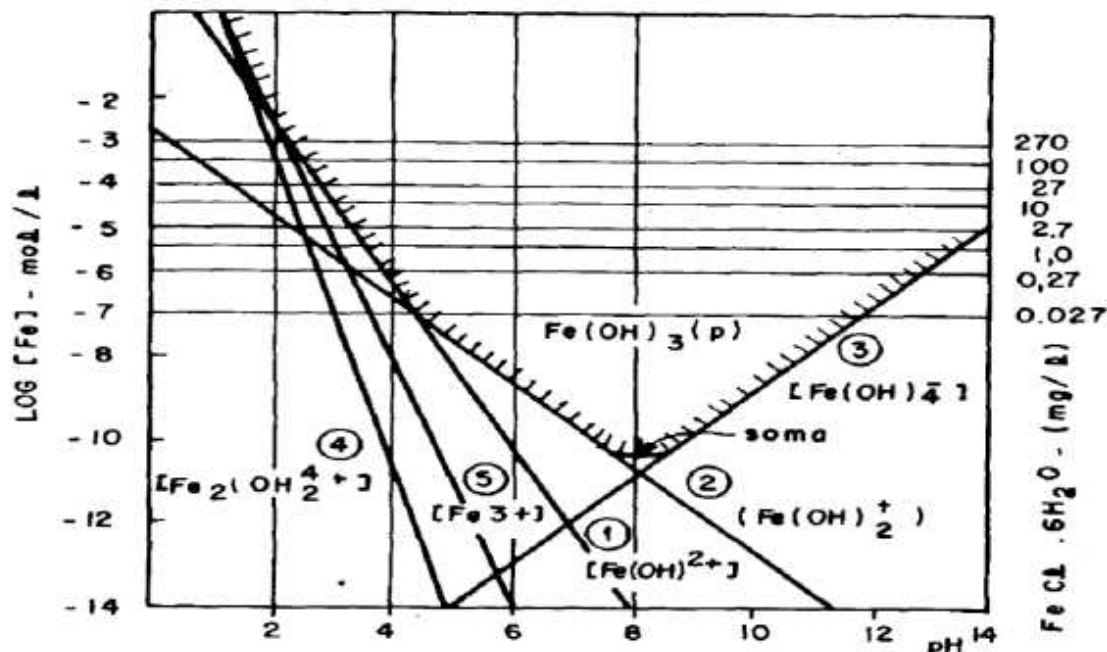


Figura 5- Diagrama de solubilidade de Ferro (III).
Fonte: SNOEYINK e JENKINS, 1980.

A coagulação pode ser considerada como o resultado individual ou combinado de dois mecanismos principais, desencadeados a partir das reações dos coagulantes na água (DI BERNARDO e DANTAS, 2005a): i) adsorção e neutralização de cargas: mecanismo pelo qual espécies hidrolisadas (de ferro ou alumínio) com carga positiva, formadas quase imediatamente após a adição do coagulante na água, são adsorvidas na superfície dos coloides, reduzindo sua carga elétrica superficial (potencial zeta)²; por conseguinte, as forças eletrostáticas de repulsão entre partículas são reduzidas ao ponto de fazer prevalecer a força de atração de Van der Waals. Este mecanismo tende a prevalecer em valores mais baixos e faixas mais estreitas de pH e de dose do coagulante, formando flocos pequenos e com boas características de filtrabilidade, mas nem tanto de sedimentabilidade; (ii) varredura: na sequência das reações do coagulante na água ocorre a formação de hidróxidos, precipitados, amorfos, de alumínio $[Al(OH)_3]$ ou ferro $[Fe(OH)_3]$, dependendo do coagulante utilizado. São formados flocos maiores e mais densos, capazes de sedimentar mais facilmente do que os flocos obtidos pelo mecanismo de adsorção e neutralização. O

² Potencial zeta: corresponde a energia eletrostática a ser aplicada para que um íon de mesmo sinal possa se deslocar do ponto mais remoto da camada difusa à superfície da camada compacta, sendo um dos parâmetros de controle do processo de coagulação (traduz a grandeza da carga superficial das partículas coloidais) (DI BERNARDO; DANTAS, 2005a).

mecanismo de varredura é predominante em valores mais elevados de dose do coagulante e de pH.

As figuras 6 e 7 mostram, respectivamente, os diagramas de coagulação do sulfato de alumínio e do cloreto férrico, com indicação dos mecanismos atuantes de acordo com o pH e a dose do coagulante.

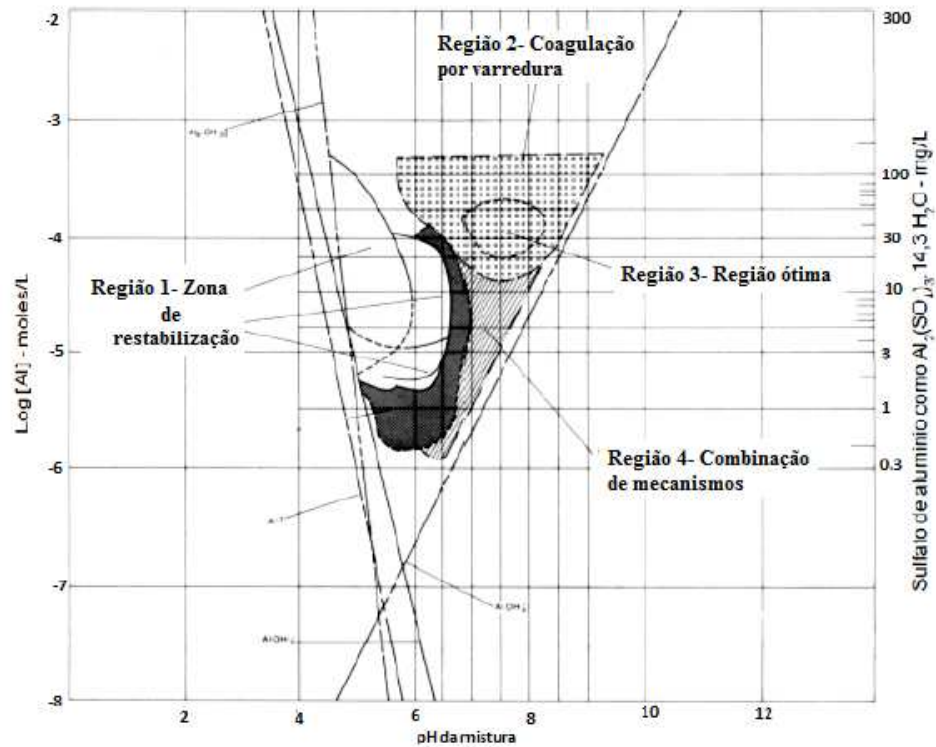


Figura 6- Diagrama de coagulação do sulfato de alumínio.
 Fonte: JOHNSON e AMIRTHARAJAH, 1983. Adaptado.

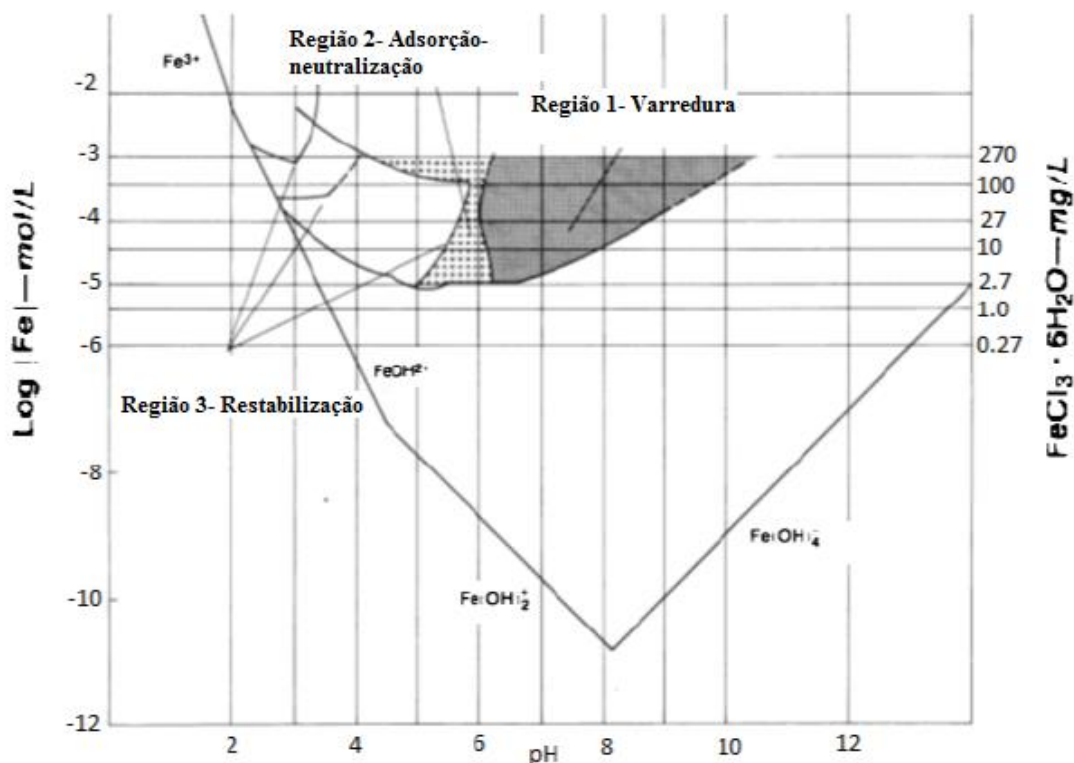


Figura 7- Diagrama de coagulação do cloreto férrico.
 Fonte: JOHNSON e AMIRTHARAJAH, 1983. Adaptado.

Em linhas gerais, a remoção de arsênio por meio do tratamento convencional da água depende da adsorção e co-precipitação desse metaloide no hidróxido formado a partir da adição do coagulante (EPA, 2000). Portanto, a compreensão do comportamento de adsorção/dessorção do arsênio nesses hidróxidos (nos flocos e no lodo formado) é importante para o controle do arsênio em processos de tratamento de água. Por exemplo, apesar de o hidróxido férrico remover maiores quantidades de arsênio da água que o hidróxido de alumínio, o Fe^{3+} pode ser reduzido para Fe^{2+} em ambiente redutor, o que o tornaria solúvel e, por consequência, poderia ressolubilizar o arsênio que se encontrava complexado com o ferro. (MASUE *et al.*, 2007).

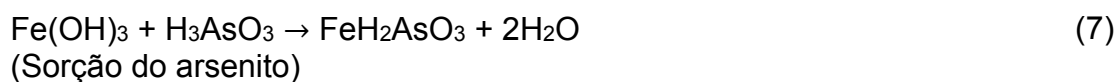
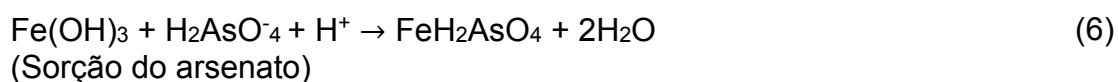
2.6.2 Remoção de arsênio pelo processo de coagulação

A coagulação pode ser utilizada para remoção de arsênio em águas para abastecimento, sendo o sulfato de alumínio e o cloreto férrico coagulantes amplamente utilizados (GIBBONS e GAGNON, 2011; HERING *et al.*, 1996b; CHENG *et al.*, 1994; EDWARDS, 1994). Diversos estudos já relataram a possibilidade de remover arsênio durante o processo de coagulação em ETA que utilizam esses

coagulantes (McNEIL e EDWARDS, 1997; HERING *et al.*, 1996b; McNEILL e EDWARDS, 1995; CHENG *et al.*, 1994).

A remoção desse metaloide pela coagulação é alcançada pela formação de hidróxido amorfo a partir do coagulante utilizado. Diferentemente da remoção de turbidez, que pode ocorrer pelo mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, a remoção de arsênio requer que haja a precipitação dos hidróxidos amorfos do coagulante para que o arsênio seja adsorvido ou co-precipitado a esse material. Assim pelos diagramas de solubilidade do Al^{3+} e Fe^{3+} (figuras 4 e 5 respectivamente), espera-se que a remoção de arsênio ocorra para uma faixa de pH mais estreita para o sulfato de alumínio (McNEIL e EDWARDS, 1997; HERING *et al.*, 1996b). Adicionalmente, pode ser recomendada a pré-oxidação da água a ser tratada, dependendo da concentração de As^{3+} (LACKSHMANAN *et al.*, 2008).

A precipitação ocorre quando o produto de solubilidade do coagulante é excedido, possibilitando que o arsênio precipite conjuntamente com o ferro ou alumínio na forma de escorodita (FeAsO_4) ou meta-arseniato de alumínio (AlAsO_4), respectivamente. A co-precipitação pode ser definida como a incorporação de espécies de arsênio solúveis em hidróxido por inclusão, oclusão (aprisionamento do arsênio adsorvido no interior do floco que contêm o hidróxido e ainda pode aumentar seu tamanho) ou adsorção. A adsorção se refere à formação de uma superfície complexa entre o arsênio solúvel e os sítios disponíveis do hidróxido (HERING, *et al.*, 1996b; EDWARDS, 1994). As equações 6 e 7 mostram a reação de adsorção ao hidróxido férrico.



Experimentos em testes de bancada que simulam a coagulação com cloreto férrico têm mostrado que a remoção de As^{5+} é menos sensível à variação da fonte de água do que o As^{3+} (HERING *et al.*, 1996a); há, portanto, necessidade de caracterizar a proporção dessas espécies em fontes de água, assim como identificar a presença de íons interferentes no processo de remoção do arsênio da matriz aquosa (CREED *et al.*, 2005). Além disso, a presença de As^{3+} nos hidróxidos pode ser um problema, visto

que esse íon é mais facilmente desorvido do precipitado do que o As^{5+} (EDWARDS, 1994).

Embora a remoção de arsênio em matrizes aquosas via coagulação seja bem documentada e estudada, informações que descrevam a fixação desse metaloide ao hidróxido são mais escassas. De forma geral, o arsênio pode ser liberado de um sistema de duas maneiras principais: desorção do arsênio que se encontra ligado a uma superfície sólida, ou dissolução do arsênio constituinte de outras substâncias (SULLIVAN *et al.*, 2010). Adicionalmente, quando o hidróxido férrico é transformado em goethita, o arsênio que anteriormente estava adsorvido ao hidróxido pode ser liberado, uma vez que a goethita apresenta menor área superficial do que o hidróxido amorfo (BOSE *et al.*, 2002; FORD, 2002). Burton *et al.* (2011) afirmam ainda que a transformação de ferridrita em *mackinawite* (FeS tetragonal) liberaria o arsênio adsorvido ao óxido. Porém, Zhang *et al.* (2017b) sugerem que mais estudos sejam conduzidos para a compreensão da mobilização de arsênio em óxidos.

Estudos demonstraram que a aplicação de coagulante a base de Fe^{2+} resultou em maior capacidade de imobilização das espécies de arsênio do que os coagulantes a base de Fe^{3+} , pois a nova estrutura formada a partir da oxidação de Fe^{2+} (*in situ*), com formação do hidróxido férrico, parece ter maior afinidade pelo arsênio ou maior capacidade adsortiva (ROBERTS *et al.*, 2004).

Enfim, apesar de a remoção de arsênio ser bem documentada considerando a formação de hidróxidos por processos que utilizam o ferro, de acordo com Wen *et al.* (2017), o mecanismo de redução do arsênio ainda não é claro; e estes autores mencionam que é importante investigar, simultaneamente, o estado redox na solução e a especiação na interface sólida, com o intuito de determinar o mecanismo de adsorção do arsênio e a transformação redox nas fases sólida e líquida.

2.6.3 Remoção de arsênio via coagulação – dados de literatura

Edwards (1994) encontrou remoções igualmente eficientes de arsênio por coagulação com cloreto férrico e com sulfato de alumínio. De forma similar, McNeill e Edwards (1997) indicaram que os flocos de alumínio e ferro possuem capacidade semelhante de adsorção, porém, os flocos de hidróxido de alumínio passaram por filtro de 0,45

μm , diminuindo a remoção de arsênio. Por outro lado, Lakshmanan *et al.* (2008) constataram que o sulfato de alumínio não promoveu remoção significativa de As^{3+} em quaisquer dos valores testados de dose e pH; observaram ainda que não houve oxidação do As^{3+} para As^{5+} após a coagulação com cloreto férrico ou sulfato de alumínio.

No estudo de Robins *et al.* (1991), *apud* Itle (2001), a remoção de arsênio via coagulação com cloreto férrico ocorreu, principalmente, por adsorção. Esta foi também a indicação de Gullledge e O'Connor (1973) em estudo com concentração inicial de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de As^{5+} e coagulação com sulfato de alumínio e com sulfato férrico; foram testadas doses de 10 a 50mg.L^{-1} e pH entre 5-8. Os melhores resultados foram obtidos em pH próximo da neutralidade e com as maiores doses de coagulante, sendo que a melhor remoção (87,1%) foi alcançada com dose de 40mg.L^{-1}

Hering *et al.* (1996b) avaliaram a remoção de As^{5+} ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$) e As^{3+} ($9 \mu\text{g.L}^{-1}$) a partir da coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico em pH 7, sendo testadas doses entre 0,5-19,5 mg.L^{-1} para o cloreto férrico e 10-40 mg.L^{-1} para o sulfato de alumínio. Para o As^{5+} , as melhores remoções ocorreram com as maiores doses.

Em testes de bancada, Scott *et al.* (1995) investigaram a remoção de arsênio com utilização de cloreto férrico e sulfato de alumínio para tratamento de água com turbidez entre 3,0 e 6,0 uT e concentração de arsênio inferior a $2 \mu\text{g.L}^{-1}$; foram testadas doses de 10, 20 e 30mg.L^{-1} , sendo obtidos, respectivamente, os seguintes resultados de remoção: 91, 97 e acima de 97% com cloreto férrico e 72, 89 e 96% com sulfato de alumínio.

Cheng *et al.* (1994) não encontraram relação direta entre a remoção de turbidez e a de arsênio, mas, de toda maneira, afirmam que uma remoção efetiva de turbidez é pré-requisito para a remoção de arsênio. Em testes de bancada com água contendo até $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ de arsênio, estes autores utilizaram 10, 20 e 30mg.L^{-1} sulfato de alumínio e cloreto férrico além de um polímero catiônico como auxiliar de coagulação e pH próximo da neutralidade; foram ainda testados dois intervalos de turbidez (3,4-5,8 uT e 15-18 uT para o sulfato de alumínio e 3,5-6,9 uT e 12-23 uT para o cloreto férrico). Com cloreto férrico a melhor remoção de arsênio ocorreu com a dose de 30mg.L^{-1} ,

independentemente da dose do polímero ou da qualidade da água; com o sulfato de alumínio os melhores resultados ocorreram com dose de 30 mg.L⁻¹, em águas de menor turbidez, enquanto que para águas de maior turbidez, as doses de 20 e 30 mg.L⁻¹ resultaram em remoção semelhante.

Wang *et al.* (2014) avaliaram a remoção de As³⁺ e As⁵⁺ por meio da coagulação com cloreto férrico e com sulfato férrico, sendo que o primeiro promoveu remoção mais elevada. Os autores investigaram ainda se o tamanho dos coloides formados e o potencial zeta afetariam a eficiência de remoção, mas a resposta foi negativa. Alguns experimentos envolvendo o uso de sais de ferro e de alumínio conjuntamente (com diferentes proporções de ferro e alumínio) têm apresentado resultados divergentes. Por exemplo, no estudo Qiao *et al.* (2014) a mistura com razão molar Al:Fe de 4:1 resultou em melhores resultados de remoção de arsênio, seguida pelas razões de 1:1; 1:4; e 0:1. Entretanto, Robins *et al.* (2005) testaram proporções de alumínio:ferro iguais a 1:9; 1:4; 2:3; e 3:2 e o melhor resultado de remoção de arsênio foi obtido com a razão molar 1:1 (Al:Fe) em ampla faixa de pH.

De maneira geral, os resultados dos estudos citados indicam que mesmo no caso de águas que apresentam baixos valores de turbidez a remoção de arsênio exige doses relativamente elevadas de coagulante, indicam também que a combinação de alumínio e ferro na proporção 1:1 promove bons resultados

2.7 Estabilidade de arsênio em matrizes sólidas

2.7.1 Potencial de lixiviação e solubilização de arsênio

Como visto nos itens anteriores, a remoção de arsênio por meio do tratamento convencional da água transfere este contaminante da matriz líquida para o lodo. Portanto, o potencial de contaminação ambiental e de exposição humana ao arsênio a partir do lodo de ETAs muito dependerá da estabilidade (imobilização) desse metaloide no lodo ou de sua eventual ressolubilização. Contudo, poucos trabalhos têm sido realizados no que diz respeito à caracterização e estabilização do arsênio em lodo de ETAs (WEE, 2013). Geralmente a destinação final do lodo é o aterro sanitário (LEIST *et al.*, 2000), mas As⁵⁺ e Fe³⁺ podem ser reduzidos para As³⁺ e Fe²⁺, respectivamente, podendo resultar da dissolução de arsênio para o meio (MENG *et*

al., 2001a). Também, como já referido, a permanência do lodo no decantador por períodos prolongados de tempo pode levar à criação de condições anaeróbias e provocar a dessorção de arsênio do lodo no próprio decantador (CORNWELL; KOPPERS, 1990).

Em parte, o potencial de contaminação ambiental e de exposição humana pode ser avaliado com base em ensaios de lixiviação e solubilização. A norma brasileira NBR 10.004 (ABNT, 2004a) classifica o lodo de ETA como resíduo sólido e, como tal, devem ser seguidos os procedimentos estabelecidos na referida norma para classificação em termos de periculosidade: (i) deve ser realizado ensaio de lixiviação segundo o disposto na NBR 10.005 (ABNT, 2004b); caso a concentração de arsênio no extrato lixiviado seja superior a 1 mg.L^{-1} o resíduo é classificado como Classe I – perigoso; caso seja igual ou inferior a 1 mg.L^{-1} , o resíduo é classificado como Classe II – não perigoso; (ii) neste último caso, deve ainda ser realizado ensaio de solubilização segundo os procedimentos dispostos na NBR 10.006 (ABNT, 2004c), a fim de para classificar o resíduo como não inerte (Classe II A), ou inerte (Classe II B).

2.7.2 Estabilidade de arsênio adsorvido e co-precipitado com óxi-hidróxidos de ferro e de alumínio

Dixit e Hering (2003) afirmam que a mobilização de arsênio durante a transformação de óxidos de ferro depende da afinidade desse metaloide pelas fases mineralógicas iniciais e transformadas presentes, bem como da composição da solução, principalmente do pH.

Óxidos e hidróxidos de ferro possuem papel fundamental na fixação de arsênio no ambiente. Porém, os mecanismos de fixação desse metaloide aos cristais desses minerais a longo prazo são pouco conhecidos, especialmente durante a transformação de fases mais amorfas para fases mais cristalinas dos óxidos e hidróxidos (FREITAS *et al.*, 2015). Atualmente é sugerido que sucessivas oscilações redox aumentam a cristalinidade de óxi-hidróxidos de Fe^{3+} , como também modificam a estrutura das argilas. No entanto, ainda não se sabe bem como a distribuição, tamanho dos grãos e sua composição mineralógica afetam o comportamento do arsênio durante sucessivas oscilações redox (THOMPSON *et al.*, 2006). Ni *et al.*

(2017) verificaram que o tamanho dos grãos não possui grande impacto na adsorção de arsênio, mas sim na taxa de sorção do arsenato e arsenito.

As reações que liberam arsênio dos óxidos de ferro dependem da reatividade desses minerais em relação ao carbono orgânico disponível para reações metabólicas de microrganismos. Adicionalmente, a reatividade do doador e receptor de elétrons também deve ser considerada na modelagem de ressolubilização de arsênio, assim como o tempo que o óxido férrico (por exemplo, ferridrita) e o arsênio permanecem em ambiente redutor, pois, inicialmente, o óxido tende a reter o arsênio devido às alterações mineralógicas sofridas. Porém, em situações prolongadas em ambiente redutor, a ferridrita tenderia a ressolubilizar o arsênio (SCHAEFER *et al.*, 2017; STUCKEY *et al.*, 2015; TUFANO E FENDORF 2008). Pedersen *et al.* (2006) verificaram o comportamento de arsenato (As^{5+}) co-precipitado com ferridrita, lepidocrocita e goethita em ácido ascórbico (ambiente redutor): foram avaliadas diferentes proporções entre ferro e arsênio e como resultado foi constatado que o arsenato permaneceu adsorvido à superfície do mineral até que essa se tornasse muito pequena para reter As^{5+} . Além disso, a análise por difratometria mostrou que a ferridrita foi transformada em lepidocrocita, goethita e magnetita, enquanto que a lepidocrocita permaneceu nessa fase, ou se transformou em magnetita. Os autores afirmam que não há correlação simples entre a ressolubilização de arsenato e Fe^{2+} .

Geralmente, As^{5+} é fortemente adsorvido em óxi-hidróxidos de ferro e alumínio que apresentam baixo grau de cristalinidade, mas no estudo de Le Berre *et al.* (2007) foi observado que o ferro reage preferencialmente com As^{5+} , mesmo em soluções com altas concentrações de alumínio. Adicionalmente, estudos que investigaram a estabilidade de óxi-hidróxidos de ferro que adsorveram ou co-precipitaram com As^{5+} demonstraram que a proporção de arsênio e ferro (As/Fe) é um fator chave que controla a estrutura e mineralogia desses óxidos, pois a co-precipitação de grandes quantidades de As^{5+} é capaz de inibir a conversão de óxi-hidróxidos de ferro e arsênio em minerais mais cristalinos, mesmo considerando longos períodos e tratamentos térmicos (KORAMÉK *et al.*, 2013; VIOLANTE *et al.*, 2007; RICHMOND *et al.*, 2004).

Diversos estudos relatam que em pH entre 4 e 7 e uma relação mínima de As/Fe igual a 1:3 é necessária para a formação de um precipitado estável de ferridrita com arsênio.

O controle da natureza da precipitação da ferridrita oferece um meio de otimizar a remoção de arsênio e melhorar a qualidade do precipitado no que diz respeito a ressolubilização desse metaloide. Além disso, a especiação e mobilidade dos produtos obtidos a partir da co-precipitação de ferro e arsênio podem sofrer mudanças caso ocorram alterações ambientais (SONG *et al.*, 2015; KORAMÉK *et al.*, 2013; VIOLANTE *et al.*, 2007; RICHMOND *et al.*, 2004; GOLDBERG e JOHNSTON, 2001).

Violante *et al.* (2006) investigaram a co-precipitação de arsenato com óxidos metálicos, avaliando a reatividade do precipitado de alumínio formado. Os autores constataram que o pH inicial, a razão molar entre arsênio e alumínio e a idade das amostras afetaram a mineralogia do precipitado de alumínio produzido. Por exemplo, em pH 7 e razão molar de 0,01 (As/Al) foi formada gibbsita (α -Al(OH)₃) e boemita (γ -Al(O)O) mal cristalizada, sendo que ao longo dos 210 dias de análise houve o aumento da gibbsita. Além disso, a área superficial das amostras foi reduzida ao longo do tempo e os autores justificaram que houve maior organização ou aumento dos cristais de óxi-hidróxidos formados, diminuindo a quantidade de arsênio presente nesse material. Xu e Catalano (2018), por sua vez investigaram os efeitos da força iônica na remoção de As⁵⁺ por adsorção em gibbsita e bayerita, sendo constatado que a adsorção diminuiu com o aumento da força iônica para os dois minerais.

No estudo de Ela *et al.* (2006) foi constatado por meio de difração de raio X que o lodo fresco obtido do tratamento de água por coagulante a base de ferro não apresentou nenhuma fase cristalina discernível. Porém, Ford (2002), avaliando a transformação do hidróxido férrico em função do tempo (até 112 dias), obteve a cristalização desse material em ferridrita, goethita (após 18 dias) e hematita (sempre presente), não ocorrendo dessorção do arsênio, o que sugere que o arsenato é fortemente adsorvido aos hidróxidos de ferro amorfos em condições oxidantes.

O alumínio pode substituir o ferro em seus óxi-hidróxidos quando presentes em solos e águas superficiais, o que é capaz de influenciar na estabilidade desses óxi-hidróxidos de ferro, pois a presença do alumínio retardaria a transformação dos óxidos em fases mais cristalinas (ADRA *et al.*, 2013; COLOMBO e VIOLANTE, 1996; SCHWERTMANN *et al.*, 1979). Silva *et al.* (2010) constataram que a presença de alumínio na goethita aumentou consideravelmente a assimilação e estabilidade de

arsênio, mesmo em condições redutoras. Assim, alumínio associado aos minerais de ferro também influencia as propriedades superficiais desses minerais (QUIAO *et al.*, 2014).

Resultados de Adra *et al.* (2013) demonstraram que ferridrita com alumínio pode cumprir papel importante na remoção de arsênio em ambientes de mineração. Porém, a quantidade de alumínio presente no meio parece ser um fator limitante na estabilidade de óxi-hidróxidos de ferro; por exemplo, a escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gerada no estudo de Le Berre *et al.* (2007) apresentou maior grau de desestabilização com maiores concentrações de alumínio; Quiao *et al.* (2014) observaram que valores altos de alumínio, diminuíram a área superficial do hidróxido formado. Masue *et al.* (2007), assim como Silva *et al.* (2010), constataram que houve redução na capacidade de adsorção de hidróxidos de alumínio e ferro à medida que a proporção molar Al/Fe aumentou. Thiel (1963), *apud* Schwertmann *et al.* (1979), também afirma que as estruturas da hematita e da goethita parecem tolerar substituição de alumínio abaixo de 33%, não sendo indicado, portanto, adicionar quantidades de alumínio superiores a esse valor. Por sua vez, Adra *et al.* (2016) observaram que à medida que a razão molar de alumínio e ferro em ferridritas naturais aumenta, a densidade de sorção é significativamente reduzida para As^{3+} , enquanto que para o As^{5+} é aumentada. Os autores também mencionam que devido à grande variedade de resultados obtidos em outros estudos referente à presença ou não de alumínio na ferridrita, torna-se difícil determinar o real efeito do alumínio nesse mineral.

Ekstrom *et al.* (2010) constataram que o impacto do alumínio em ambiente redutor, devido à atividade bacteriana, é influenciado pelo tipo de óxi-hidróxido de Fe^{3+} . Por exemplo, as taxas de redução de Fe^{3+} diminuíram consideravelmente com aumento de alumínio na ferridrita. Além disso, segundo estes autores, a substituição do alumínio em minerais de ferro afeta a área superficial, tamanho da partícula e morfologia do mineral.

Vasques *et al.* (2018a) constataram que a presença de alumínio em lodo gerado pela remoção de arsênio por precipitação de óxidos de alumínio e ferro, de maneira geral, aumentou a estabilidade do lodo que continha Fe^{2+} , enquanto que para o lodo de Fe^{3+} foi indiferente. Por outro lado, Mello *et al.* (2018) constataram que a presença de

alumínio limitou a estabilidade do lodo gerado, apresentando impacto negativo sobre a estabilidade química desse resíduo, e por consequência, na retenção de arsênio no lodo produzido. Nesses dois estudos, o arsênio foi adicionado simultaneamente ao precipitado de alumínio e ferro sintetizado, porém as proporções molares entre esses metais foram significativamente diferentes, o que pode ajudar a explicar a divergência nos resultados.

A cristalização é um processo que pode ser utilizado para disposição final do lodo em aterro para evitar a lixiviação de arsenato adsorvido aos hidróxidos formados durante o tratamento de água, uma vez que possibilita a redução da cinética de dissolução do mineral (ELA *et al.*, 2006). Porém, esses mesmos autores investigaram as alterações do hidróxido amorfo com o passar do tempo e constataram por difração de raio X que não houve a formação de minerais de ferro-arsenato que eram esperados, apenas a formação de farmacosiderita ($K(Fe^{+3})_4(AsO_4)_3(OH)_4 \cdot 6-7H_2O$). Também investigaram amostras de lodo que foram secas em temperatura de 23, 40 e 70 °C, sendo constatado que a alteração de temperatura não produziu diferenças qualitativas dos produtos finais cristalizados. Wang *et al.* (2015) também afirmam que, aparentemente, secar amostras a 40 °C não altera a cristalização.

Diferentes fases cristalinas possuem diferentes capacidades adsorptivas; por exemplo, a ferridrita tem capacidade de adsorção maior do que a goethita. O hidróxido de ferro amorfo no lodo (termodinamicamente instável) se apresenta como ferridrita ($Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$), que pode ser transformado naturalmente em goethita e hematita em condições oxidantes, e em magnetita e lepidocrocita, em condições mais redutoras (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000 *apud* ELA *et al.*, 2006).

De maneira geral, os estudos que avaliaram a transformação das fases mineralógicas dos hidróxidos amorfos de ferro e alumínio que adsorveram ou co-precipitaram com arsênio não apresentam resultados consensuais, principalmente, supõe-se, por diferenças metodológicas, como por exemplo: a aplicação de diferentes proporções entre os sais metálicos e o arsênio, a secagem em diferentes temperaturas e a duração dos experimentos.

2.8 Conservação de amostras de água com arsênio

Kumar e Riyazuddin (2010) citam que a precipitação de óxido-hidróxidos de ferro e a consequente adsorção de arsênio, assim como reações fotoquímicas entre esses elementos e atividade microbiana, são as principais causas de alteração do estado de oxidação de amostras com arsênio.

A preservação e filtração adequada de amostras de água com arsênio são fundamentais para a estabilização do As^{3+} e As^{5+} presentes, sendo a manutenção das espécies uma etapa desafiadora. A preservação do arsênio é determinada em função da técnica analítica utilizada, assim como pela estabilização de outras espécies de compostos presentes, caso sejam capazes de sofrer alteração no estado de oxidação ou serem foto-reativas. Assim, a adição de um ácido tende a fixar o estado de valência de metais, enquanto que a filtração em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ remove óxidos de ferro hidratados e alguns microrganismos (KUMAR e RIYAZUDDIN, 2010; McCLESKEY; NORDSTROM; MAEST, 2004).

Estudos que investigam a estabilidade desse metaloide em amostras de água apresentam conclusões contraditórias no que diz respeito a acidificação, filtração, temperatura e ao armazenamento das amostras (LARIOS *et al.*, 2012; McCLESKEY *et al.*, 2004). Por exemplo, Bednar *et al.* (2002) verificaram que as concentrações de As^{3+} e As^{5+} em amostras acidificadas ou sem adição de preservativos, foram alteradas em questão de dias. Por sua vez, Larios *et al.* (2012) não registraram alterações nas amostras sem adição de preservativos, ou pela adição de HCl (ácido clorídrico) ou EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) durante um período de nove meses.

Entre os métodos de preservação de amostras testados por McCleskey *et al.* (2004) foi verificado que amostras de água com As^{3+} deveriam ser preservadas com HCl em pH igual ou inferior a 2, refrigeradas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, no escuro. Bohari *et al.* (2001) também testaram a conservação de amostras de As^{3+} sem acidificação, e utilizando HNO_3 a 0,5% (v/v) e HCl a 0,1% (v/v) também a $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Novamente, o ácido clorídrico se mostrou a melhor opção para preservação de amostras a longo prazo. Porém, Cherry *et al.* (1979) reportaram que houve oxidação de As^{3+} mesmo em pH inferior a 2, utilizando HCl.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Descrição geral dos experimentos

Os experimentos foram conduzidos em ensaios de bancada no Laboratório de Controle de Qualidade de Água (LCQA) da Divisão de Água e Esgoto (DAG) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

O lodo foi produzido a partir de ensaios de jarros (*Jar Test*) utilizando água bruta proveniente do ribeirão São Bartolomeu (mesma fonte de captação da ETA UFV), contaminada com solução de sal de arsênio. Para isso, foram realizados ensaios com dois tipos de água, classificadas como “turbidez baixa” (4,1 – 18 uT) e “turbidez alta” (90 – 210 uT), representativas de períodos, respectivamente, de estiagem e de chuvas em Viçosa, e três coagulantes: sulfato de alumínio isento de ferro, cloreto férrico e uma mistura destes com razão molar (Al/Fe) 1:1. A escolha destes coagulantes se deu em função de sua ampla utilização em ETAs no Brasil. Arseniato de sódio ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), com teor de pureza $\geq 98\%$, da marca Sigma®, foi utilizado como fonte de As^{5+} para produção de uma solução estoque de arsenato de 100 mg.L^{-1} ($1,33 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Cada ensaio de jarros foi conduzido com concentração inicial de arsênio de $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ($1,33 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) na água bruta, por ser essa uma concentração possível de ser encontrada em fontes de abastecimento de água para consumo humano, além de não ser demasiadamente baixa ao ponto de favorecer erros de diluição nas amostras.

Os Apêndices A e B mostram, respectivamente para os ensaios com água com “turbidez baixa” e “turbidez alta”, os valores de turbidez da água bruta e de pH da água corrigido nos jarros, em cada ensaio. As amostras de água com turbidez alta foram coletadas e armazenadas em bombonas de 60 L, enquanto que os ensaios de turbidez baixa a água foi coletada diretamente da ETA UFV, imediatamente antes da etapa de adição de coagulante. A adição da solução de arsênio, além dos devidos ajustes de pH, foi feita em cada ensaio individualmente.

Os ensaios em equipamento *Jar test* foram realizados de acordo com os procedimentos descritos no item 3.3, em duplicata, para cada um dos três coagulantes.

Após o término de cada ensaio, a água decantada (sobrenadante) em cada jarro era retirada por sucção e estocada em bombona para posterior destinação, de acordo com os devidos critérios de segurança. O lodo sedimentado foi transferido para garrafas PET de 2L e armazenado por cinco meses. Essas garrafas foram mantidas em repouso em suportes de madeira, em posição vertical invertida (ver figuras 11 - 14), sendo previamente mergulhadas em ácido nítrico a 10% por um período de 24 horas e, posteriormente, lavadas com água destilada para reduzir possível contaminação por fosfato.

Para fins de investigação da ressolubilização do arsênio, ao longo dos cinco meses de monitoramento, amostras do líquido sobrenadante foram coletadas mensalmente e analisadas conforme o descrito no item 3.4. Ao final dos cinco meses foi realizada análise mineralógica nas 12 amostras de lodo (sei amostras obtidas por ensaios de jarro com água de baixa turbidez e sei amostras obtidas com água de alta turbidez). Adicionalmente, foi realizado ensaio de lixiviação desse material para sua classificação como resíduo perigoso ou não perigoso, segundo metodologia da NBR 10.005 (ABNT, 2004b). Na Figura 8, apresenta-se um resumo esquemático do desenho experimental do estudo.

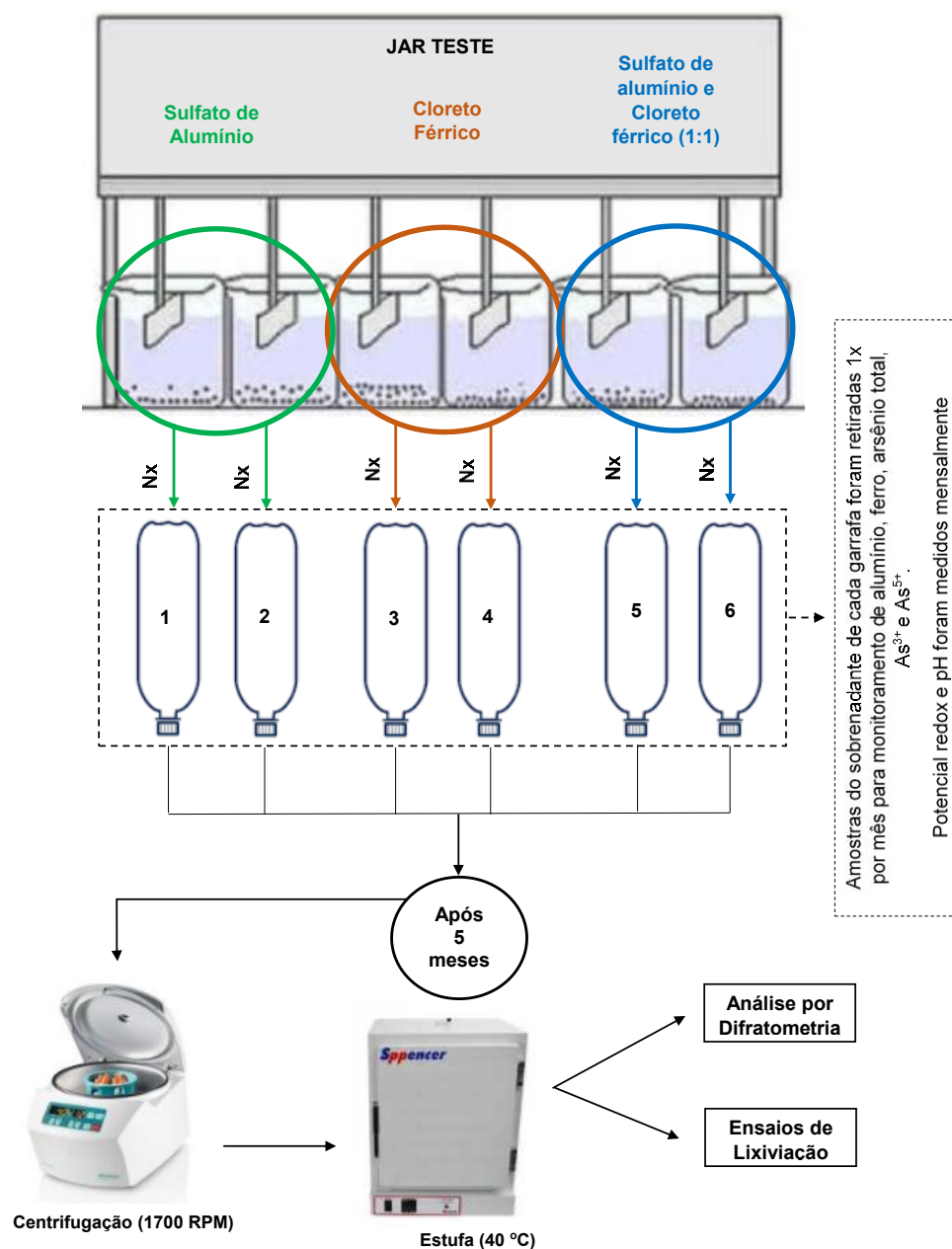


Figura 8 - Ilustração esquemática do desenho experimental da pesquisa

3.2 Ensaio de jarros

3.2.1 Número de ensaios e variáveis operacionais

Com o intuito de estimar quantos ensaios deveriam ser realizados para gerar uma quantidade de lodo suficiente, foram realizados ensaios prévios para se determinar a quantidade de lodo gerada por ensaio em cada garrafa. Assim, a previsão de dez ensaios de jarro por garrafa (aproveitando os seis jarros para a mesma garrafa durante um ensaio) foi baseada nesses resultados em que, ao final, se obteve um volume de 190 mL de lodo (1,21g), correspondente a 8,5 cm de altura na garrafa (Figura 9). Verificou-se que, para além de dez ensaios, muitos mais seriam necessários para que

apenas pequenos acréscimos na altura da camada de lodo pudessem ser percebidos, visto que o diâmetro da garrafa acima do nível já alcançado é consideravelmente maior. Para garantir que as características da água durante o processo de coagulação pelos três tratamentos propostos fossem as mesmas, foram utilizados dois jarros do equipamento *Jar test* para cada coagulante em um mesmo ensaio.



Figura 9 - Lodo obtido a partir de dez ensaios de jarros com sulfato de alumínio

As variáveis operacionais dos ensaios de jarros foram as mesmas do estudo de Vasquez (2017) (Tabela 1)

Tabela 1 - Variáveis operacionais a serem utilizadas nos ensaios de jarros.

Parâmetro	Valor
Tempo de mistura rápida	10 s
Gradiente médio de mistura rápida	800 s ⁻¹
Tempo de floculação 1	15 min
Gradiente médio de floculação 1	60 s ⁻¹
Tempo de floculação 2	10 min
Gradiente médio de floculação 2	40 s ⁻¹
Tempo de floculação 3	5 min
Gradiente médio de floculação 3	20 s ⁻¹
Velocidade de sedimentação	2,43 cm.min ⁻¹

Fonte: VASQUEZ, 2017.

Ensaio preliminares foram realizados utilizando uma mistura de sulfato de alumínio e cloreto férrico de forma a obter proporção de alumínio e ferro de 1:3, de acordo com

o indicado por Thiel (1963, *apud* Schwertmann *et al.*, 1979). Entretanto, devido à baixa remoção de turbidez em águas de turbidez alta (comparativamente aos resultados obtidos por Vasquez (2017), e ao aumento considerável de cor aparente em parte das amostras analisadas (Apêndices C e D), se optou por continuar os ensaios utilizando proporção de Al : Fe de 1:1 (também utilizada por Vasquez, 2017).

3.3.2. Doses de coagulante e valores de pH nos jarros

Estudo prévio de Vasquez (2017) indicou condições de coagulação (doses de coagulante e pH) que propiciaram remoção efetiva de arsênio da água do ribeirão São Bartolomeu com concentração inicial de 50 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$; foram utilizados três coagulantes: sulfato de alumínio (isento de ferro), cloreto férrico e uma mistura destes dois em razão molar de Al/Fe (1:1). Com base no referido estudo, foram adotadas as seguintes doses de coagulantes e valores de pH de coagulação para águas de baixa turbidez: (i) cloreto férrico - pH 7 e dose de 5 mg.L^{-1} ($3,08 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (ii) sulfato de alumínio - pH 7 e dose de 30 mg.L^{-1} ($8,77 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (iii) mistura 1:1 dos coagulantes - pH 7 e dose de 10 mg.L^{-1} ($2,92 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de alumínio e $6,15 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto férrico). Para águas de alta turbidez: (iv) cloreto férrico - pH 7 e dose de 10 mg.L^{-1} ($6,15 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (v) sulfato de alumínio - pH 7 e dose de 25 mg.L^{-1} ($7,31 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$); (vi) mistura 1:1 dos coagulantes - pH 7 e dose de 5 mg.L^{-1} ($1,46 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de alumínio e $3,07 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto férrico). No presente trabalho as doses foram escolhidas em função dos melhores resultados de remoção de arsênio do estudo de Vasquez (2017), que não necessariamente coincidem com os melhores valores de doses para a remoção de turbidez da água do ribeirão São Bartolomeu. Nota-se, por exemplo, que água de baixa turbidez demandou aplicação de doses elevadas, assim como nos estudos mencionados na seção 2.6.3.

3.3 Análises laboratoriais

Após o término dos ensaios de jarros foram coletadas amostras mensais do sobrenadante das garrafas PET, a fim de avaliar se ao longo de cinco meses houve ressolubilização de arsênio e redução de As^{5+} para As^{3+} na água decantada. Para isso foram coletadas amostras de 40 mL de sobrenadante de cada garrafa, as quais foram posteriormente filtradas em membrana filtrante ($0,45 \mu\text{m}$), armazenadas em tubo falcon (coberto por papel alumínio), com adição de ácido clorídrico concentrado, e

mantidas a 4°C para análise das seguintes variáveis: ferro, alumínio, arsênio total, As^{5+} e As^{3+} .

Arsênio total e suas espécies foram determinados em espectrômetro de fluorescência atômica acoplada com geração de hidretos (HG-AFS) (marca *P. S. Analytical*, modelo *Millennium System*) no Laboratório de Elementos Traço do Departamento de Solos (DPS) da UFV. Ferro e alumínio foram determinados por espectrometria de absorção atômica (modelo *Agilent Technologies 240 FS*), respectivamente nos comprimentos de onda 248,3 nm e 309,3 nm, no Laboratório de Espectroscopia Atômica do DPS UFV. Como dados de apoio para discussão desses resultados, foram medidos, segundo prescrições do *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater* (APHA, 2012), o potencial redox (método 2580) e o pH (método 4500-H) do sobrenadante. Todas as medidas foram realizadas imediatamente após o lodo ser sedimentado no último ensaio de jarros (mês zero) e, então, mensalmente ao longo dos cinco meses de monitoramento. A Figura 10 mostra medição de potencial redox nas garrafas PET.



Figura 10 - Medida de potencial redox durante monitoramento do experimento

Ao final dos cinco meses foi avaliada a composição mineralógica dos lodos por difratometria de raio X, com radiação Co ka ($\lambda=0,1789$ nm), de 4 a $60^\circ 2\theta$ a 1 s⁻¹ e temperatura ambiente. Para isso, essas amostras foram previamente centrifugadas a 1700 rpm (EKSTROM *et al.*, 2010) e colocadas em estufa a 40 °C (WANG *et al.*, 2015; ELA *et al.*, 2013). A difração de raio X das amostras foi realizada no Laboratório de Mineralogia do DPS UFV. Após a análise da composição mineralógica, foi realizado ensaio de lixiviação nas 12 amostras de lodo, segundo metodologia da NBR 10.005 (ABNT, 2004b) para a classificação desse resíduo como perigoso ou não perigoso.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise das amostras do sobrenadante

4.1.1 Ensaio de jarros com baixa turbidez

As figuras a seguir mostram as garrafas com a água decantada e com o lodo sedimentado após o término do último ensaio de jarros com água de baixa turbidez (Figura 11) e ao final de cinco meses de monitoramento (Figura 12).

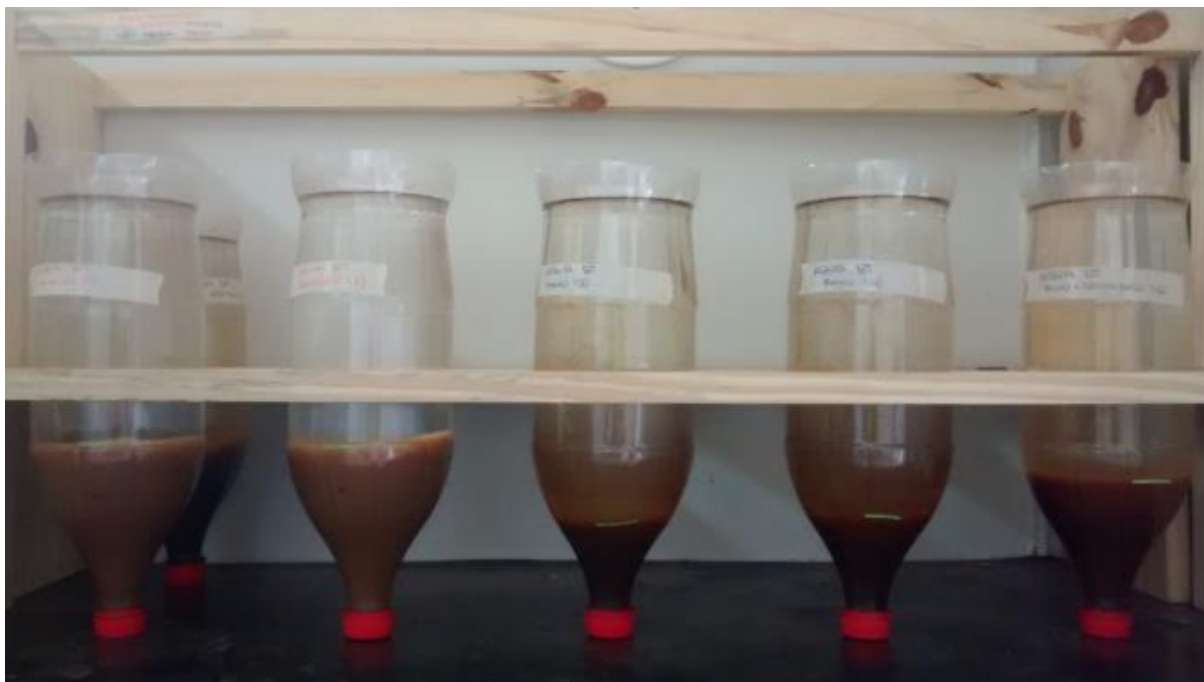


Figura 11- Garrafas com água decantada e lodo sedimentado ao término dos ensaios de jarros com água de baixa turbidez. Da esquerda para direita: garrafas 1 e 2 - lodo de sulfato de alumínio; garrafas 3 e 4 lodo de cloreto férrico; garrafas 5 e 6 (atrás) - lodo da mistura de coagulantes.



Figura 12- Garrafas com água decantada e lodo sedimentado em ensaios de jarros com água de baixa turbidez após cinco meses. Da esquerda para direita: garrafas 1 e 2 - lodo de sulfato de alumínio, garrafas 3 e 4 - lodo de cloreto férrico; garrafa 5 - lodo da mistura de coagulantes

4.1.1.1 Tratamento da água com sulfato de alumínio

As figuras 13 e 15 mostram os valores de potencial redox e de pH medidos mensalmente ao longo de cinco meses, no sobrenadante dos jarros de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafas 1 e 2, respectivamente); as figuras 14 e 16 mostram os resultados de ferro, alumínio e arsênio total nas mesmas amostras.

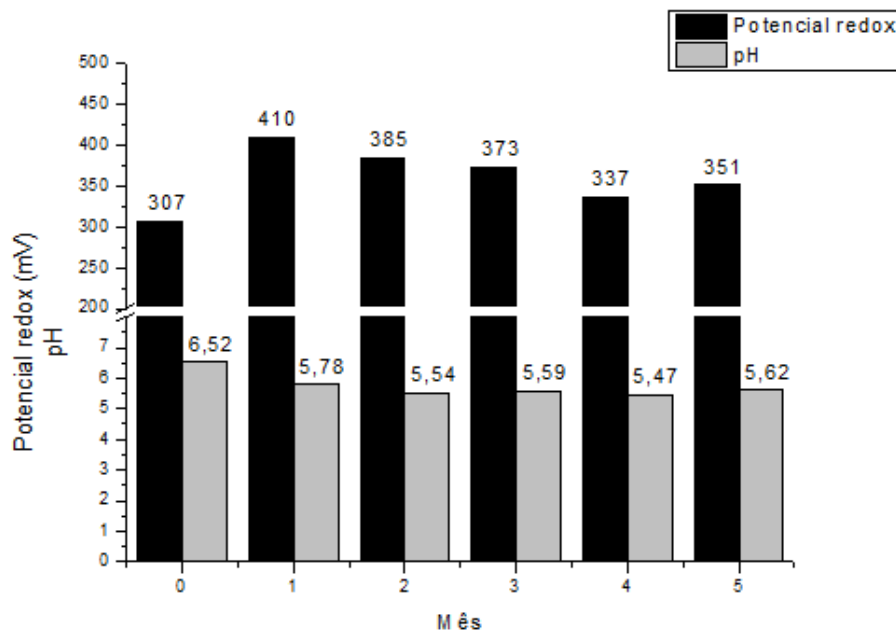


Figura 13- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 1)

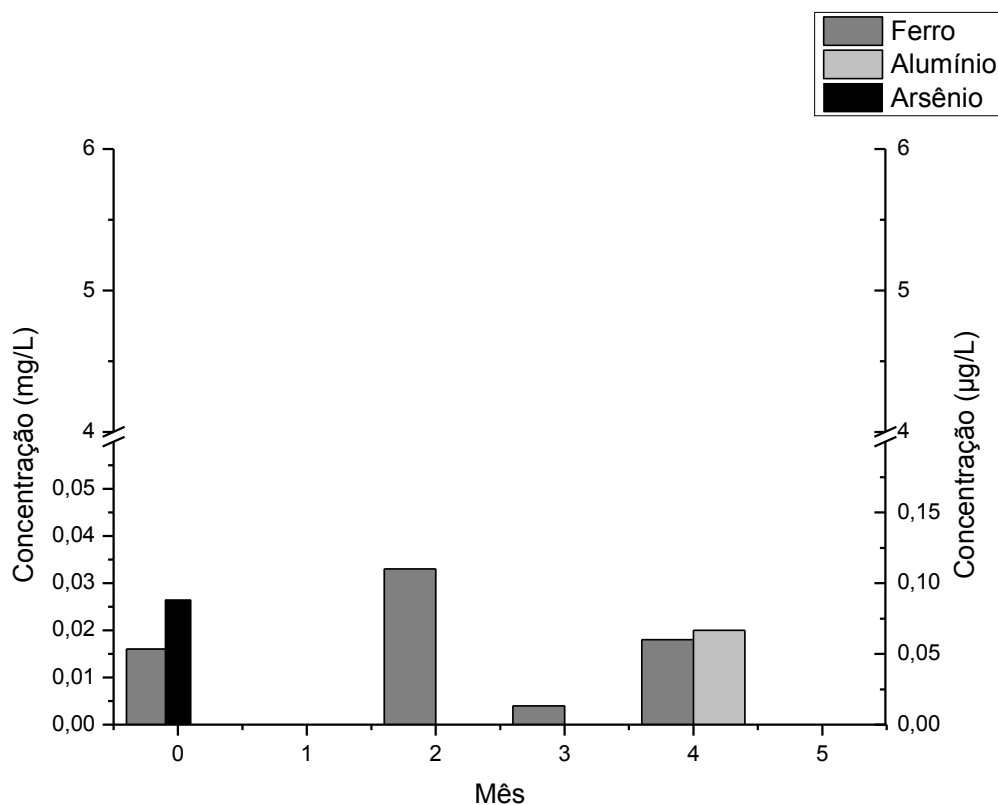


Figura 14 - Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 1)

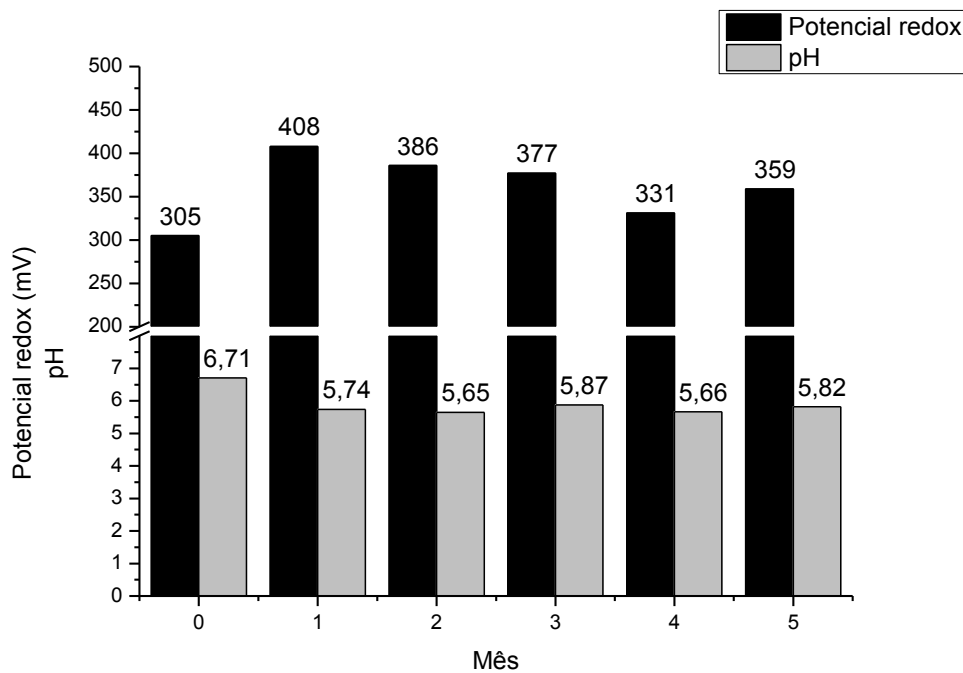


Figura 15- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 2)

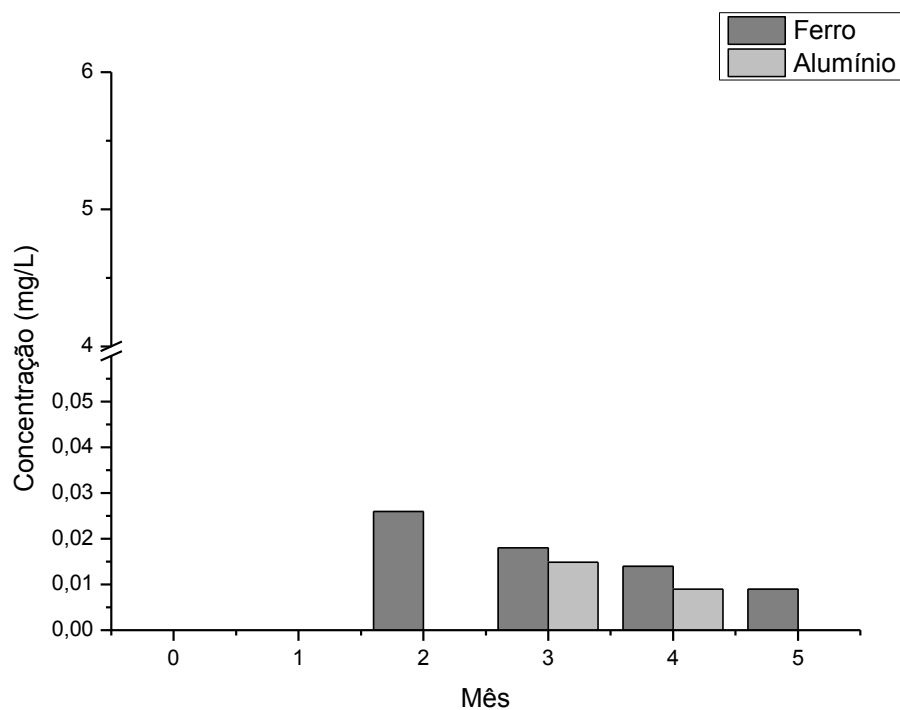


Figura 16 - Concentrações de ferro e alumínio das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 2).

O potencial redox e o pH se mantiveram, ambos, em valores similares nas amostras das garrafas 1 e 2 ao longo dos cinco meses de monitoramento. No primeiro mês de armazenamento nota-se, nas duas garrafas, uma ligeira queda de pH (em torno de uma unidade), mantendo-se, a partir daí, em valores praticamente inalterados, levemente ácidos. Inversamente, o potencial redox se eleva um pouco no primeiro mês, mantendo-se depois, em valores positivos e com variação estreita.

Logo após o término dos ensaios de jarros, as amostras de água da garrafa 1 apresentaram concentrações residuais de ferro e de arsênio de $0,016 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,088 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente. Como o tratamento dessa água foi feito com sulfato de alumínio, provavelmente o ferro detectado já estava presente na água do ribeirão São Bartolomeu. Como nos meses seguintes não se detectou arsênio na água infere-se que este tenha sido adsorvido posteriormente ao lodo precipitado (pós-precipitação). No estudo de Mello *et al.* (2018) também houve incorporação de arsênio ao lodo formado, a partir da co-precipitação de sais de ferro e alumínio após a formação dos hidróxidos. No entanto, como as amostras eram submetidas a agitação diariamente por 5 minutos, isso pode ter contribuído para a adsorção do arsênio ao material precipitado. Na garrafa 2 não se detectou arsênio em qualquer amostra ao longo dos cinco meses de monitoramento.

Em suma, esses resultados sugerem que o tratamento da água com sulfato de alumínio atua eficientemente na remoção de baixas concentrações de arsênio em águas com baixa turbidez e que o lodo produzido poderia ser armazenado por até cinco meses, sem que ocorresse ressolubilização do arsênio.

4.1.1.2 Tratamento da água com cloreto férrico

As figuras 17 e 19 mostram os valores de potencial redox e pH medidos mensalmente, ao longo de cinco meses, no sobrenadante dos jarros de água de baixa turbidez tratada com cloreto férrico (garrafas 3 e 4, respectivamente); as figuras 18 e 20 mostram os resultados de ferro, alumínio e arsênio total nas mesmas amostras.

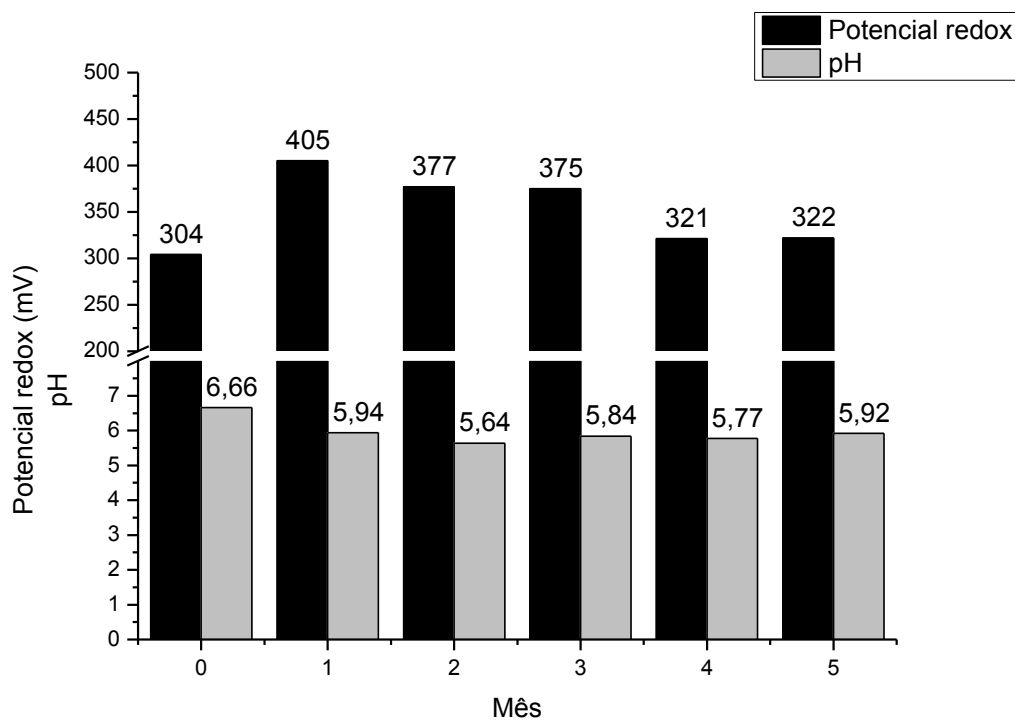


Figura 17 - Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 3)

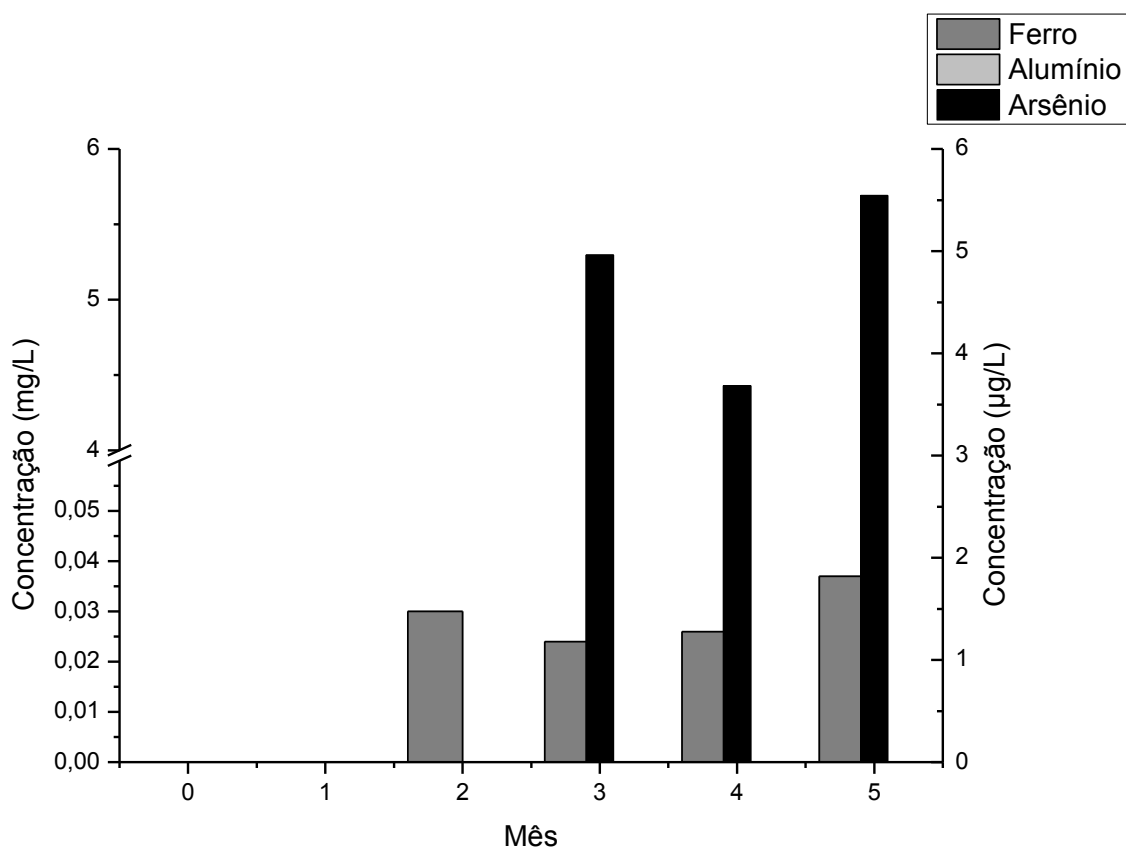


Figura 18 - Concentrações de ferro e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 3)

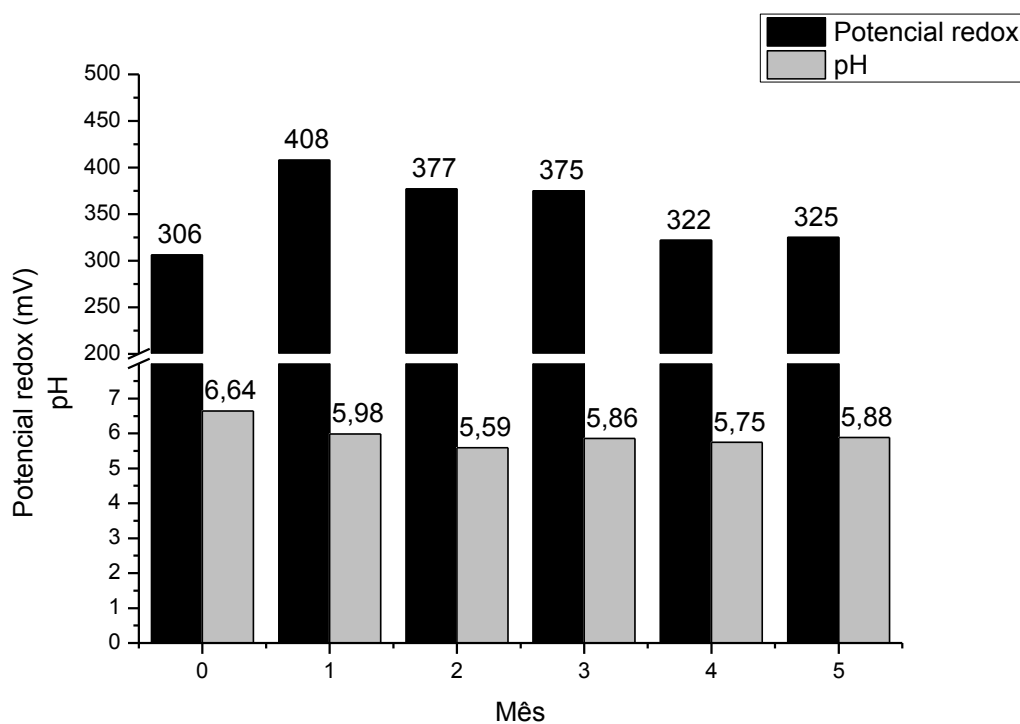


Figura 19 - Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 4)

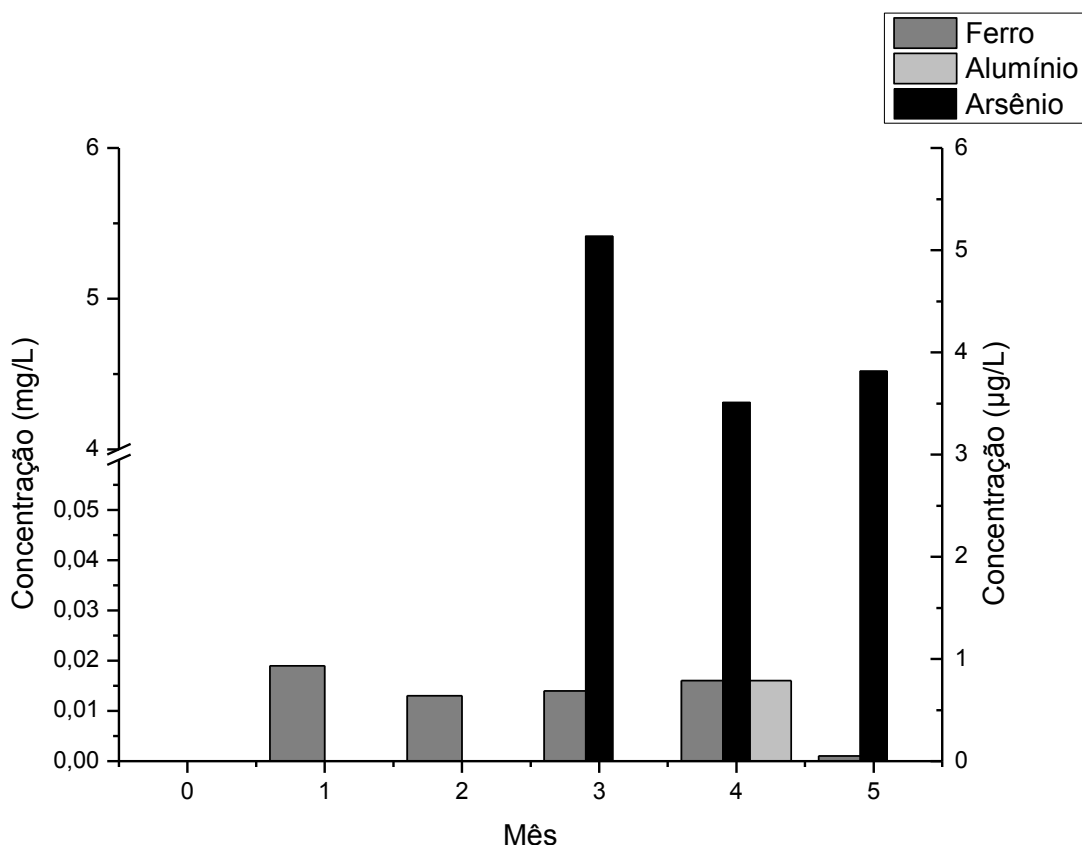


Figura 20 - Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 4)

De forma similar ao observado nos ensaios com sulfato de alumínio, o potencial redox e o pH se mantiveram, ambos, em valores similares nas amostras das garrafas 3 e 4 ao longo dos cinco meses de monitoramento. No primeiro mês de armazenamento nota-se, nas duas garrafas, uma ligeira queda de pH (em torno de 0,7 unidade), mantendo-se, a partir daí, em valores praticamente inalterados, levemente ácidos. Inversamente, o potencial redox se eleva um pouco no primeiro mês, mantendo-se depois, em valores positivos e com variação estreita. Assim como nas garrafas 1 e 2, os valores de pH da água nas garrafas 3 e 4 caíram no primeiro mês, mantendo-se a partir de então em valores relativamente constantes, levemente ácidos (figuras 17 e 19).

Na garrafa 3 houve detecção de ferro e arsênio total na água a partir, respectivamente, do segundo e do terceiro mês de armazenamento, e ao longo dos cinco meses não se detectou alumínio (Figura 18). Na garrafa 4 o ferro esteve presente em todas as amostras desde o primeiro mês, sendo que o arsênio parece ter sido ressolubilizado a partir do terceiro mês (Figura 20). Além disso, foi detectado $0,016 \text{ mg.L}^{-1}$ de alumínio na amostra do mês 4 da garrafa 4. Entretanto, sugere-se que possa ter ocorrido erro

de leitura nessa amostra (erro de fundo), por exemplo pela presença de interferentes na leitura por espectrometria de absorção atômica (outros constituintes da amostra capazes de absorver ou espalhar a radiação) (BORGES *et al.*, 2005).

Esses resultados mostram que, diferentemente do observado para o lodo de sulfato de alumínio, houve ressolubilização de arsênio a partir do lodo de cloreto férrico. A ressolubilização de arsênio nas garrafas 3 e 4 (figuras 18 e 20) ocorreu no mês 3. Porém, os resultados não permitem uma associação clara entre a presença de ferro e arsênio no sobrenadante.

Em resumo, os resultados das garrafas 3 e 4 indicam que o tratamento da água com cloreto férrico também se mostrou efetivo na remoção de baixas concentrações de arsênio em águas com baixa turbidez, que o arsênio se manteve estável no lodo armazenado por períodos relativamente longos (dois meses) e que, quando ocorreu ressolubilização, o arsênio se manteve na água em concentrações sempre abaixo do valor máximo permitido na norma brasileira de qualidade da água para consumo humano – $10 \mu\text{g.L}^{-1}$.

4.1.1.3 Tratamento da água com sulfato de alumínio + cloreto férrico

As figuras 21 e 23 mostram os valores de potencial redox e pH medidos mensalmente, ao longo de cinco meses, no sobrenadante dos jarros de água de baixa turbidez tratada com a mistura de sulfato de alumínio e cloreto férrico (garrafas 5 e 6, respectivamente) com razão molar 1:1 de alumínio e ferro; as figuras 22 e 24 mostram os resultados de ferro e alumínio nas mesmas amostras.

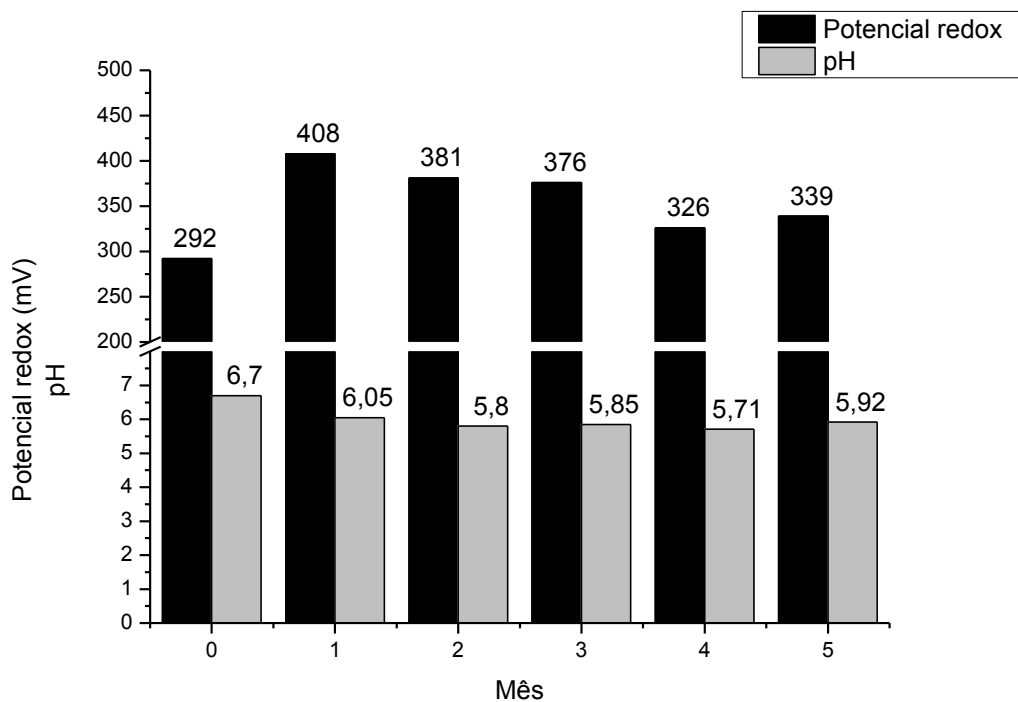


Figura 21- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 5)

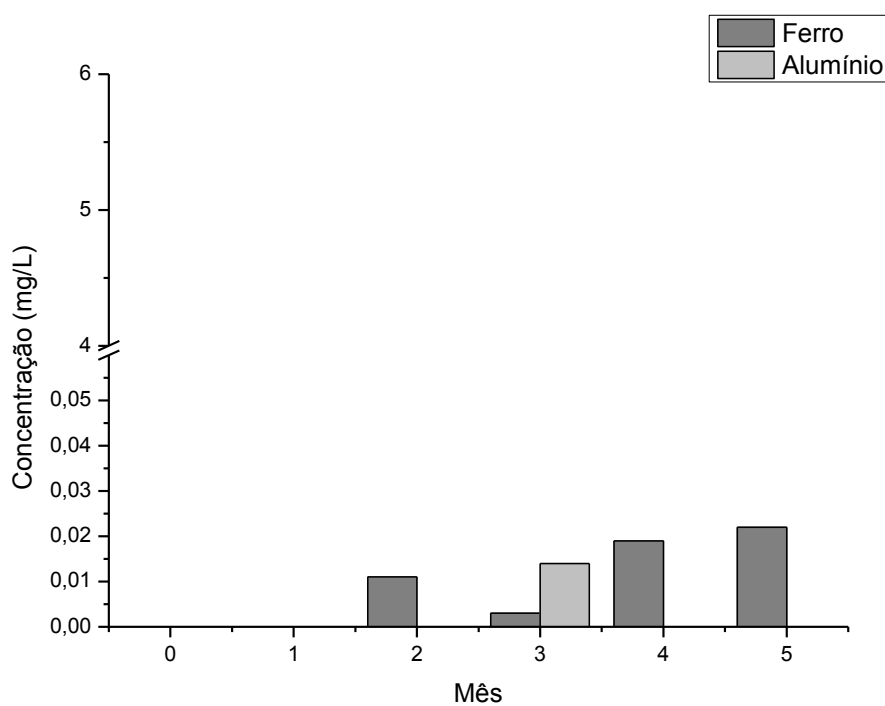


Figura 22 - Concentrações de ferro e alumínio das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 5)

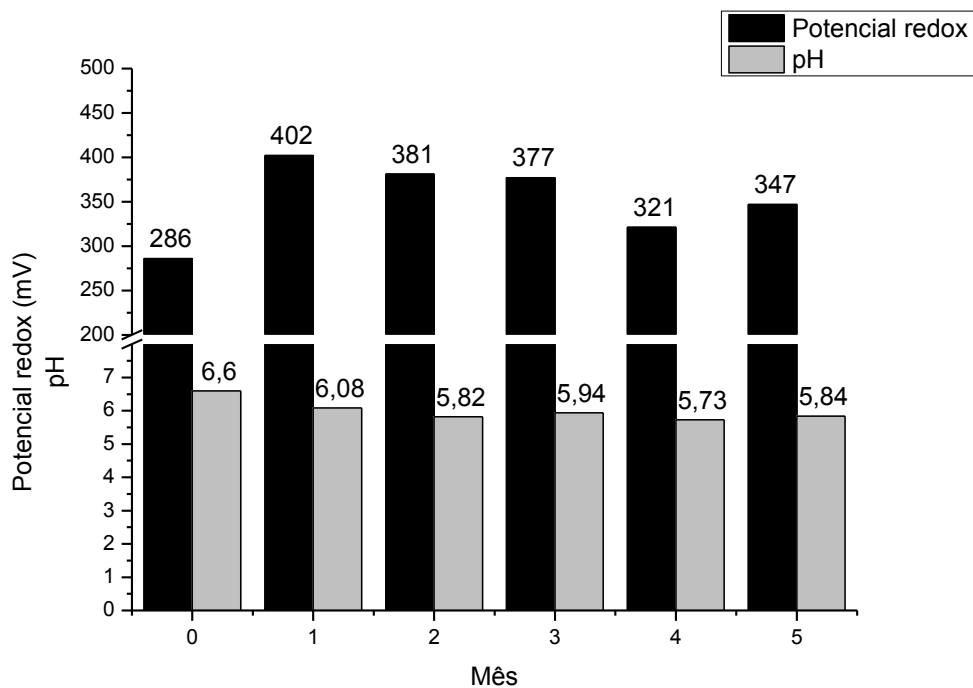


Figura 23 - Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 6)

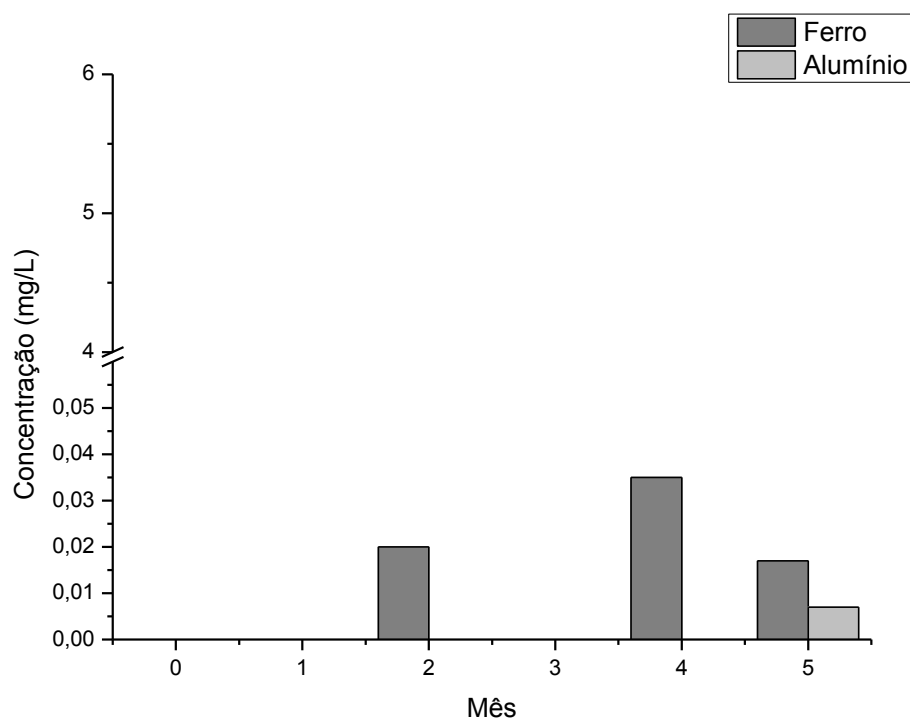


Figura 24- Concentrações de ferro e alumínio das amostras de sobrenadante de água de baixa turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 6)

Os valores de potencial redox e de pH no sobrenadante das garrafas 5 e 6 apresentaram o mesmo comportamento dos ensaios anteriores, isto é: pequenos decréscimos de pH e acréscimo de potencial redox no primeiro mês seguidos de pouca variação ao longo dos demais quatro meses de monitoramento.

Ao longo dos cinco meses de análises foram encontradas concentrações muito baixas de ferro e alumínio em solução no sobrenadante e não houve indícios de ressolubilização de arsênio. Há sugestões, portanto, que a co-precipitação de alumínio e ferro pode contribuir para maior estabilidade do arsênio no lodo, em comparação a um coagulante a base de ferro.

Resultados de maior estabilidade do arsênio em lodo produzido pela precipitação de oxi-hidróxidos de ferro na presença de alumínio foram observados também por Adra *et al.* (2013); Silva *et al.* (2010); Colombo e Violante (1996) e Schwertmann *et al.* (1979). Em contraposição, Mello *et al.* (2018) observaram que a presença de alumínio diminuiu a estabilidade do arsênio. Ressalta-se, porém, que no estudo de Mello e colaboradores as concentrações de arsênio, o pH das amostras e as proporções molares de ferro e alumínio foram bem diferentes das utilizadas na presente pesquisa e isso pode ter afetado a composição química da solução e as propriedades da superfície específica das fases mineralógicas geradas. Por exemplo, em Mello *et al.* (2018) as concentrações mínima e máxima de arsênio foram iguais a 0,20 e 5 mg.L⁻¹, respectivamente. Por sua vez, as proporções de ferro e alumínio foram iguais a 1:0,0; 1:0,3 e 1:0,7, respectivamente e o pH sempre foi mantido acima de 11.

Em síntese, infere-se que o tratamento de água com baixa concentração de arsênio e baixa turbidez realizado a partir da coagulação combinada com sais de alumínio e ferro também se mostrou como opção viável, pois o arsênio foi removido da fase líquida e permaneceu estável no lodo, sem que houvesse ressolubilização ao longo de cinco meses.

4.1.2 Análise das amostras do sobrenadante do experimento com água de alta turbidez

As figuras a seguir mostram as garrafas com a água decantada e com o lodo sedimentado após o término do último ensaio de jarros com água de alta turbidez (Figura 25) e ao final de cinco meses de monitoramento (Figura 26).



Figura 25 - Garrafas com água decantada e lodo sedimentado ao término dos ensaios de jarros com água de alta turbidez. Da esquerda para direita: garrafas 1 e 2 - lodo de sulfato de alumínio; garrafas 3 e 4 - lodo de cloreto férrico; garrafas 5 e 6 (atrás) - lodo da mistura de coagulantes.



Figura 26 - Garrafas com água decantada e lodo sedimentado em ensaios de jarros com água de alta turbidez após cinco meses. Da esquerda para direita: 1 e 2 - garrafas com lodo de sulfato de alumínio, 3 e 4 - garrafas com lodo de cloreto férrico e 5 - garrafa com lodo da mistura de coagulantes

4.1.2.1 Tratamento da água com sulfato de alumínio

As figuras 27 e 29 mostram os valores de potencial redox e de pH medidos mensalmente ao longo de cinco meses, no sobrenadante dos jarros de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafas 1 e 2, respectivamente); as figuras 28 e 30 mostram os resultados de ferro e alumínio nas mesmas amostras.

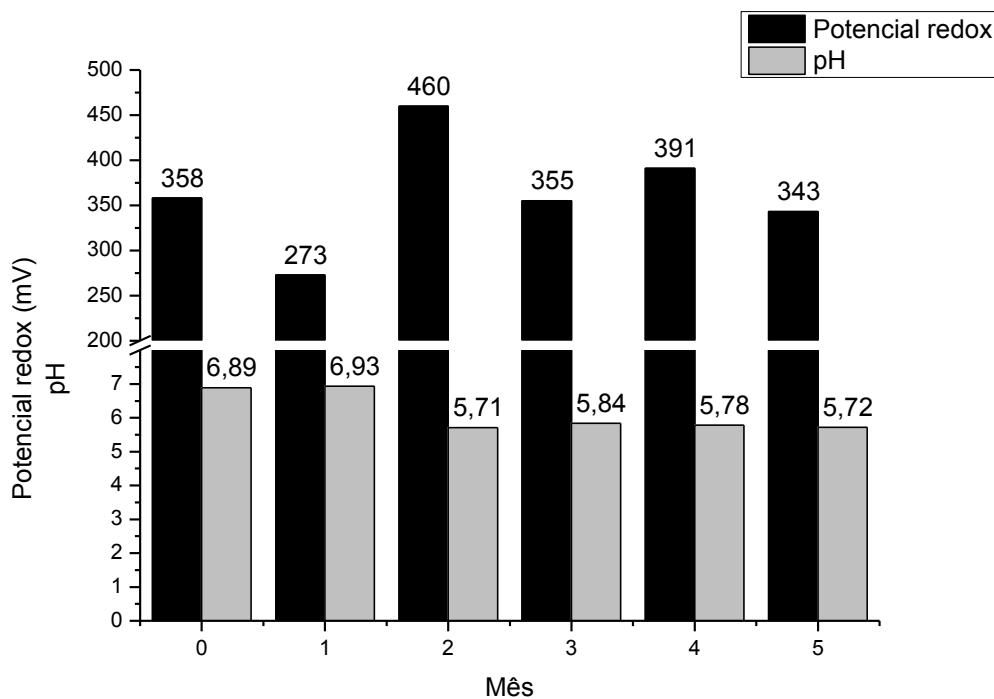


Figura 27- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 1)

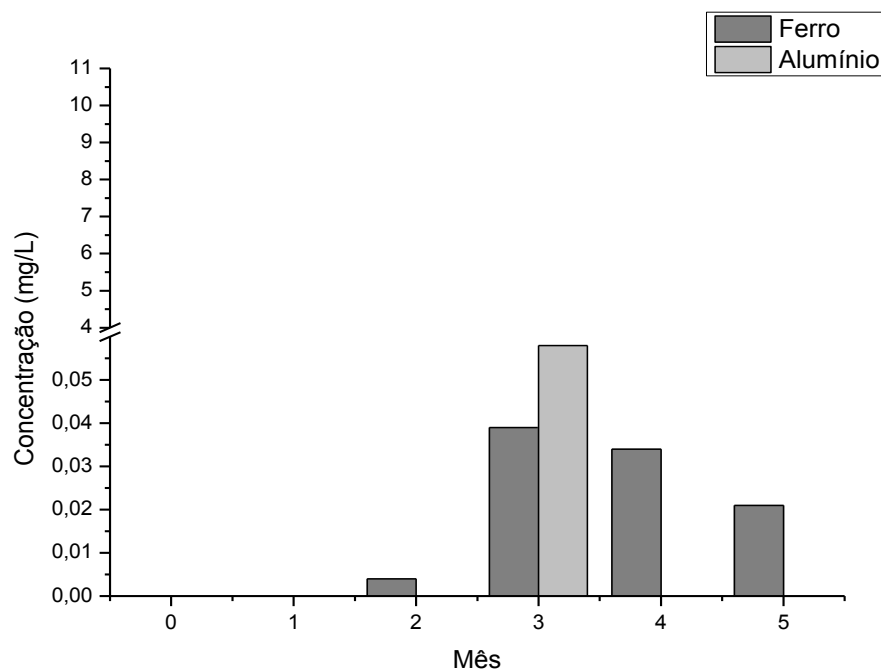


Figura 28- Concentrações de ferro das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 1)

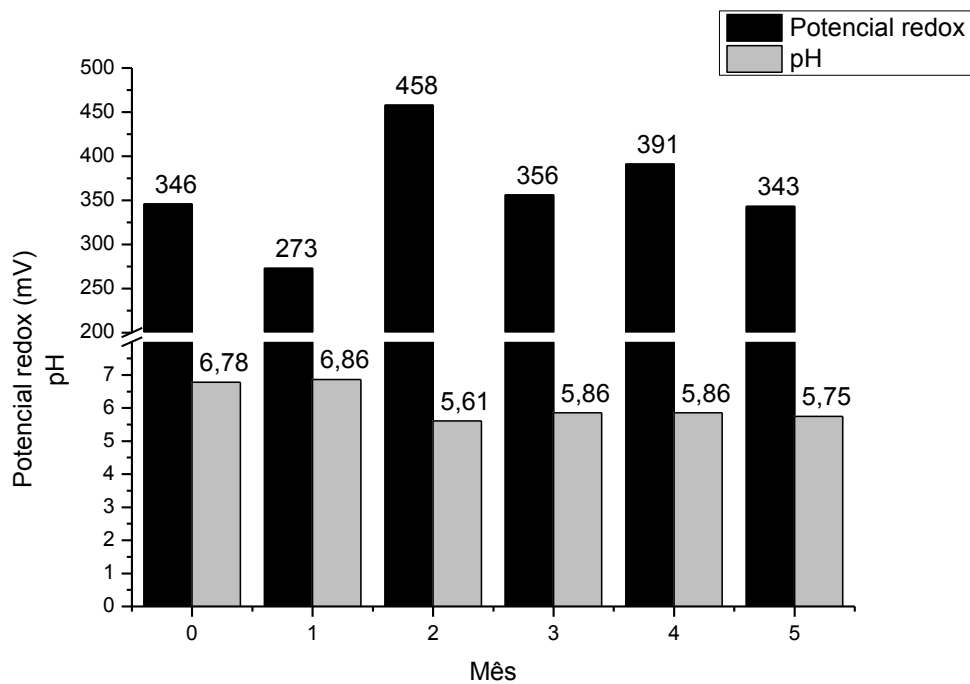


Figura 29- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 2)

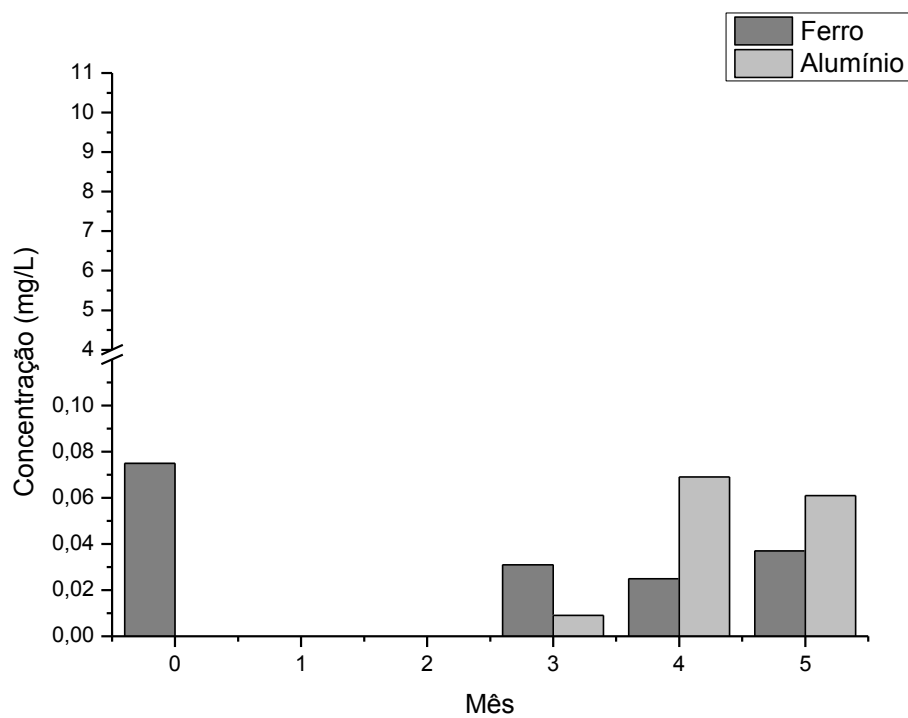


Figura 30- Concentrações de ferro e alumínio das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio (garrafa 2)

Como uma pequena diferença em comparação aos experimentos com água de baixa turbidez, observa-se que o decréscimo de pH e o acréscimo de potencial redox se deu no segundo mês (e não no primeiro), apresentando, a partir daí poucas variações.

Nas garrafas 1 e 2 não houve detecção de arsênio, apenas de ferro e alumínio, mas de forma errática e em concentrações muito baixas. Mais uma vez, como o tratamento foi feito com sulfato de alumínio, o ferro detectado já devia estar presente na água e/ou nos sedimentos do ribeirão São Bartolomeu.

Inferre-se assim, que também no caso de tratamento de águas com elevada turbidez, o uso de sulfato de alumínio se mostrou efetivo na remoção de arsênio, e que este se manteve retido no lodo. Adicionalmente, observa-se que as concentrações de ferro e alumínio em solução também permaneceram abaixo dos seus respectivos valores máximos permitidos: 0,3 e 0,2 mg.L⁻¹ para fins potáveis (BRASIL, 2017).

4.1.2.2 Tratamento da água com cloreto férrico

As figuras 31 e 33 mostram os valores de potencial redox e pH medidos mensalmente, ao longo de cinco meses, no sobrenadante dos jarros de água de alta turbidez tratada com cloreto férrico (garrafas 3 e 4, respectivamente); as figuras 32 e 34 mostram os resultados de ferro, alumínio e arsênio total para o mesmo tratamento.

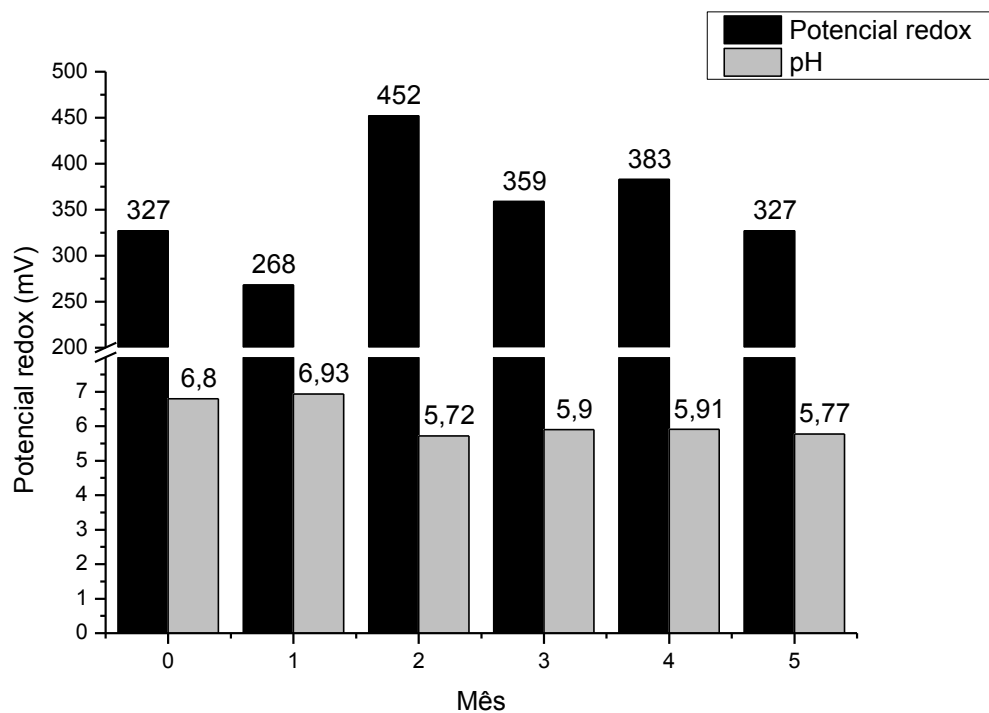


Figura 31- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 3)

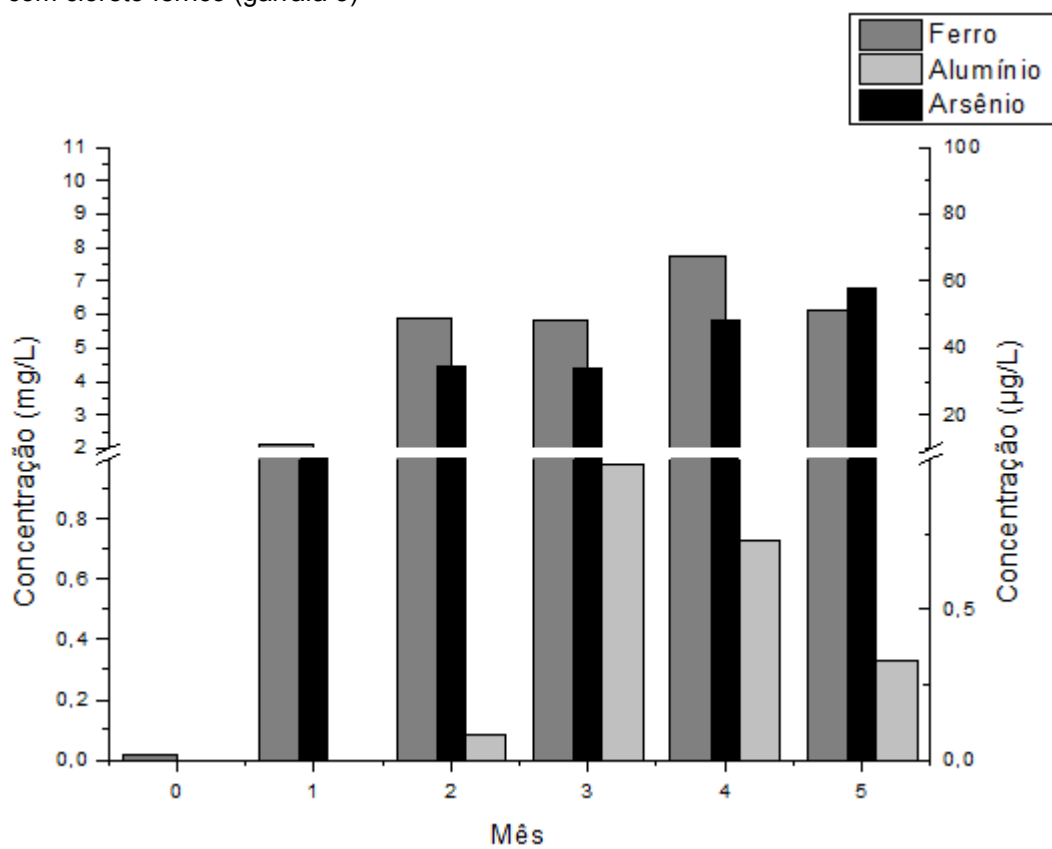


Figura 32- Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 3)

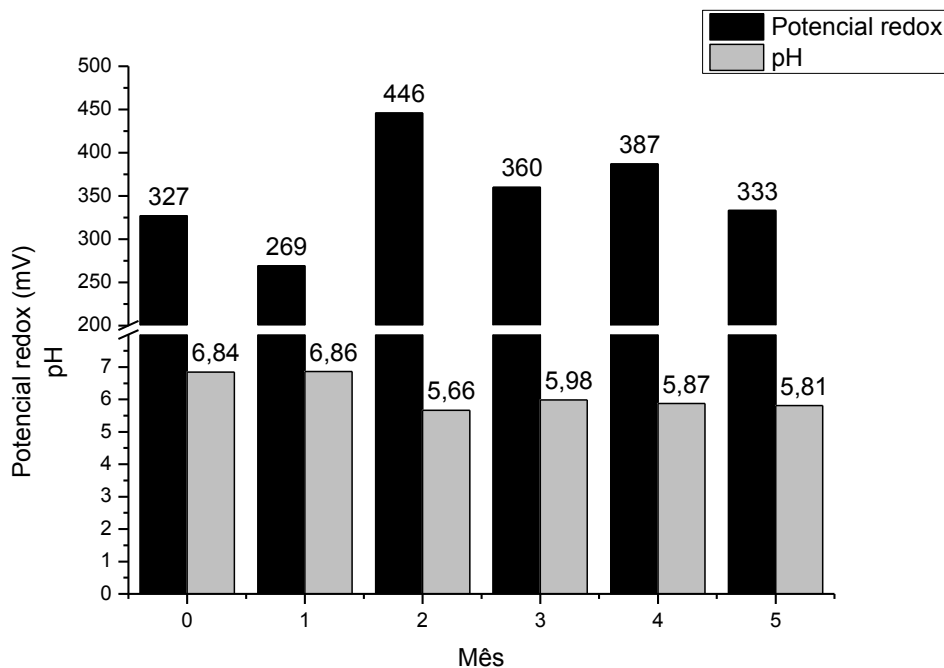


Figura 33- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 4)

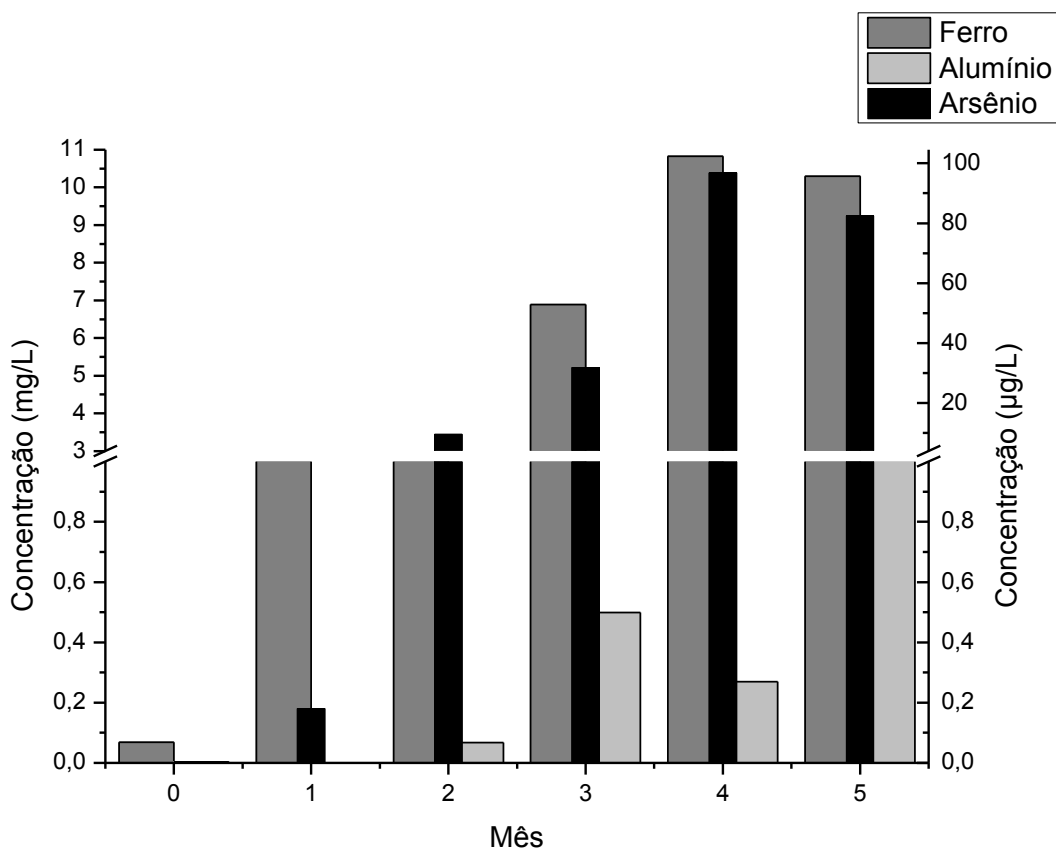


Figura 34- Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com cloreto férrico (garrafa 4)

Também aqui, a partir do segundo mês se notaram, nas duas garrafas, alterações um pouco mais largas de pH (decréscimo) e de potencial redox (acréscimo), seguidas por período de relativa estabilidade até o final do experimento no quinto mês.

Contudo, neste caso, nas duas garrafas, houve ressolubilização considerável de arsênio, resultando, inclusive, em valores no sobrenadante acima do máximo permitido no padrão de potabilidade brasileiro ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$). As concentrações de ferro e alumínio em solução na água também se mostraram elevadas, na maior parte das amostras analisadas superiores aos seus respectivos valores máximos estabelecidos no padrão de potabilidade.

Sugere-se então que o cloreto férrico não seja o coagulante mais indicado para tratamento de água com turbidez mais elevada, mesmo com concentrações relativamente baixas de arsênio.

A ressolubilização de arsênio talvez encontre explicação na presença também de ferro em solução. Observa-se que com as concentrações mais baixas de ferro no sobrenadante (abaixo de 1mg.L^{-1}) não houve detecção de arsênio, ao passo que maiores valores de ferro em solução foram acompanhados pela detecção de maiores concentrações de arsênio no sobrenadante. Enfim, as concentrações de Fe e As em solução no sobrenadante seguiram tendência similar ao longo dos cinco meses.

Tendo em vista que o arsênio foi adsorvido aos sítios disponíveis do hidróxido férrico, durante os processos de coagulação e floculação, esse metaloide pode ter se tornado novamente disponível no sobrenadante à medida que maiores concentrações de ferro foram solubilizadas (MENG *et al.*, 2001b), visto que a superfície específica do hidróxido amorfo pode ter sofrido alterações à medida que o ferro foi ressolubilizado. Bose *et al.* (2002) afirmam que em ambiente redutor, oxi-hidróxidos de ferro que contenham arsênio podem disponibilizá-lo para o meio devido à liberação de Fe^{2+} ; porém, ao menos no sobrenadante, o ambiente não era redutor (não foi possível medir o potencial redox no interior da camada de lodo durante os meses de monitoramento). Por outro lado, Pedersen *et al.* (2006) afirmam que não há correlação clara entre a ressolubilização de As^{5+} e Fe^{2+} , o que confere alguma dificuldade na interpretação dos dados obtidos neste estudo.

Outro fator que poderia ajudar a justificar a ressolubilização de arsênio seria a transformação das fases mineralógicas dos óxidos de ferro (ver seção 4.3).

Também aqui, a partir do segundo mês se notaram, nas duas garrafas, alterações um pouco mais largas de pH (decréscimo) e de potencial redox (acréscimo), seguidas por período de relativa estabilidade até o final do experimento no quinto mês.

Contudo, neste caso, nas duas garrafas, houve ressolubilização considerável de arsênio, resultando, inclusive, em valores no sobrenadante acima do máximo permitido no padrão de potabilidade brasileiro ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$). As concentrações de ferro e alumínio em solução na água também se mostraram elevadas, na maior parte das amostras analisadas superiores aos seus respectivos valores máximos estabelecidos no padrão de potabilidade.

Sugere-se então que o cloreto férrico não seja o coagulante mais indicado para tratamento de água com turbidez mais elevada, mesmo com concentrações relativamente baixas de arsênio.

A ressolubilização de arsênio talvez encontre explicação na presença também de ferro em solução. Observa-se que com as concentrações mais baixas de ferro no sobrenadante (abaixo de 1mg.L^{-1}) não houve detecção de arsênio, ao passo que maiores valores de ferro em solução foram acompanhados pela detecção de maiores concentrações de arsênio no sobrenadante. Enfim, as concentrações de Fe e As em solução no sobrenadante seguiram tendência similar ao longo dos cinco meses.

Tendo em vista que o arsênio foi adsorvido aos sítios disponíveis do hidróxido férrico, durante os processos de coagulação e floculação, esse metaloide pode se ter feito novamente disponível no sobrenadante à medida que maiores concentrações de ferro foram solubilizadas (MENG *et al.*, 2001b), visto que a superfície específica do hidróxido amorfo pode ter sofrido alterações à medida que o ferro foi ressolubilizado. Bose *et al.* (2002) afirmam que em ambiente redutor, oxi-hidróxidos de ferro que contenham arsênio podem disponibilizá-lo para o meio devido à liberação de Fe^{2+} ; porém, ao menos no sobrenadante, o ambiente não era redutor (não foi possível medir o potencial redox no interior da camada de lodo durante os meses de monitoramento).

Por outro lado, Pedersen *et al.* (2006) afirmam que não há correlação clara entre a ressolubilização de As^{5+} e Fe^{2+} , o que confere alguma dificuldade na interpretação dos dados obtidos neste estudo.

Outro fator que poderia ajudar a justificar a ressolubilização de arsênio seria a transformação das fases mineralógicas dos óxidos de ferro (ver seção 4.3).

4.1.2.3 Tratamento da água com sulfato de alumínio + cloreto férrico

As figuras 35 e 37 mostram os valores de potencial redox e pH medidos mensalmente, ao longo de cinco meses, no sobrenadante dos jarros de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (garrafas 5 e 6, respectivamente) de razão molar 1:1 de alumínio e ferro; as figuras 36 e 38 mostram os resultados de ferro, alumínio e arsênio total para o mesmo tratamento.

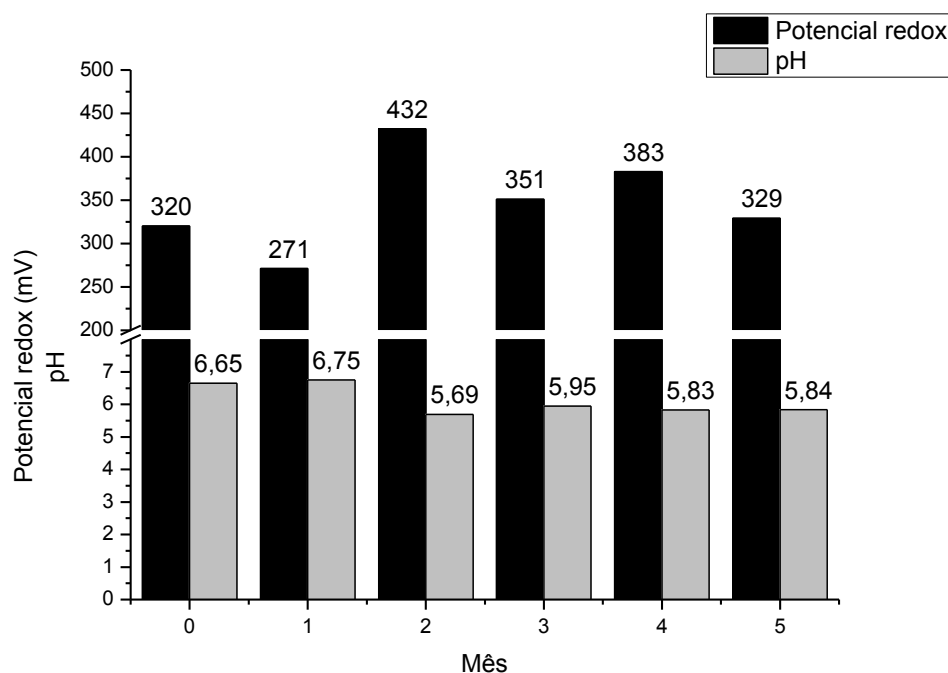


Figura 35- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 5)

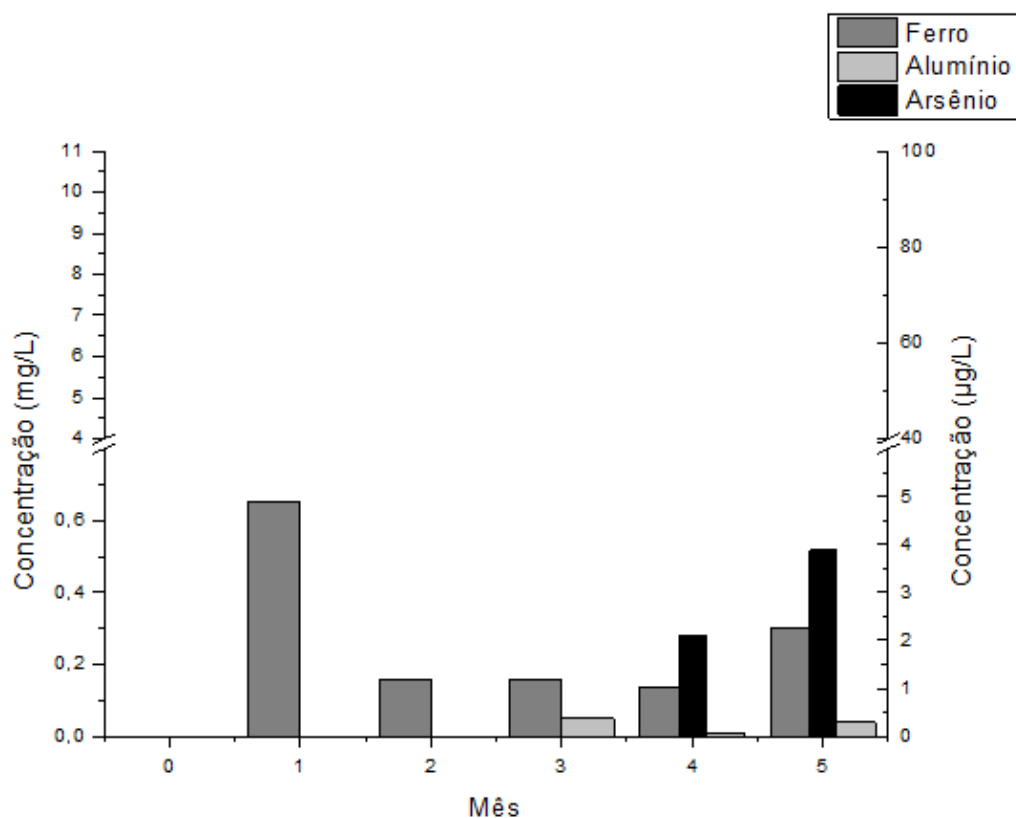


Figura 36- Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 5)

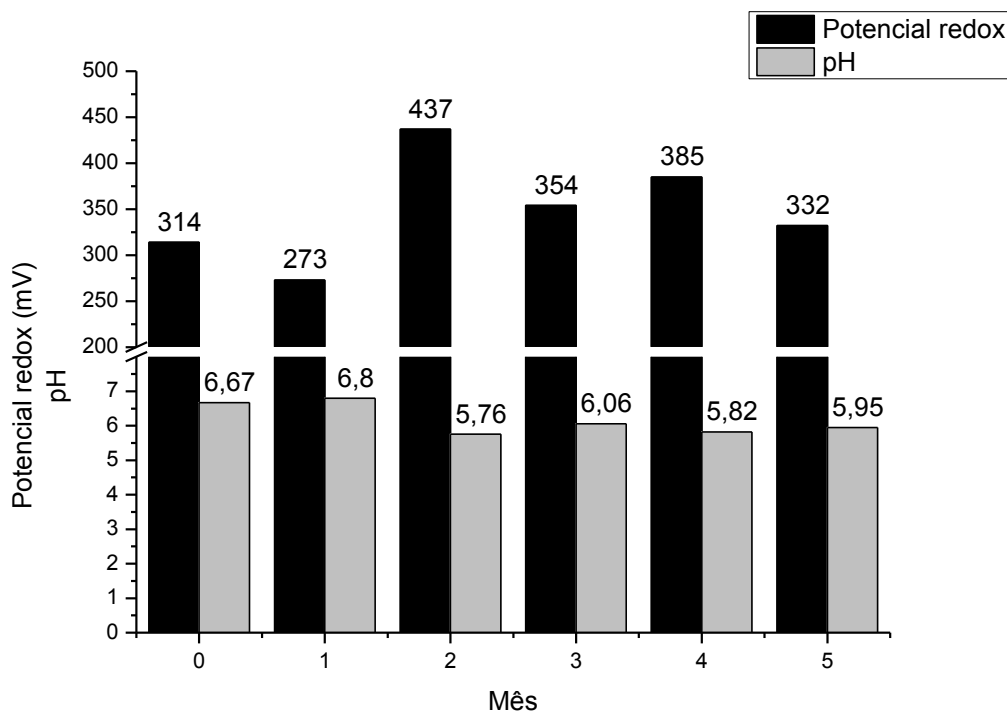


Figura 37- Valores de potencial redox e pH das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 6)

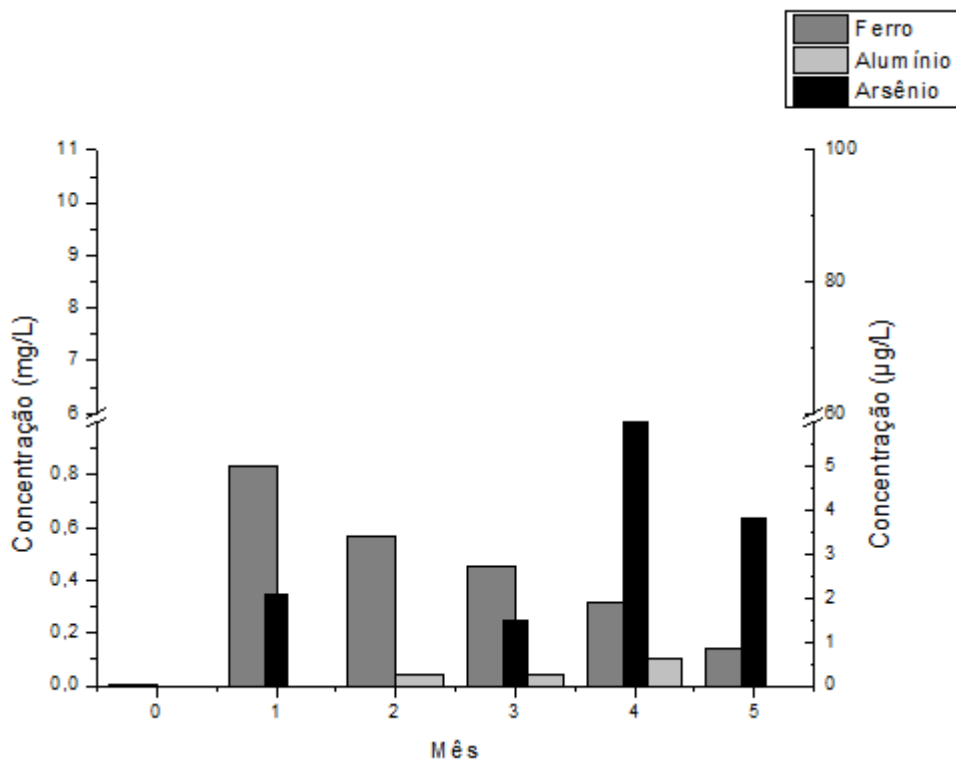


Figura 38- Concentrações de ferro, alumínio e arsênio total das amostras de sobrenadante de água de alta turbidez tratada com sulfato de alumínio e cloreto férrico (Al:Fe = 1:1) (garrafa 6)

Os valores de potencial redox e de pH no sobrenadante das garrafas 5 e 6 apresentaram o mesmo comportamento dos ensaios anteriores, isto é: pequenos decréscimos de pH e acréscimo de potencial redox no primeiro mês seguidos de pouca variação ao longo dos demais quatro meses de monitoramento.

Neste caso, houve também detecção de As e Fe em solução no sobrenadante, mas em concentrações bem mais baixas que nos ensaios anteriores, de tratamento com cloreto férrico.

No mês 2 não se detectou arsênio em solução na garrafa 6 e isso pode ser devido à erro de leitura da amostra ou erro de diluição, uma vez que nos meses 1 e 3 as concentrações de arsênio estiveram próximas a $2 \mu\text{g.L}^{-1}$; pode também ter ocorrido adsorção de arsênio em sítios disponíveis dos sedimentos presentes, à exemplo do reportado no estudo de Yang *et al.* (2015): ao monitorar a concentração de arsênio em sedimentos, constatou-se ressobilização crescente (acompanhada por ressobilização de ferro) até um ponto máximo, seguida de decréscimo gradual, indicando, por hipótese, que os sedimentos passaram a adsorver o arsênio disponível.

Vasques *et al.* (2018a) também sugerem que o arsenato pode ser novamente adsorvido à ferridrita em sítios disponíveis desse mineral.

Comparando os resultados do tratamento com sulfato de alumínio + cloreto férrico com os do tratamento com cloreto férrico, parece então que o alumínio contribui para a estabilidade do ferro nos hidróxidos, visto que a ressolubilização de arsênio no primeiro caso foi bem menor. Assim, nas condições do presente estudo, no que diz respeito à remoção de arsênio da fase líquida e ao potencial de ressolubilização com o armazenamento do lodo, parece não haver contraindicações à coagulação combinada com sais de alumínio e ferro, pois, apesar da detecção de arsênio na água, isto se deu em concentrações abaixo do valor máximo permitido (VMP) no padrão de potabilidade brasileiro. Contudo, é de se observar que o ferro em solução se apresentou em concentrações acima do respectivo VMP.

Apesar das medições de potencial redox terem sido realizadas seguindo rigorosamente as prescrições do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012), alguns valores podem eventualmente suscitar dúvidas, pois em tese não se justificam diferenças entre medidas tão amplas quanto 100 mV, tal como registrado entre as medições no mês 1 das garrafas de baixa turbidez e no mês 2 das garrafas de alta turbidez. Neste sentido, cabe citar a ponderação em APHA (2012) de que a interpretação de resultados de medição de potencial redox deve sempre ser cautelosa, pois podem existir dificuldades intrínsecas à medição, como a presença de múltiplos pares de substâncias que podem sofrer oxi-redução (sendo este um equilíbrio químico reversível), além da própria dificuldade de se medir esse parâmetro em amostras.

Embora seja bem documentado o fato que a solubilidade e a estabilidade de ferro e alumínio sejam governadas pelas condições de pH e potencial redox do meio, os resultados não indicaram associação dessas variáveis com a ressolubilização de ferro (principalmente). Por exemplo, nos ensaios de tratamento com cloreto férrico, em condições semelhantes de pH e potencial redox, ocorreu ressolubilização considerável de ferro nos experimentos com turbidez elevada, mas não nos ensaios com turbidez baixa. Nota-se, entretanto, que a dose de cloreto férrico aplicada à água com turbidez mais elevada (10 mg L^{-1} ; $6,15 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) foi o dobro da aplicada à

água de baixa turbidez (5 mg L^{-1} ; $3,07 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) não obstante, ambas as doses não são, em si, elevadas.

Gotoh e Patrick (1974) avaliaram a distribuição de diferentes mineralogias de ferro em um solo alagado, em condições de potencial redox e pH controlados. Houve redução de ferro e, conseqüentemente, ressolubilização, em potencial redox entre 100 e 300 mV e em valores de pH de 6 e 7; em pH 5 e potencial redox de 300 mV, a ressolubilização foi mais intensa. Os autores mencionam que a redução de ferro pode ser devida à sua utilização como aceptor de elétrons na respiração celular de bactérias.

Assim, eventualmente, a ressolubilização de arsênio mais notável no tratamento com cloreto férrico de água com turbidez elevada pode ter sido resultado da presença de bactérias redutoras de ferro presentes nos sedimentos do ribeirão São Bartolomeu, visto que quantidade considerável de ferro também foi solubilizada. Essa hipótese pode ainda se ver reforçada pelos resultados de Soo Ko *et al.* (2018) e Islam *et al.* (2004). No primeiro estudo, amostras de sedimento de barragem que não foram esterilizadas apresentaram variações na concentração de As^{5+} no meio de cultivo (ambiente redutor), enquanto que nas amostras esterilizadas a concentração de As^{5+} se manteve constante por um dia, o que, na opinião dos autores, seria resultado da ação de microrganismos presentes nos sedimentos. No segundo estudo foi avaliada a ressolubilização de arsênio em amostras de sedimentos de aquífero que foram incubadas com ácido acético em condições anaeróbias. Na amostra com sedimentos autoclavados não houve ressolubilização de arsênio, enquanto que a amostra de sedimentos que não foi autoclavada apresentou concentração de arsênio igual a $11,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ após 24 dias. Jing *et al.* (2008) também afirmam que a dissimilação redutora, realizada por bactérias redutoras de ferro e sulfato, é reconhecida como o mecanismo primário de ressolubilização de arsênio em ambientes anaeróbios.

Por sua vez, Ekstrom *et al.* (2010) constataram que o impacto do alumínio em ambiente redutor, devido à atividade bacteriana, é influenciado pelo tipo de óxi-hidróxido de Fe^{3+} que pode ser encontrado no meio, pois as taxas de redução de Fe^{3+} foram reduzidas significativamente à medida que houve aumento de alumínio na ferridrita. Isso ajudaria então a explicar a ressolubilização menos intensa de ferro (e

de arsênio), ou mesmo a não ocorrência, nos ensaios com os demais coagulantes testados (sulfato de alumínio, com e sem cloreto férrico), mesmo no caso do tratamento de água com turbidez elevada.

Outra suposição sobre as diferenças observadas na ressolubilização de arsênio surge quando se considera o mecanismo porventura atuante na remoção desse elemento da fase líquida. No estudo de Omwene *et al.* (2019) sobre remoção de arsênio de uma fonte de água subterrânea foram investigadas as características apresentadas pelo lodo formado por eletrocoagulação, utilizando eletrodos de alumínio e ferro. Os autores sugerem que a remoção de arsênio ocorreu por adsorção e formação de escorodita (FeAsO_4), respectivamente pelos eletrodos de alumínio e ferro. Além disso, a superfície específica dos flocos formados pelo eletrodo de alumínio foi maior do que a daqueles formados pelo eletrodo de ferro. De qualquer maneira, isso não seria suficiente para justificar os resultados do presente trabalho, visto que a ressolubilização de arsênio nos ensaios com águas de elevada turbidez foi superior àquela nos experimentos com águas de baixa turbidez enquanto, em teoria, a remoção de arsênio pela formação de escorodita seria possível em ambos os casos.

Medidas de potencial redox no fundo da camada de lodo foram realizadas apenas após o término do monitoramento nas garrafas, uma vez que se optou por não provocar revolvimento do lodo ao longo do período de armazenamento em repouso. Os resultados nos lodos formados com águas de baixa e alta turbidez foram similares e, de certa forma, surpreendentemente mais negativos no primeiro caso (Tabela 2). Assim sendo, o potencial redox na camada de lodo por si só não explica as diferenças observadas na ressolubilização do arsênio, reforçando, por decorrência, a hipótese que bactérias redutoras de ferro, presentes nos sedimentos, terem sido as responsáveis pela ressolubilização de arsênio em águas de turbidez mais alta. Adicionalmente, Soo Ko *et al.*, (2018) afirmam que a estabilidade do arsênio em óxi-hidróxidos de ferro ainda apresenta incertezas quando em condições anaeróbias.

Tabela 2- Valores de potencial redox na camada de lodo no fundo das garrafas após o término do monitoramento do sobrenadante

Garrafa	Tratamento	Turbidez Baixa Potencial redox (mV)	Turbidez Alta Potencial redox (mV)
1	Sulfato de alumínio	-182	-144
2		-191	-154
3	Cloreto férrico	-367	-315
4		-356	-294
5	Al:Fe (1:1)	-269	-250
6		-272	-258

Há ainda outros indícios que a qualidade da água afeta a estabilidade do arsênio no lodo; por exemplo, nos ensaios com água de baixa turbidez (figuras 18 e 20) a ressolubilização de arsênio foi baixa quando as concentrações de ferro eram inferiores a 1 mg.L^{-1} , enquanto nos ensaios com água de alta turbidez (figuras 32 e 34) não houve detecção de arsênio para valores de ferro nessa mesma concentração.

Por fim, Stuckey *et al.* (2015) afirmam que as reações que liberam arsênio dos óxidos de ferro dependem da reatividade desses minerais em relação ao carbono orgânico disponível para reações metabólicas de microrganismos. Adicionalmente, segundo Roden e Zachara (1996), fatores como estrutura cristalina, morfologia, energia livre e agregação das partículas podem ter influência nas taxas de redução de óxidos de metais por atividade microbiana. Zhang *et al.* (2017b) investigaram quais seriam os fatores preponderantes para a ressolubilização e transformação de arsênio em diferentes óxidos de ferro revestidos com areia. Como resultado, observaram que entre ferridrita, hematita e goethita, apenas a primeira favoreceu a ressolubilização de arsênio para o meio, enquanto as demais possibilitaram apenas a dessorção. A dessorção de arsênio foi controlada pela presença de bicarbonatos e carbono orgânico dissolvido, enquanto a ressolubilização de arsênio ocorreu principalmente devido aos valores de potencial redox, concentração de Fe^{2+} e carbono orgânico dissolvido.

Do exposto, não se pode afirmar certamente quais fatores e condições foram preponderantes para a ressolubilização de ferro, alumínio e arsênio. Porém, é perceptível que o alumínio contribuiu para a estabilidade de óxi-hidróxidos de ferro, dados os valores de ressolubilização de ferro e arsênio nas garrafas 3 e 4 – lodo

formado com cloreto férrico (figuras 32 e 34), quando comparados aos valores das garrafas 5 e 6 – lodo formado com cloreto férrico + sulfato de alumínio (figuras 36 e 38); em ambos os casos, tratamento de águas de elevada turbidez.

Além disso, apesar das elevadas doses aplicadas, o sulfato de alumínio foi o único coagulante capaz de manter o arsênio totalmente adsorvido ao lodo, além do que as concentrações de ferro e alumínio na água se mantiveram abaixo dos valores máximos permitidos pelo padrão de potabilidade brasileiro durante todo o período de monitoramento.

Os Apêndices E e F mostram as condições de pH, potencial redox, concentrações de ferro, alumínio, arsênio total e suas espécies, em cada garrafa, mensalmente. Entre as 60 amostras analisadas, apenas 23 apresentaram ressolubilização de arsênio, das quais em três houve redução de As^{5+} para As^{3+} , porém em concentrações baixas quando comparadas aos valores de arsênio total. Não foi detectada metilação de arsênio no sobrenadante.

Além do pH e do potencial redox do meio, muitos fatores contribuem para a predominância de espécies de arsênio, como, por exemplo: a composição e concentração da matéria orgânica, assim como a atividade microbiana (GREGOR, 2001). Em ambiente anóxico é esperado que As^{3+} seja a forma dominante, mas devido à transformação lenta de As^{5+} em As^{3+} , ambas as formas podem ser encontradas (SILVA *et al.*, 2010).

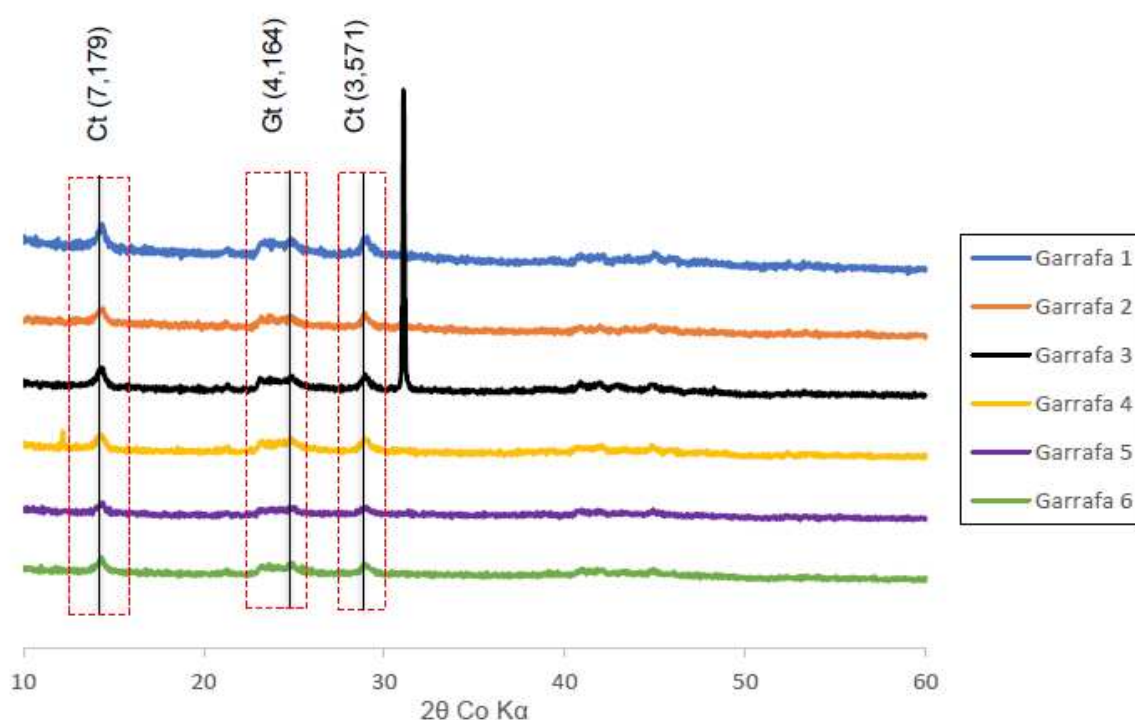
4.2 Análise das fases mineralógicas dos lodos

4.2.1 Análise das fases mineralógicas dos lodos de ensaios de jarros de baixa turbidez

A Figura 39 mostra o difratograma dos lodos gerados pelo tratamento de água com baixa turbidez. Observa-se que todas as amostras apresentaram, de maneira geral, os mesmos picos (destacados em vermelho). Assim, infere-se que não houve cristalização do lodo gerado nos ensaios de jarros, visto que os picos registrados nesse difratograma são os mesmos, independentemente do tratamento da água realizado e são, portanto, representativos dos sedimentos presentes naturalmente no

ribeirão São Bartolomeu. Melo *et al.* (2001) avaliaram as características de óxidos de ferro e alumínio em fração de argilas de amostras de solo de Viçosa - MG, sendo detectados os seguintes minerais: caulinita (principalmente), gibbsita, goethita, óxidos amorfos, antanásio e mica.

Entende-se, portanto, que a ressolubilização de arsênio observada ao longo dos cinco meses de monitoramento não pode ser justificada pela cristalização do precipitado amorfo (lodo), visto que em todas as garrafas foram detectadas as mesmas fases mineralógicas, independentemente do tratamento de água realizado.



Garrafas 1 e 2 - lodo de sulfato de alumínio; garrafas 3 e 4 - lodo de cloreto férrico; garrafas 5 e 6 - lodo da mistura de coagulantes.

Ct: caulinita

Gt: goethita.

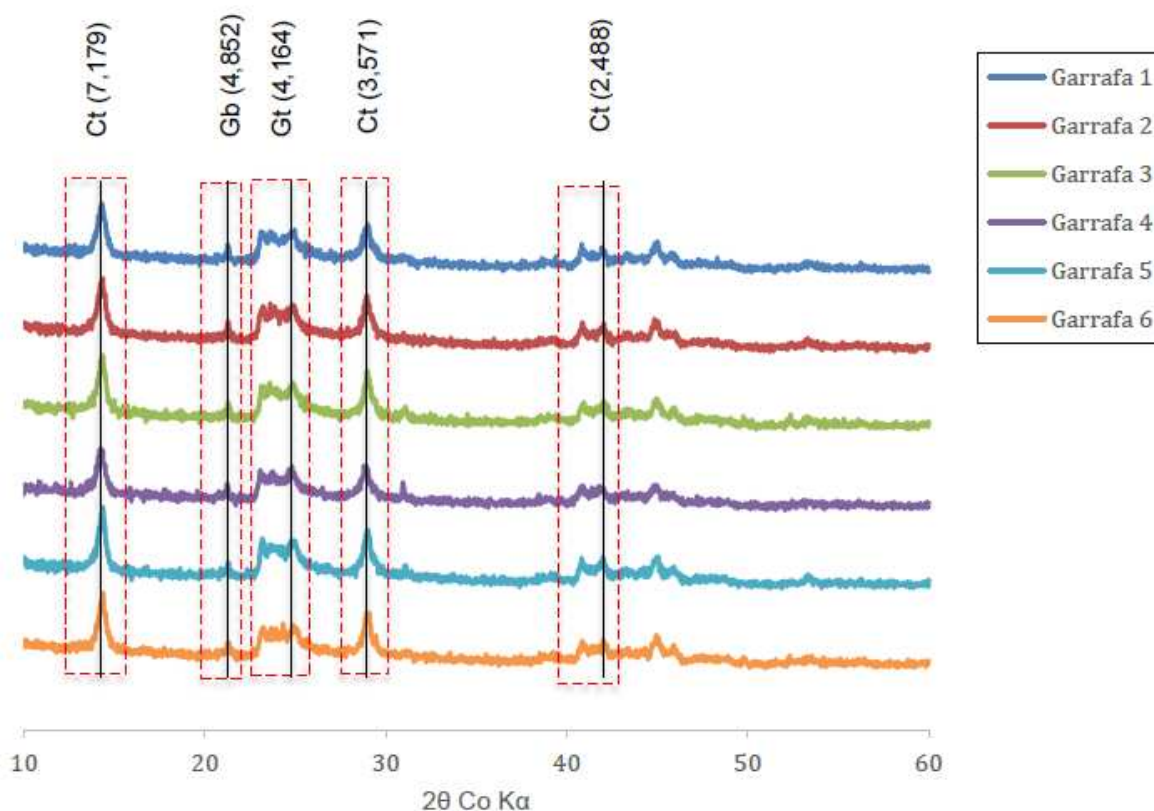
Figura 39- Difratoograma do lodo obtido pelo tratamento de água com turbidez baixa

4.2.2 Análise das fases mineralógicas dos lodos de ensaios de jarros de alta turbidez

A Figura 40 mostra o difratograma dos lodos obtidos pelo tratamento de água com alta turbidez. Assim como nas amostras com lodo de água de baixa turbidez, todas as amostras apresentaram os mesmos picos (destacados em vermelho), idênticos aos picos dos minerais de águas de turbidez mais baixa, mas com maior amplitude, o que demonstra (como esperado) que a quantidade desses minerais é maior nessas

amostras do que nas amostras de lodo de baixa turbidez, devido à maior quantidade de sedimentos presentes nos lodos.

Assim, novamente, infere-se que a ressolubilização de arsênio não pode ser justificada por cristalização do lodo gerado nos ensaios de jarros, pois as fases mineralógicas presentes nas amostras são as mesmas independentemente do tratamento de água realizado.



Garrafas 1 e 2 - lodo de sulfato de alumínio; garrafas 3 e 4 - lodo de cloreto férrico; garrafas 5 e 6 - lodo da mistura de coagulantes

Ct: caulinita

Gb: gibbsita

Gt: goethita.

Figura 40- Difratoograma do lodo obtido pelo tratamento de água com turbidez alta

4.2.3 Considerações gerais sobre as análises das fases mineralógicas dos lodos

De maneira geral, a mobilização de arsênio durante a transformação de óxidos de ferro depende da afinidade desse metaloide pelas fases mineralógicas presentes, iniciais e transformadas, bem como da composição da solução, principalmente do pH.

Os mecanismos de fixação em longo prazo de arsênio aos cristais de óxi-hidróxidos de ferro são pouco conhecidos, especialmente durante a transformação de fases mais amorfas para fases mais cristalinas dos óxidos e hidróxidos (FREITAS *et al.* 2015; DIXIT e HERING, 2003).

Assim, a hipótese de ressolubilização de arsênio devido à cristalização dos lodos amorfos foi pressuposta com base na literatura. Por exemplo, Bose *et al.* (2002) e Ford (2002) observaram que quando o hidróxido férrico é transformado em goethita, o arsênio que estava anteriormente adsorvido ao hidróxido pode ser liberado, uma vez que a goethita apresenta menor área superficial do que o hidróxido amorfo. Violante *et al.* (2006), por sua vez constataram, que o pH inicial, a razão molar entre arsênio e alumínio e a idade das amostras afetaram a mineralogia do precipitado de alumínio produzido: em pH 7 e razão molar de 0,01 (As/Al) foi formada gibbsita (α -Al(OH)₃) e boemita (γ -(AlO)O) mal cristalizada, sendo que ao longo de 210 dias de monitoramento houve aumento de gibbsita nas amostras. Além disso, a área superficial das amostras foi reduzida ao longo do tempo, e os autores justificaram que houve maior organização ou aumento dos cristais de óxi-hidróxidos formados, diminuindo a quantidade de arsênio presente nesse material.

Contudo, tal como em Wang *et al.* (2015) e Ela *et al.* (2006), no presente estudo as amostras foram secas a 40 °C e, aparentemente, não alteraram a cristalização das amostras. Assim como no presente trabalho, no estudo de Ela *et al.* (2006) foi constatado, por meio de difração de raio X, que o lodo fresco obtido do tratamento de água com coagulante a base de ferro não apresentou nenhuma fase cristalina discernível, permanecendo amorfo.

Segundo Adra *et al.* (2013), o alumínio pode substituir o ferro em seus óxi-hidróxidos quando presentes em solos e águas superficiais, o que é capaz de influenciar na estabilidade desses óxi-hidróxidos de ferro, pois a presença do alumínio retardaria a transformação dos óxidos em fases mais cristalinas (COLOMBO e VIOLANTE, 1996; SCHWERTMANN *et al.*, 1979). Entretanto, a quantidade de alumínio presente no meio parece ser um fator limitante na estabilidade de óxi-hidróxidos de ferro (QUIAO *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2010; LE BERRE *et al.*, 2007; MASUE *et al.*, 2007).

Vasques *et al.* (2018a) constataram que a presença de alumínio no lodo gerado para a remoção de arsênio por precipitação de óxidos de alumínio e ferro, de maneira geral, aumentou a estabilidade do lodo que continha Fe^{2+} , ao passo que no lodo de Fe^{3+} a presença de alumínio foi indiferente. Por sua vez, Mello *et al.* (2018) constataram que a presença de alumínio provocou impacto negativo sobre a estabilidade química do lodo, comprometendo a retenção de arsênio. Porém, é de se registrar que Mello e colaboradores utilizaram proporções molares de ferro e alumínio diferentes dos valores da presente pesquisa, o que pode explicar a divergência nos resultados.

Thiel (1963, *apud* Schwertmann *et al.*, 1979), afirma que a estrutura da hematita, assim como da goethita, parece tolerar substituição de alumínio abaixo de 33%, não sendo indicado, portanto, adicionar quantidades de alumínio superiores a esse valor. Observa-se, entretanto, que mesmo com a utilização de coagulante com razão molar 1:1 de ferro e alumínio no presente trabalho, o precipitado se manteve estável, diferentemente, por exemplo, do tratamento apenas com o coagulante a base de ferro no qual ocorreu ressolubilização de arsênio.

4.3 Análise de lixiviação dos lodos

A Tabela 3 mostra os valores de pH e as concentrações de arsênio no extrato lixiviado após a realização do ensaio de lixiviação segundo a NBR 10.005 (ABNT, 2004b).

Tabela 3- Resultados de ressolubilização de arsênio no lodo após ensaio de lixiviação

Garrafas	Tratamento	Baixa turbidez		Alta turbidez	
		pH	Concentração As ($\mu\text{g/L}$)	pH	Concentração As ($\mu\text{g/L}$)
1	Sulfato de alumínio	5,30	18,55	5,12	27,32
2		5,28	17,45	5,10	26,55
3	Cloreto férrico	5,12	370,75	5,11	109,71
4		5,14	297,06	5,09	89,91
5	Al:Fe (1:1)	5,20	67,02	5,13	138,78
6		5,23	91,91	5,12	136,36

Os resultados da Tabela 3 permitem afirmar que o lodo de todos os tratamentos atenderam o valor de referência para resíduo não perigoso: $\leq 1 \text{ mg.L}^{-1}$. Novamente, o lodo de sulfato de alumínio apresentou os menores valores de ressolubilização de arsênio, tanto para águas de baixa quanto de alta turbidez. O cloreto férrico provocou as maiores concentrações de arsênio no extrato lixiviado e, provavelmente, a

diferença entre os valores determinados para alta e baixa turbidez foi consequência da elevada ressolubilização de arsênio no lodo obtido do tratamento de água com alta turbidez durante os cinco meses de monitoramento do sobrenadante (ver seção 4.2.2) - assim, a concentração de arsênio disponível neste lodo seria menor. Porém, apesar desse raciocínio ser também aplicável aos lodos obtidos do tratamento de água com a combinação de coagulantes com razão molar 1:1 (Al:Fe), isso não se verificou, visto que a ressolubilização de arsênio no lodo gerado pelo tratamento de água com alta turbidez foi superior ao lodo obtido pelo tratamento de água com baixa turbidez. Esperava-se desse tratamento (garrafas 5 e 6) comportamento semelhante para as duas qualidades de água, ou que as garrafas que continham lodo com água de alta turbidez apresentassem valores de arsênio inferiores ao de baixa turbidez, tendo em vista que houve ressolubilização durante o monitoramento do sobrenadante. Porém, as amostras não apresentaram valores de pH expressivamente diferentes entre si, o que dificulta a interpretação dos dados obtidos.

A aplicação de doses diferentes de coagulante em cada tratamento e para cada qualidade da água poderia justificar os valores de arsênio no extrato lixiviado, pois para o sulfato de alumínio foi utilizada dose de 30 mg.L^{-1} ($8,77 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) para água com baixa turbidez e 25 mg.L^{-1} ($7,31 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) para alta turbidez, enquanto que para a mistura de coagulantes foram utilizadas doses de, respectivamente, 10 mg.L^{-1} ($2,92 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de alumínio e $6,15 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto férrico) e 5 mg.L^{-1} ($1,46 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de alumínio e $3,07 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto férrico). Assim, poderia ser sugerido que uma dose maior de coagulante favoreceria a estabilidade do arsênio no lodo, visto que a concentração no extrato lixiviado foi menor para os dois tratamentos com as maiores doses aplicadas. De qualquer maneira, os resultados, novamente, demonstram que a presença de alumínio aumentou a estabilidade do arsênio no lodo (garrafas 5 e 6), pois quando se comparam as concentrações no extrato lixiviado, a ressolubilização de arsênio no tratamento com cloreto férrico (garrafas 3 e 4) é bem superior aos valores de arsênio detectados no tratamento com 1:1 de alumínio e ferro.

Vasques *et al.* (2018b) também realizaram análise do extrato lixiviado de precipitado formado a partir da remoção de arsênio (50 mg.L^{-1}) da água com sais de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e alumínio, utilizando diferentes proporções desses elementos. Em nenhum dos

resultados houve ressolubilização de arsênio acima de 1 mg.L^{-1} , o que classifica esse material como não perigoso.

No estudo de Mello *et al.* (2018) foram realizados ensaios para avaliar o comportamento de arsênio co-precipitado com sais de alumínio e ferro em diferentes proporções, simulando ambiente ácido, oxidante e redutor (*Bureau Communautaire de Reference - BCR-701*) e ensaio de lixiviação (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure-TCLP*). Os resultados por BCR-701 mostraram que a precipitação de sais metálicos clorados promoveu maior solubilização de ferro e alumínio do que os ensaios com sais metálicos sulfatados. Assim, na presente pesquisa, talvez os resultados de lixiviação de arsênio com coagulante a base de ferro teriam sido diferentes caso fosse testado o sulfato férrico ao invés do cloreto férrico. Além disso, nos ensaios de TCLP as concentrações de ferro foram maiores nas amostras que não continham alumínio co-precipitado, sugerindo que o alumínio aumentou a estabilidade de óxi-hidróxidos de ferro. No entanto, é importante ressaltar que o pH no estudo de Mello *et al.* (2018), foi sempre mantido próximo a 11, o que pode ter contribuído para os resultados obtidos, pois no ensaio de TCLP o pH a que as amostras são submetidas é de aproximadamente 4,98, o que representa uma alteração significativa nas condições do ambiente que as amostras estavam inicialmente.

Silva *et al.* (2012) realizaram ensaio de lixiviação e solubilização de um lodo gerado a partir do tratamento de água do rio Pirapó (PR) segundo as metodologias da NBR 10.005 e 10.006 (ABNT, 2004b; ABNT, 2004c). A concentração inicial de arsênio na água era de $389 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e os resultados também classificaram o lodo produzido como não perigoso. Nos estudos de Scott *et al.* (1995) e Larkshmanan *et al.* (2008) o arsênio presente no lodo gerado durante processo de coagulação também foi classificado como não perigoso de acordo com metodologia TCLP.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Essa pesquisa foi proposta com o objetivo de avaliar a estabilidade do arsênio em lodos gerados a partir do tratamento convencional de água com uso de três agentes coagulantes: sulfato de alumínio, cloreto férrico e uma mistura dos dois coagulantes com proporção molar 1:1 de ferro e alumínio. Foram avaliados dois tipos de água (baixa e alta turbidez) com adição de um sal de arsênio; o lodo gerado em ensaios de jarros foi monitorado durante cinco meses.

Os resultados indicaram que a estabilidade do arsênio no lodo foi dependeu do coagulante utilizado e da qualidade da água, pois: (i) não houve ressolubilização de arsênio na água tratada com sulfato de alumínio em nenhuma das amostras coletadas mensalmente ao longo do período de monitoramento, independente da qualidade da água; (ii) com o uso de cloreto férrico para o tratamento de água de turbidez alta foram registrados os resultados de ressolubilização mais intensa de arsênio (próximo a $97 \mu\text{g.L}^{-1}$), enquanto o uso deste mesmo coagulante para o tratamento de águas de turbidez baixa também promoveu ressolubilização de arsênio, porém em baixas concentrações (inferior a $6 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Os registros das fases mineralógicas presentes nos lodos são um indício que não houve cristalização do precipitado amorfo, pois todos os lodos apresentaram as mesmas fases mineralógicas, entre estas caulinita e goethita, que são minerais comuns na fração de argila de solos de Viçosa (MG); portanto, não se pode afirmar que os minerais detectados foram originários da cristalização dos lodos formados.

O lodo gerado nos ensaios de bancada foi classificado como resíduo não perigoso, independentemente do coagulante utilizado. Porém, os ensaios de lixiviação também mostraram que a ressolubilização de arsênio é dependente do coagulante utilizado e que o alumínio aumentou a estabilidade do arsênio no lodo, pois o arsênio foi detectado em concentrações em ordem decrescente nos lixiviados dos lodos de cloreto férrico, cloreto férrico + sulfato de alumínio e sulfato de alumínio, sendo expressivamente inferior neste último.

A partir dos resultados dessa pesquisa e das dúvidas geradas, recomenda-se:

- (i) Investigar se há possível foto-redução do ferro na fase líquida e se é possível que o Fe, o Al e o As eventualmente ressolubilizados sejam reabsorvidos ao lodo;
- (ii) analisar os minerais presentes no lodo por diferentes metodologias de secagem, por exemplo, liquefação e secagem natural, para investigar se há cristalização favorecida em alguma metodologia.
- (iii) realizar ensaio de solubilização (NBR 10.006) para fins de classificação dos lodos como resíduo inerte ou não inerte.

REFERÊNCIAS

ADRA, A.; MORIN, G.; ONA-NGUEMA, G.; BREST, J. Arsenate and arsenite adsorption onto Al-containing ferrihydrites. Implications for arsenic immobilization after neutralization of acid mine drainage. **Applied Geochemistry**, v.64, p.2-9, 2016.

ADRA, A.; MORIN, G.; ONA-NGUEMA, G.; MENGUY, N.; MAILLOT, F.; CASIOT, C.; BRUNEEL, O.; LEBRUN, S.; JUILLLOT, F.; BREST, J. Arsenic scavenging by aluminum-substituted ferrihydrites in a circumneutral ph river impacted by acid mine drainage. **Environmental Science & Technology**, v.47, p.12784-12782, 2013.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd ed. Washington: APHA; AWWA; WEF, 2012.

ANIRUDHAN, T. S.; UNNITHAN, M. R. Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. **Chemosphere**, n. 66, p. 60–66, 2007.

APOSHIAN, H. V.; APOSHIAN, M. M. Arsenic toxicology: five questions. **Chemical Research in Toxicology**, v. 19, n. 1, p.1-15, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10004/2004. **Classificação dos resíduos sólidos**. São Paulo, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10005/2004. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. São Paulo, 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10006/2004. **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. São Paulo. 2004c.

ATSDR- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **ATSDR's Substance Priority List**, 2017. Disponível em <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html> > Acessado em 24 de setembro de 2017.

BATISTA, B. L. **Desenvolvimento de métodos rápidos de preparo de amostras para especiação química de arsênio em alimentos por LC-ICP-MS e avaliações das concentrações e metabolismo em arroz**. 2012. 205f. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

BEDNAR, A. J.; GARBARINO, J. R.; RANVILLE, J. F.; WILDEMAN, T. R. Preserving the Distribution of Inorganic Arsenic Species in Groundwater and Acid Mine Drainage Samples. **Environmental Science Technology**, v.36, p. 2213-2218, 2002.

BOHARI, Y.; ASTRUC, A.; ASTRUC, M.; CLOUD, J. Improvements of hydride generation for the speciation of arsenic in natural freshwater samples by HPLC-HG-AFS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, p.774-778, 2001.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **Geociências**, v.57, n.1, p.45-51, 2004.

BORBA, R.P., FIGUEIREDO, B.R., MATSCHULLAT, J. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. **Environmental Geology**, n.4, p.39-52, 2003.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, n, 18, 2005.

BOSE, P.; SHARMA, A. Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. **Water Research**, v. 36, p.4916-4926, 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 005, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 28 set. 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 13 mai. 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 03 abr. 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 17 mar. 2005.

BURTON, E. D.; JOHNSTON, S.G.; BUSH, R. T. Microbial sulfidogenesis in ferrihydrite-rich environments: effects on iron mineralogy and arsenic mobility, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, n.11, p.3072-3087, 2011.

CAMACHO, J.; WEE, H; KRAMER, T. A.; AUTENRIETH, R. Arsenic stabilization on water treatment residuals by calcium addition. **Journal of Hazardous Materials**, n. 165, p. 599-603, 2009.

CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL, B. K.; CHOWDHURY, T. R.; SAMANTA, G.; CHAKRABORTI, D. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. **Analyst**, n. 120, p.643-650, 1995.

CHENG, R. C.; LIANG, S., WANG, H. C.; BEUHLER, M. D. Enhanced coagulation for arsenic removal. **Journal American Water Works Association**, v. 86, n.9, p.79-90, 1994.

CHERRY, J.A.; SHAIKH, A. U.; TALLMAN, D. E.; NICHOLSON, R. V.; Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. **Journal of Hydrology**, n.43, p.373-392, 1979.

CHOONG, T. S. Y.; CHUAH, T. G.; ROBIAH, Y., F.L. KOAY, G.; AZNI, I. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. **Desalination**, n. 217, p.139-166, 2007.

COLOMBO, C.; VIOLANTE, A. Effect of time and temperature on the chemical composition and crystallization of mixed iron and aluminum species. **Clays and Clays minerals**, v. 44, n.1, p.113-120, 1996.

CORNWELL, D. A.; KOPPERS, H. M. M. **Slib, schlamm, sludge**. American Water Work Association Research Foundation, KIWA, Denver, 308 p.1990.

CREED, P. A.; SCHWEGEL, C. A.; CREED, J. T. Investigation of arsenic speciation on drinking water treatment media utilizing automated sequential continuous flow extraction with IC-ICP-MS detection. **Journal of Environmental Monitoring**, n. 7, p. 1079-1084, 2005.

DAVENPORT, J. R.; PEREYEA, F. J. Phosphate fertilizers influence leaching of lead and arsenic in a soil contaminated with lead arsenate. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 57, n.58, p. 101-110, 1991.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A, D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. v. 1, São Carlos: Rima, 1566 p., 2005a.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A, D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. v. 2, São Carlos: Rima, 792 p., 2005b.

DI BERNARDO, L; SABOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. v. 1, LDiBe, São Carlos, São Paulo, 878 p. 2008.

DIXIT, S.; HERING, J. G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. **Environmental Science Technology**, v.37, p. 4182-4189, 2003.

EDWARDS, M. Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. **Journal American Water Works Association**, v.86, n.9, p.64-78, 1994.

EKSTROM, E. B.; LEARMAN, D. R.; MADDEN, A. S.; HANSEL, C. M. Contrasting effects of Al substitution on microbial reduction of Fe(III) (hydr)oxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p. 7086–7099, 2010.

ELA, W. P.; SAÉZ, E. A.; KOMINNENI, S.; DOTSON, A. **Innovative technologies for arsenic residuals stabilization**. 1 st. Ed., WERC, 93 p. 2006.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Arsenic removal from drinking water by coagulation/filtration and lime softening plants**, Washington, 112 p. 2000.

FERGUNSON, J. F.; GAVIS, J. A review of the arsenic cycle in natural waters*. **Water Research**, n. 6, p. 1259-1274, 1972.

FORD, R. G. Rates of Hydrous Ferric Oxide Crystallization and the Influence on Coprecipitated Arsenate. **Environmental Science Technology**, n. 36, p. 2459-2463, 2002.

FREITAS, E. T. F.; MONTORO, L. A.; GASPARON, M.; CIMINELLI, V. T. Natural attenuation of arsenic in the environment by immobilization in nanostructured hematite. **Chemosphere**, v.138, p.340–347, 2015.

GIBBONS, K. M.; GAGNON, A. G. Understanding removal of phosphate or arsenate onto water treatment residual solids. **Journal of Hazardous Material**, n. 186, p.1916-1923, 2011.

GOLDBERG, S.; JOHNSTON, C. T. Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 234, p. 204–216, 2001.

GOTOH, S.; PATRICK JR., W. H. Transformation of Iron in a Waterlogged Soil as Influenced by Redox Potential and pH. **Soil Science Society of America, Proceedings**, v. 38, 1974.

GREGOR, J. Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. **Water Research**, v. 35, n.7, p. 1659-1664, 2001.

GULLEDGE, J. H.; O'CONNOR, J. T. Removal of Arsenic (V) From Water by Adsorption on Aluminum and Ferric Hydroxides. **American Water Works Association**, v.65, n. 8, p.548-552, 1973.

HARRINGTON, J. M.; FENDORF, S. E.; ROZENSWEIG, R. F. Biotic Generation of Arsenic(III) in Metal(loid)-Contaminated Freshwater Lake Sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n.16, p.2425-2430, 1998.

HERING, J. G.; CHEN, P.; WILKIE, J. A.; ELIMELECH, M. Arsenic removal by ferric chloride. **Journal of Environmental Engineering**, v. 8, n. 203, p. 800-807, 1996a.

HERING, J. G.; CHEN, P.; WILKIE, J. A.; ELIMELECH, M.; LIANG, S. Arsenic removal from drinking water during coagulation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 88, n. 4, p. 155-167, 1996b.

HU, C.; LIU, H.; CHEN, G.; QU, J. Effect of aluminum speciation on arsenic removal during coagulation process. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 35-40, 2012.

IARC- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Agents classified by the IARC monographs**. Lyon, França, 2014.

ISLAM, F. S.; GAULT, A. G.; BOOTHMAN, C.; POLYA, D. A.; CHARNOCK, J. M.; CHATERJEE, D.; LLOYD, J. R. Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. **Nature**, v.430, n. 1, p. 68-71, 2004.

ITLE, C. H. **Properties of waste resulting from arsenic removal processes in drinking water treatment**. 2001, 63 f. Thesis (Master of Science)- Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2001.

JING, C.; LIU, S.; MENG, X. Arsenic remobilization in water treatment adsorbents under reducing conditions: Part I. Incubation study. **Science of the total environment**, v. 389, p.188-194, 2008.

JOHNSON, P. N.; AMIRTHARAJAH, A. Ferric chloride and alum as single and dual coagulants. **Journal American water works association**, v. 75, p. 232-239, 1983.

KAPPEN, P.; WEBB, J. An EXAFS study of arsenic bonding on amorphous aluminium hydroxide. **Applied Geochemistry**, v.31, p.79-83, 2013.

KOMARÉK, M.; VANEK, A.; ETTLER, V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides: A review. **Environmental Pollution**, n. 172, p. 9-22, 2013.

KORTE, N.E.; FERNANDO, Q. A Review of Arsenic(III) in Groundwater. **Critical Reviews in Environmental Controls**, v. 21, n.1, p.1-39, 1991

KRETSINGER, R. H.; UYERSKY, V. N.; PERMYAKOV, E. A. **Encyclopedia of Metalloproteins**, v. 1, Springer, 1 ed. 1200 p. 2013.

KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Preservation of inorganic arsenic species in environmental water samples for reliable speciation analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 10, p. 1212-1223, 2010.

LADEIRA, A. C. Q.; PANIAGO, E. B.; DUARTE, H. A. CALDEIRA, C. L. Especificação química e sua importância nos processos de extração mineral e de remediação ambiental. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 8, p.18-23, 2014.

LAKSHMANAN, D; CLIFFORD, D.; SAMANTA, G. Arsenic removal by coagulation with aluminum, iron, titanium and zirconium. **Journal American Water Works Association**, v.100, n. 2, p.76-88, 2008.

LARIOS, R.; MARTÍNEZ, R. F.; SILVA, V.; LOREDO, J.; RUCANDIO, I. Arsenic contamination and speciation in surrounding waters of three old cinnabar mines. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 14, p. 531-542, 2012.

LE BERRE, J. F.; CHENG, T. C.; GAUVIN, R.; DEMOPOULOS, G. P. Hydrothermal Synthesis and Stability Evaluation of Iron (III)-Aluminum (III) Arsenate Solid Solutions. **Metallurgical and materials transactions B**, v.38B, p. 159-166, 2007.

LEIST, M.; CASSEY, R. J.; CARIDI, D. The management of arsenic wastes: problems and prospects. **Journal of Hazardous Materials**, v.76, n. 1, p. 125-138, 2000.

LENOBLE, V.; LACLAUTRE, C.; DELUCHAT, V.; SERPAUD, B.; BOLLINGER, J. Arsenic removal by adsorption on iron(III) phosphate. **Journal of Hazardous Materials**, B123, p. 262–268, 2005.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3ª ed., Campinas: Átomo, 494 p. 2010.

MANDAL, B. K. SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, n. 58, p. 201-235, 2002.

MASUE, Y.; LOEPPERT, R. H.; KRAMER, T. A. Arsenate and Arsenite Adsorption and Desorption Behavior on Coprecipitated Aluminum:Iron Hydroxides. **Environmental Science Technology**, n. 41, p. 837-842, 2007.

MATSCHULLAT, J.; BORBA, R. P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B. R.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry**, v.15, n. 2, p. 181-190, 2000.

MAZUNDER, D. N. G.; REINA, H.; GHOSH, N.; DE, B. K.; SANTRA, A.; CHAKRABORTY, D.; SMITH, A. H. Arsenic levels in drinking water and the prevalence of skin lesions in West Bengal, India. **International Journal of Epidemiology**, n. 27, p.871-877, 1998.

McBRIDE, B. C.; WOLFE, R. S. A new coenzyme of methyl transfer, coenzyme M. **Biochemistry**, v. 10, n. 12, 1971.

McCLESKEY, R. B.; NORDSTROM, D. K.; MAEST, A. S. Preservation of water samples for arsenic(III/IV) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. **Applied Geochemistry**, v. 19, p. 995-1009, 2004.

McNEILL, L. S.; EDWARDS, M. Predicting As removal during metal hydroxide precipitation. **Journal American Water Works Association**, v. 89, n. 1, p.75-86, 1997.

McNEILL, L. S.; EDWARDS, M. Soluble arsenic removal at water treatment plants. **Journal American Water Works Association**, v.87, n.4, p.105-113, 1995.

MELLO, J. W. M.; GASPARON, M.; SILVA, J. Effectiveness of Arsenic Co-Precipitation with Fe-Al Hydroxides for Treatment of Contaminated Water. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p.1-15, 2018.

MELO, V. F.; FONTES, M. P. F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, n,1, p. 19-32, 2001.

MENG, X; KORFIATIS, G. P.; CHRISTODOULATOS, S. C.; BANG, S. Treatment of arsenic in bangladesh well water using a household co-precipitation and filtration system. *Water Research*, v. 35, n. 12, p. 2805-2810, 2001a.

MENG, X; KORFIATIS, G. P.; CHUANYONG, J.; CHRISTODOULATO, S. C. Redox Transformations of Arsenic and Iron in Water Treatment Sludge during Aging and TCLP Extraction. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 17, p. 3476-3481, 2001b.

NI, P.; GUO, H.; YUAN, R.; HUANG, Q. Arsenic migration and transformation in aquifer sediments under successive redox oscillations. **Procedia Earth and Planetary Science**, v.17, p.384–387, 2017.

ONISHI, H. **Arsenic, Handbook of Geochemistry**. v. 2, cap. 33, K. H Wedepohl (Ed.) Springer-Verlag, 1969.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Guidelines for drinking-water quality**. 4^a ed. e 1^o termo aditivo, WHO Library Cataloging, 631 p.,2017.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Arsenic in drinking water**. Fact sheet, n.210, 1999.

OMWENE, P. I.; ÇELEM, M.; ONCEL, M. S.; KOBYA, M. Arsenic removal from naturally arsenic contaminated ground water by packed-bed electrocoagulator using Al and Fe scrap anodes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 121, p.20–31, 2019.

PÁDUA, V. L.; SANTOS, E. P. C. C.; FREITAS, I. C. **Abastecimento de água: operação e manutenção de estações de tratamento de água: guia do profissional em treinamento**, nível 2, Belo Horizonte: ReCESA, 92 p. 2008.

PANTUZZO, F. L.; CIMINELLI, V. S. T. Arsenic association and stability in long-term disposed arsenic residues. **Water Research**, n.44, p. 5631-5640, 2010.

PARKS, J.; NOVAK, J.; MACPHEE, M.; ITLE, C. EDWARDS, M. Effect of Ca on As release from ferric and alum residuals, **Journal American Water Works Association**, v.95, n.6, p.108-118, 2003.

PEDERSEN, H. D.; POSTMA, D.; JAKOBSEN, R. Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.70, p.4116–4129, 2006.

QUIAO, J.; CUI, Z.; SUN, Y.; HU, Q.; GUAN, X. Simultaneous removal of arsenate and fluoride from water by Al-Fe (hydr)oxides. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v.8, n.2, p. 169-179, 2014.

RICHMOND, W. R.; LOAN, M.; MORTON, J.; PARKINSON, G. M. Arsenic Removal from Aqueous Solution via Ferrihydrite Crystallization Control. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p.2368-2372, 2004.

RICHTER, C. A. **Tratamento de Lodos de Estações de Tratamento de Água**, Edgard Blücher Ltda. 1 ed., São Paulo, 2001.

ROBERTS, L. C.; HUG, S. J.; RUETTIMANN, T.; BILLAH, M. M.; KHAN, A. W.; RAHMAN, M. T. Arsenic Removal with Iron(II) and Iron(III) in Waters with High Silicate and Phosphate Concentrations. **Environmental Science Technology**, n. 38, p. 307-315, 2004.

ROBINS, R.G.; HUANG, J. C.; KHOE, G.H. Precipitation Chemistry of the Aqueous Ferrous- Arsenate System. In: **AIME-EPD Congress**. Editor: Gaskell, D.R. 103-116. 1991.

ROBINS, R. G.; SINGH, P.; DAS, R. Coprecipitation of Arsenic with Fe(III), Al(III) and Mixtures of Both in a Chloride System. **Arsenic Metallurgy: Fundamentals and Applications**, R. Reddy and V. Ramachandran, Eds., TMS, p.113-128, 2005.

RODEN, E. E.; ZACHARA, J. M. Microbial Reduction of Crystalline Iron(III) Oxides: Influence of Oxide Surface Area and Potential for Cell Growth. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n.5, p. 1618–1628, 1996.

ROSÁRIO, C. G. A. **Avaliação da disposição de lodo gerado numa estação de tratamento de água em reator de fluxo anaeróbio ascendente e manto de lodo (UASB)**. 2007. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SAUNDERS, J. A.; LEE, M. K.; SHAMSUDDUHA, M.; DHAKAL, P.; UDDIN, A.; CHOWDURY, M. T.; AHMED, K. M. Geochemistry and mineralogy of arsenic in (natural) anaerobic groundwaters. **Applied Geochemistry**, v.23, p.3205–3214, 2008.

SCALIZE, P. S. **Disposição de resíduos gerados em estações de tratamento de água em estações de tratamento de esgoto**. 2003. 171 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento)- Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SCHAEFER, M. V.; GUO, X.; GAN, Y.; BENNER, S. G.; GRIFFIN, A. M.; GORSKI, C. A.; WANG, Y.; FENDORF, S. Redox controls on arsenic enrichment and release from aquifer sediments in central Yangtze River Basin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.204, p.104–119, 2017.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. 2nd ed., Wiley Interscience, New York, NY, 2000.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R. W.; TAYLOR, R. M.; LEWIS, D. G. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. preparation and properties of Al substituted hematites. **Clays and Clays minerals**, v. 27, n.2, p.105-112, 1979.

SCOTT, K. N.; GREEN, J. F.; DO, H. D.; McLEAN, S. J. Arsenic removal by coagulation. **Journal American Water Works Association**, p.114-126, 1995.

SILVA, C. A.; SILVEIRA, C.; SILVA, F. A.; KLEN, M. R. F.; BERGAMASCO, R. Classificação dos lodos formados durante o processo de coagulação/floculação da água com os coagulantes PAC e *Moringa oleifera*. **Engevista**, v. 14, n. 3. p. 302-309, 2012.

SILVA, J.; MELLO, J. W. V.; GASPARN, M.; ABRAHÃO, W. A. P.; CIMINELLI, V. S. T.; JONG, T. The role of Al-Goethites on arsenate mobility. **Water Research**, v. 44, p.5684-5692, 2010.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, n. 17, p. 517-568, 2002.

SMITH, A. H.; LINGAS, E. O.; RAHMAN, M. Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. **Bulletin of the World Health Organization**, v. 78, n. 9, p. 1093-1103, 2000.

SNOEYINK, V.L.; JENKINS D. **Water Chemistry**. Ed. (1) Wiley, 477 p., 1980.

SONG, J; JIA, S.; YU, B.; WU, S.; HAN, X. Formation of iron (hydr)oxides during the abiotic oxidation of Fe(II) in the presence of arsenate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 294, p.70–79, 2015.

- SOO KO, M.; LEE, S.; WOONG-KIM, K. Reductive dissolution and sequestration of arsenic by microbial iron and thiosulfate reduction. **Environmental Geochemistry and Health**, Disponível em <<https://doi.org.ez35.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10653-018-0086-z>> Acesso em 14 de setembro de 2018.
- STUCKEY, J. W.; SCHAEFER, M. V.; KOCAR, B. D.; BENNER, S. G.; FENDORF, S. Arsenic release metabolically limited to permanently water-saturated soil in Mekong Delta. **Nature Geoscience**, v.9, p.70–76, 2016.
- SULLIVAN, C.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R.; GRAHAM, N. J. D. Disposal of water treatment wastes containing arsenic — A review. **Science of the Total Environment**, n.408, p.1770–1778, 2010.
- TAMAKI, S.; FRANKENBERGER, W.T.JR. Environmental Biochemistry of Arsenic. **Reviews of Environmental Contamination and Technology**, v. 124, p.79-110, 1992.
- THIEL, R. Zum System ct-FeOOH-a-AlOOH . **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v.326, p.70-78, 1963.
- THOMPSON, A.; CHADWICK, O. A.; RANCOURT, D. G.; CHOROVER, J. Iron-oxide crystallinity increases during soil redox oscillations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.70, n.7, p.1710-1727, 2006.
- TUFANO, K. J.; FENDORF, S. Confounding Impacts of Iron Reduction on Arsenic Retention. **Environmental Science Technology**, v. 42, p. 4777–4783, 2008.
- VASQUES, I. C. F.; MELLO, J. W. V.; VELOSO, R. W.; FERREIRA, V. P.; ABRAHÃO, W. A. P. Arsenite removal from contaminated water by precipitation of aluminum, ferrous and ferric (hydr)oxides. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25, p.12967-12980, 2018.a.
- VASQUES, I. C. F.; MELLO, J. W. V.; VELOSO, R. W.; FERREIRA, V. P.; ABRAHÃO, W. A. P. Effectiveness of Ferric, Ferrous, and Aluminum (Hydr)Oxide Coprecipitation to Treat Water Contaminated with Arsenate. **Journal of Environmental Chemistry**, 2018.b
- VASQUEZ, K. E. **Avaliação da remoção de arsênio no tratamento convencional de água para consumo humano**. 2017. 173 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.
- VIOLANTE, A., GAUDIO, S.D., PIGNA, M., RICCIARDELLA, M., BANERJEE, D. Coprecipitation of arsenate with metal oxides. 2. Nature, mineralogy, and reactivity of iron(III) precipitates. **Environmental Science Technology**, n.41, p. 8275–8280, 2007.

VIOLANTE, A.; RICCIARDELLA, M.; GAUDIO, S.; PIGNA, M. Coprecipitation of Arsenate with Metal Oxides: Nature, Mineralogy, and Reactivity of Aluminum Precipitates. **Environmental Science and Technology**, n. 40, p. 4961-4967, 2006.

XU, H. ALLARD, B. GRIMVAL, A. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. **Water, air and soil pollution**, n. 57, p.269-278, 1991.

XU, T.; CATALANO, J.G. Effects of Ionic Strength on Arsenate Adsorption at Aluminum Hydroxide–Water Interfaces. **Soils**, v.2, n.1, p.1-13, 2018.

WANG, Y.; DUAN, J.; LIU, S.; LI, W.; LEEUWEN, J.; MULCAY, D. Removal of As(III) and As(V) by ferric salts coagulation – Implications of particle size and zeta potential of precipitates. **Separation and Purification Technology**, n.135, p. 64–71, 2014.

WANG, Z.; XIAO, D.; BUSH, R. T.; LIU, J. Coprecipitated arsenate inhibits thermal transformation of 2-line ferrihydrite: Implications for long-term stability of ferrihydrite. **Chemosphere**, v. 122, p.88-93, 2015.

WEE, H. Y. **Characterization and stabilization of arsenic in water treatment residuals**. 2013. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Texas A&M University, Texas, 2013.

WEN, Z.; ZHANG, Y.; ZHOU, X.; CHEN, R. Effective As(III) and As(V) immobilization from aqueous solution by nascent ferrous hydroxide colloids (FHC). **Separation and Purification Technology**, n.176, p. 395–401, 2017.

YANG, C.; LI, S.; LIU, R.; SUN, P.; LIU, K. Effect of reductive dissolution of iron (hydr)oxides on arsenic behavior in a water–sediment system: First release, then adsorption. **Ecological Engineering**, v. 83, p. 176–183, 2015.

ZHANG, L.; QIN, X.; TANG, J.; LIU, W.; YANG, H. Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater, Southwest China. **Applied Geochemistry**, n. 77, p. 80-88, 2017.a.

ZHANG, D.; GUO, H.; XIU, W.; NI, P.; ZHENG, H.; WEI, C. In-situ mobilization and transformation of iron oxides-adsorbed arsenate in natural groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v.321, p.228–237, 2017.b.

ZHANG, X.; JIA, Y.; WANG, S.; PAN, R.; ZHANG, X. Bacterial reduction and release of adsorbed arsenate on Fe(III)-, Al- and coprecipitated Fe(III)/Al-hydroxides. *Journal of Environmental Science*, v. 24, n. 3, p. 440-448, 2012.

APÊNDICE A

Tabela A1 – Ensaio de jarros com “turbidez baixa” – valores de turbidez da água bruta e de pH nos jarros

Ensaio	Turbidez da água bruta	Valor de pH corrigido no jarro	Data
1	4,6	7,03	07/03/2018
2	4,8	7,04	
3	5,0	7,00	
4	5,9	7,08	
5	4,4	7,04	09/03/2018
6	7,8	7,06	
7	5,5	7,07	10/03/2018
8	7,5	7,02	
9	9,2	7,01	
10	13	7,02	
11	17,	7,00	
12	6,3	7,03	11/03/2018
13	9,9	7,06	
14	11	7,04	
15	14	7,07	
16	14	7,05	12/03/2018
17	5,1	7,04	
18	4,1	7,00	
19	5,6	7,01	
20	4,6	7,01	13/03/2018
21	18	7,08	
22	5,3	7,08	
23	17	7,07	14/03/2018
24	15	7,08	
25	14	7,07	
26	15	7,07	
27	15	7,01	
28	16	7,07	15/03/2018
29	12	7,07	
30	12	7,07	
31	7,9	7,00	16/03/2018
32	9,5	7,02	
33	9,9	7,09	
34	9,9	7,04	
35	6,9	7,01	
36	7,0	7,00	17/03/2018

Tabela A1 – Ensaio de jarros com “turbidez baixa” – valores de turbidez da água bruta e de pH nos jarros (continuação)

Ensaio	Turbidez da água bruta	Valor de pH corrigido no jarro	Data
37	9,8	7,00	17/03/2018
38	8,3	7,02	
39	10	7,05	
40	16	7,09	
41	17	7,00	18/03/2018
42	14	7,05	
43	12	7,02	
44	6,1	7,02	
45	7,2	7,04	
46	5,1	7,02	
47	7,6	7,00	19/03/2018
48	16	7,02	
49	6,9	7,04	
50	11	7,04	20/03/2018
51	14	7,04	
52	14	7,04	21/03/2018
53	16	7,06	
54	16	7,02	
55	15	7,03	22/03/2018
56	18	7,09	
57	17	7,05	23/03/2018
58	17	7,09	
59	13	7,08	
60	16	7,02	27/03/2018
61	17	7,01	
62	15	7,02	28/03/2018
63	18	7,03	27/04/2018
64	16	7,07	
65	17	7,06	
66	17	7,06	
67	18	7,06	
68	17	7,07	01/05/2018
69	16	7,07	
70	16	7,07	
71	11	7,07	
72	18	7,09	02/05/2018
73	17	7,03	
74	14	7,06	
75	18	7,06	
76	16	7,03	

Tabela A1 – Ensaio de jarros com “turbidez baixa” – valores de turbidez da água bruta e de pH nos jarros (continuação)

Ensaio	Turbidez da água bruta	Valor de pH corrigido no jarro	Data
77	17	7,03	02/05/2018
78	17	7,05	
79	14	7,07	03/05/2018
80	16	7,04	
81	12	7,09	
82	18	7,07	04/05/2018
83	15	7,08	
84	18	7,02	
85	16	7,02	05/05/2018
86	13	7,08	
87	17	7,09	
88	16	7,05	
89	18	7,07	
90	13	7,03	
91	14	7,09	06/05/2018
92	17	7,08	
93	12	7,06	
94	15	7,02	
95	18	7,07	
96	13	7,05	
97	9,5	7,04	
98	12	7,02	
99	16	7,07	07/05/2018
100	16	7,09	
101	13	7	
102	13	7,05	
103	12	7,08	
104	10	7,07	
105	12	7,02	08/05/2018
106	12	7,07	
107	18	7,06	
108	11	7,07	12/05/2018
109	17	7,07	
110	13	7,09	
111	6,1	7,01	
112	7,7	7,05	
113	13	7,09	13/05/2018
114	14	7,02	
115	13	7,05	
116	15	7,04	
117	15	7,04	

Tabela A1 – Ensaio de jarros com “turbidez baixa” – valores de turbidez da água bruta e de pH nos jarros (continuação)

Ensaio	Turbidez da água bruta	Valor de pH corrigido no jarro	Data
118	14	7,03	13/05/2018
119	15	7,09	14/05/2018
120	16	7,06	
121	17	7,03	
122	12	7,07	
123	18	7,06	15/05/2018
124	13	7,09	16/05/2018
125	18	7,05	
126	18	7,07	17/05/2018

APÊNDICE B

Tabela B1 – Ensaio de jarros com “turbidez alta” – valores de turbidez da água bruta e de pH nos jarros

Ensaio	Turbidez da água bruta	Valor de pH corrigido no jarro	Data
1	150	7,05	11/04/2018
2	160	7,01	
3	160	7,07	
4	160	7,01	12/04/2018
5	160	7,09	
6	150	7,09	
7	140	7,02	13/04/2018
8	150	7,06	
9	140	7,07	
10	140	7,08	
11	140	7,07	14/04/2018
12	140	7,04	
13	140	7,08	
14	140	7,07	
15	140	7,04	
16	160	7,08	
17	160	7,08	15/04/2018
18	160	7,03	
19	160	7,08	
20	160	7,02	16/04/2018
21	160	7,08	
22	190	7,09	
23	210	7,06	
24	210	7,09	
25	200	7,07	
26	190	7,09	17/04/2018
27	160	7,05	
28	150	7,07	
29	100	7,06	
30	120	7,01	18/04/2018
31	120	7,05	
32	120	7,07	
33	120	7,07	
34	110	7,00	19/04/2018
35	90	7,09	
36	120	7,09	

Tabela B1 – Ensaio de jarros com “turbidez alta” – valores de turbidez da água bruta e de pH nos jarros (continuação)

Ensaio	Turbidez da água bruta	Valor de pH corrigido no jarro	Data
37	110	7,08	19/04/2018
38	130	7,07	
39	130	7,03	20/04/2018
40	130	7,07	
41	120	7,09	
42	120	7,07	
43	160	7,04	21/04/2018
44	120	7,03	
45	130	7,07	
46	130	7,06	
47	110	7,09	
48	130	7,03	
49	120	7,04	22/04/2018
50	100	7,06	
51	110	7,05	
52	140	7,03	
53	140	7,04	23/04/2018
54	150	7,07	
55	180	7,03	
56	130	7,04	
57	160	7,05	
58	140	7,04	24/04/2018
59	180	7,03	
60	180	7,00	
61	190	7,09	
62	180	7,06	25/04/2018

APÊNDICE C

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE JARROS COM SOLUÇÃO DE SULFATO DE ALUMÍNIO E CLORETO FÉRRICO (PROPORÇÃO Al: Fe = 1:3) : ÁGUAS DE BAIXA TURBIDEZ

Tabela C1- Resultados dos ensaios de jarro em pH 6

Dose (mg/L)	Turbidez remanescente	% Turbidez removida	Cor aparente remanescente	% Cor aparente removida
0	6,45	0	45,9	0
5	4,12	36,12	41,2	10,24
10	3,99	38,14	58,1	-26,58
15	7,12	-10,39	105	-128,76
20	6,7	-3,88	122	-165,80
25	7,73	-19,84	153	-233,33
30	6,95	-7,75	168	-266,01

Tabela C2- Resultados dos ensaios de jarro em pH 6,5

Dose (mg/L)	Turbidez remanescente	% Turbidez removida	Cor aparente remanescente	% Cor aparente removida
0	5,63	0	44,8	0
5	4,03	28,42	28,9	35,49
10	1,67	70,34	20,3	54,69
15	7,77	-38,01	98	-118,75
20	6,84	-21,49	122	-172,32
25	7,23	-28,42	137	-205,80
30	7,35	-30,55	157	-250,45

Tabela C3- Resultados dos ensaios de jarro em pH 7

Dose (mg/L)	Turbidez remanescente	% Turbidez removida	Cor aparente remanescente	% Cor aparente removida
0	6,33	0	43,1	0
5	6,21	1,90	54,7	-26,91
10	1,18	81,36	12,8	70,30
15	2,55	59,72	21,2	50,81
20	3,06	51,66	26	39,68
25	3,46	45,34	55,7	-29,23
30	7,48	-18,17	142	-229,47

Tabela C4- Resultados dos ensaios de jarro em pH 7,5

Dose (mg/L)	Turbidez remanescente	% Turbidez removida	Cor aparente remanescente	% Cor aparente removida
0	7,72	0	47,9	0
5	7,67	0,65	68,1	-42,17
10	5,07	34,33	28,7	40,08
15	4,73	38,73	57,7	-20,46
20	4,86	37,05	46,3	3,34
25	2,34	69,69	35,1	26,72
30	9,3	-20,47	152	-217,33

Tabela C5- Resultados dos ensaios de jarro em pH 8

Dose (mg/L)	Turbidez remanescente	% Turbidez removida	Cor aparente remanescente	% Cor aparente removida
0	6,96	0	48,9	0
5	5,56	20,11	61,3	-25,36
10	1,63	76,58	20,9	57,26
15	3,62	47,99	36,7	24,95
20	3,34	52,01	48,8	0,20
25	3,74	46,26	52,2	-6,75
30	3,04	56,32	70,5	-44,17

APÊNDICE D

RESULTADOS DOS ENSAIOS DE JARROS COM SOLUÇÃO DE SULFATO DE ALUMÍNIO E CLORETO FÉRRICO (PROPORÇÃO Al: Fe = 1:3): ÁGUAS DE ALTA TURBIDEZ

Tabela D1- Resultados dos ensaios de jarro em pH 6,5

Dose (mg/L)	Turbidez remanescente	% Turbidez removida	Cor aparente remanescente	% Cor aparente removida
0	87,3	0	240	0
5	76,1	12,83	266	-10,83
10	18,7	78,58	59,4	75,25
15	23,1	73,54	91,5	61,88
20	70,3	19,47	294	-22,50
25	75,6	13,40	342	-42,50
30	88	-0,80	364	-51,67

Tabela D2- Resultados dos ensaios de jarro em pH 7

Dose (mg/L)	Turbidez remanescente	% Turbidez removida	Cor aparente remanescente	% Cor aparente removida
0	103	0	247	0
5	67,4	34,56	248	-0,40
10	13,6	86,80	62,2	74,82
15	18,5	82,04	47,8	80,65
20	34,8	66,21	163	34,01
25	63,2	38,64	301	-21,86
30	75,1	27,09	337	-36,44

Tabela D3- Resultados dos ensaios de jarro em pH 7,5

Dose (mg/L)	Turbidez remanescente	% Turbidez removida	Cor aparente remanescente	% Cor aparente removida
0	48,4	0	213	0
5	53,2	-9,92	243	-14,08
10	20,5	57,64	68,3	67,93
15	48,6	-0,41	229	-7,51
20	33,5	30,79	174	18,31
25	25,2	47,93	154	27,70
30	40,8	15,70	231	-8,45

Tabela D4- Resultados dos ensaios de jarro em pH 8

Dose (mg/L)	Turbidez remanescente	% Turbidez removida	Cor aparente remanescente	% Cor aparente removida
0	135	0	274	0
5	70,9	47,48	254	7,30
10	32,6	75,85	134	51,09
15	25,2	81,33	60,5	77,92
20	32,3	76,07	146	46,72
25	58,4	56,74	283	-3,28
30	66,4	50,81	325	-18,61

APÊNDICE E

RESULTADOS DO MONITORAMENTO MENSAL DO SOBRENADANTE NOS ENSAIOS DE JARROS COM ÁGUAS DE BAIXA TURBIDEZ

Tabela E1- Resultados das leituras das amostras no mês 0

MÊS 0								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	307	6,52	0,088	0,000	0,000	0,016	0
2		305	6,71	0,000	0,000	0,000	0	0
3	Cloreto férrico	304	6,66	0,000	0,000	0,000	0	0
4		306	6,64	0,000	0,000	0,000	0	0
5	Al:Fe (1:1)	292	6,7	0,000	0,000	0,000	0	0
6		286	6,6	0,000	0,000	0,000	0	0

Tabela E2- Resultados das leituras das amostras no mês 1

MÊS 1								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	410	5,78	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2		408	5,74	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	Cloreto férrico	405	5,94	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4		408	5,98	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000
5	Al:Fe (1:1)	408	6,05	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6		402	6,08	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela E3- Resultados das leituras das amostras no mês 2

MÊS 2								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	385	5,54	0,000	0,000	0,000	0,033	0,000
2		386	5,65	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000
3	Cloreto férrico	377	5,64	0,000	0,000	0,000	0,030	0,000
4		377	5,59	0,000	0,000	0,000	0,013	0,000
5	Al:Fe (1:1)	381	5,8	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000
6		381	5,82	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000

Tabela E4- Resultados das leituras das amostras no mês 3

MÊS 3								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	373	5,59	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000
2		377	5,87	0,000	0,000	0,000	0,018	0,015
3	Cloreto férrico	375	5,84	4,964	4,326	0,000	0,024	0,000
4		375	5,86	5,138	4,843	0,000	0,014	0,000
5	Al:Fe (1:1)	376	5,85	0,000	0,000	0,000	0,003	0,014
6		377	5,94	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020

Tabela E5- Resultados das leituras das amostras no mês 4

MÊS 4								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	337	5,47	0,000	0,000	0,000	0,018	0,020
2		331	5,66	0,000	0,000	0,000	0,014	0,009
3	Cloreto férrico	321	5,77	3,683	5,168	0,000	0,000	0,026
4		322	5,75	3,513	4,858	0,000	0,016	0,016
5	Al:Fe (1:1)	326	5,71	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000
6		321	5,73	0,000	0,000	0,000	0,035	0,000

Tabela E6- Resultados das leituras das amostras no mês 5

MÊS 5								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	351	5,62	0,000	0,000	0,000	0	0
2		359	5,82	0,000	0,000	0,000	0,009	0
3	Cloreto férrico	322	5,92	5,544	7,164	0,000	0,037	0
4		325	5,88	3,817	5,297	0,000	0,001	0
5	Al:Fe (1:1)	339	5,92	0,000	0,000	0,000	0,022	0
6		347	5,84	0,000	0,000	0,000	0,007	0,017

APÊNDICE F³

RESULTADOS DO MONITORAMENTO MENSAL DO SOBRENADANTE NOS ENSAIOS DE JARROS COM ÁGUAS DE ALTA TURBIDEZ

Tabela F1- Resultados das leituras das amostras no mês 0

MÊS 0								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	358	6,89	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2		346	6,78	0,000	0,000	0,000	0,075	0,000
3	Cloreto férrico	327	6,8	0,000	0,000	0,000	0,016	0,000
4		327	6,84	0,000	0,000	0,000	0,069	0,003
5	Al:Fe (1:1)	320	6,65	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6		314	6,67	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000

Tabela F2- Resultados das leituras das amostras no mês 1

MÊS 1								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	273	6,93	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2		273	6,86	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	Cloreto férrico	268	6,93	7,235	8,920	0,000	2,098	0,000
4		269	6,86	0,181	0,000	0,000	1,058	0,000
5	Al:Fe (1:1)	271	6,75	0,000	0,000	0,000	0,652	0,000
6		273	6,80	2,089	3,700	0,000	0,831	0,000

Tabela F3- Resultados das leituras das amostras no mês 2

MÊS 2								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	460	5,71	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000
2		458	5,61	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	Cloreto férrico	452	5,72	34,379	41,390	0,000	5,897	0,081
4		446	5,66	9,583	8,712	0,000	2,481	0,067
5	Al:Fe (1:1)	432	5,69	0,000	0,000	0,000	0,159	0,000
6		437	5,76	0,000	0,000	0,000	0,570	0,044

³ A diferença entre valores de concentração do arsênio total e suas espécies (As³⁺ e As⁵⁺) ocorreu devido aos seguintes fatores: (i) a curva de calibração não é a mesma para a leitura de As total e espécies; (ii) o software utilizado calcula o valor de arsênio total detectado automaticamente, enquanto que para as espécies deve-se integrar a área sobre a qual são formados os picos de As³⁺ e As⁵⁺, de acordo com a leitura da amostra; (iii) as espécies de arsênio, as amostras passaram por um cromatógrafo que possui limite de detecção maior.

Tabela F4- Resultados das leituras das amostras no mês 3

MÊS 3								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	355	5,84	0,000	0,000	0,000	0,039	0,058
2		356	5,86	0,000	0,000	0,000	0,031	0,009
3	Cloreto férrico	359	5,9	34,122	37,250	0,000	5,814	0,983
4		360	5,98	31,904	28,632	0,000	6,889	0,499
5	Al:Fe (1:1)	351	5,95	0,000	0,000	0,000	0,157	0,048
6		354	6,06	1,509	3,125	0,000	0,457	0,045

Tabela F5- Resultados das leituras das amostras no mês 4

MÊS 4								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	391	5,78	0,000	0,000	0,000	0,034	0,000
2		391	5,86	0,000	0,000	0,000	0,025	0,069
3	Cloreto férrico	383	5,91	48,438	50,125	3,142	7,774	0,732
4		387	5,87	96,778	101,641	2,659	10,826	0,270
5	Al:Fe (1:1)	383	5,83	2,095	3,854	0,000	0,138	0,009
6		385	5,82	6,009	7,185	0,000	0,316	0,106

Tabela F6- Resultados das leituras das amostras no mês 5

MÊS 5								
Garrafa	Tratamento	Potencial redox (mV)	pH	As (Total) (µg/L)	As (V) (µg/L)	As (III) (µg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)
1	Sulfato de alumínio	343	5,72	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000
2		343	5,75	0,000	0,000	0,000	0,037	0,061
3	Cloreto férrico	327	5,77	57,859	61,253	0,000	6,154	0,332
4		333	5,81	82,522	74,957	3,145	10,292	1,333
5	Al:Fe (1:1)	329	5,84	3,875	5,742	0,000	0,303	0,039
6		332	5,95	3,829	5,319	0,000	0,138	0,000