

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA *WETLANDS* CONSTRUÍDO
COMBINADO COM REATOR ELETROQUÍMICO PARA
TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS (MPT)

Alfredo Gomes de Sousa Neto

MANAUS
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Alfredo Gomes de Sousa Neto

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA *WETLANDS* CONSTRUÍDO
COMBINADO COM REATOR ELETROQUÍMICO PARA
TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS (MPT)

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal
do Amazonas, como parte dos
requisitos necessários para a
obtenção do título de Mestre em
Química Analítica, área de
concentração Química Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dra. Neila de Almeida Braga
Co-orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

MANAUS
2014

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S725d Sousa Neto, Alfredo Gomes de
Desenvolvimento de sistema wetlands construído Combinado
com reator eletroquímico para tratamento de efluentes
contaminados com Metais Potencialmente Tóxicos (MPT) / Alfredo
Gomes de Sousa Neto. 2014
63 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Neila de Almeida Braga
Coorientador: Genilson Pereira Santana
Dissertação (Mestrado em Química - Analítica) - Universidade
Federal do Amazonas.

1. Wentland construída. 2. Reator eletroquímico. 3. Planejamento
fatorial. 4. Placas Fe/Al. I. Braga, Neila de Almeida II. Universidade
Federal do Amazonas III. Título

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA WETLANDS CONSTRUÍDO
COMBINADO COM REATOR ELETROQUÍMICO PARA TRATAMENTO DE
EFLUENTES CONTAMINADOS COM METAIS POTENCIALMENTE
TÓXICOS (MPT)

Alfredo Gomes de Sousa Neto

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas
como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada em 11 de Julho de 2014

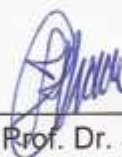
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Neila de Almeida Braga
Universidade Federal do Amazonas
Orientadora



Prof. Dr. Leandro Aparecido Procrifka
Universidade Federal do Amazonas



Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar
Universidade Federal do Amazonas

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 11 de Julho de 2014

A DEUS o criador e mantenedor de tudo.

A minha família, orientadores e amigos.

AGRADECIMENTOS

A DEUS por estar sempre comigo em todos os momentos da minha vida.

Ao meus pais Aldemir Lima e Léia Duarte pela ajuda na construção da casa de vegetação e irmãos Ádria Simone, Adriana Duarte e Aldemir Júnior pelo apoio incondicional, suportando minhas ausências em várias ocasiões.

A minha namorada Paulicéa Alves pelo incentivo e companheirismo em todos os momentos desta etapa de minha vida.

A minha orientadora Neila Braga e co-orientador Genilson Santana pela amizade, paciência, conselhos, por fazerem parte do meu crescimento intelectual e por acreditarem no meu potencial como futuro pesquisador.

Aos meus amigos de laboratórios João Vitor, Daniel, Pio, Erasmo, Wamber, Fábio e Anderson pelas sugestões e a amizade.

À Embrapa e a técnica Concita pela utilização do Espectrômetro de Absorção Atômica;

Ao programa de pós-graduação em Química pela oportunidade de realizar este trabalho.

À CAPES pela concessão do auxílio financeiro;

A todos que de forma direta ou indireta auxiliaram na produção deste trabalho.

RESUMO

Os sistemas eletroquímicos e as *wetlands* são duas tecnologias limpas e alternativas, utilizadas para remediar ambientes poluídos por metais potencialmente tóxicos (MPT). Um sistema piloto foi desenvolvido baseado no acoplamento do sistema *wetland* construída (CW) com a espécie *Alocasia macrorrhiza* e um reator eletroquímico (RE), com eletrodos de placa de Fe / Al no intuito de remediar águas poluídas por MPT. A eficiência do sistema piloto foi avaliada utilizando água do Igarapé do Quarenta contaminado por MPT, que é o igarapé mais poluído da cidade de Manaus (Amazonas, Brasil). Para avaliar a eficiência remediadora foram realizadas três experimentos em batelada. Cada experimento foi composto para manter a água poluída na CW por 120 horas e a redução eletroquímica no RE em 2 A por 1,5 h. Os teores de Cu, Zn, Cr e Pb nos experimentos foram analisados em intervalos de 24 h por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Além disso, os teores de Cu, Zn, Cr, Pb na biomassa das plantas também foram analisados por FAAS no início e no fim dos experimentos em batelada. Os resultados mostraram que a CW é capaz de remover Cr para os limites recomendados pelo CONAMA. No entanto, Cu e Zn foram reduzidos pela CW a limites próximos ao CONAMA. Os resultados indicam uma ação remediadora ineficiente da CW para o Pb. Os MPT analisados na biomassa da *Alocasia macrorrhiza* mostraram a seguinte sequência de absorção: Zn > Pb > Cu > Cr, além de ser uma espécie promissora para fitorremediação destes MPT. No RE, os resultados foram caracterizados pela redução eletroquímica do Zn e Cu para os níveis recomendados pelo CONAMA. Além disso, observou-se a seguinte sequência de redução eletroquímica: Cr, Zn > Cu > Pb. Por último, o sistema piloto construído foi capaz de remover completamente Zn, Cr e Cu da água poluída por MPT.

Palavras chave: *wetland* construída, reator eletroquímico, planejamento fatorial.

ABSTRACT

The electrochemistry and wetland systems are two alternative clean technologies used to remediate environments polluted by potentially toxic metals (PTM). A coupled pilot system was constructed with wetland system (CW) of *Alocasia macrorrhiza* species and an electrochemical reactor (ER) made of plate electrodes of Fe/Al in aim to remediate PTM-polluted water. The efficiency of the pilot system was evaluated using PTM-polluted Igarapé do Quarenta water, which is the most polluted stream from Manaus City (Amazonas State, Brazil). Three batch experiments were carried out in order to evaluate the remediating efficiency. Each experiment comprised to maintain the polluted water in CW at 120 hours and the PTM electrochemical reducing in ER at 2A by 1.5 h. The contents of Cu, Zn, Cr, and Pb in batch experiments were analyzed in 24 h intervals by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). In addition, the contents of Cu, Zn, Cr, and Pb into the plant biomass were also analyzed by FAAS before and after the batch experiments. Findings showed that CW was efficient in removing Cr for limits recommended by CONAMA while Cu and Zn were reduced by CW to closed limits. The results indicate an inefficient remediating of the CW for Pb. The PTM analyzed into the *Alocasia macrorrhiza* biomass showed the following sequence of up taking: Zn > Pb > Cu > Cr, as well as being a promised phytoremediator plant. In the ER, findings were characterized by electrochemical reduction of the Zn, and Cu contents to limits recommended by CONAMA. Furthermore, we observed the following sequence of electrochemical reducing: Cr, Zn > Cu > Pb. Lastly, the constructed pilot system was able in completely removing Zn, Cr and Cu from PTM-polluted water.

Keywords: constructed *wetland*, electrochemical reactor, factorial design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de wetland de fluxo subsuperficial horizontal adaptado de BULC e OJSTRSEK, 2008	17
Figura 2 - Representante da espécie <i>Alocasia macrorrhiza</i> , conhecida como "Orelha de elefante". Fonte: http://aroidiaresearch.org/index.htm	21
Figura 3 - Reator eletroquímico e seus componentes, adaptado de MAHVI et al., 2011	25
Figura 4 - Esquema dos tipos de reatores mais comuns: (a) descontínuo, (b) contínuo, (c) tubular, e taxas de reduções dos reagentes e produtos obtidos (JAMBO, 2005)	26
Figura 5 - Classificação dos eletrodos segundo a configuração elétrica: (a) monopolar; (b) bipolar (CHEN, 2004)	27
Figura 6 - (a) Equipamento utilizado para o teste (b) Esquema do equipamento	32
Figura 7 - (a) Reator de Bancada (b) Esquema do R.E	33
Figura 8 - (a) Reator eletroquímico e seus componentes (b) Esquema do reator eletroquímico: (1) entrada do efluente; (2) saída do efluente; (3) pá elétrica; (4) fonte de corrente contínua; (5) multímetro digital; (6) eletrodos metálicos;	37
Figura 9 - Montagem e preenchimento do sistema CW	39
Figura 10 - Esquema do sistema de tratamento de efluente wetland/eletroquímico	40
Figura 11 - Ponto de coleta do efluente – Igarapé do 40 (GOOGLE MAPS, 2013)	41
Figura 12 - Resistividade das combinações de eletrodos metálicos com grafite (G)	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens das CW	15
Tabela 2 - Mecanismos de remoção/imobilização dos MPT por CW	18
Tabela 3 - Características da técnica de eletrodeposição	24
Tabela 4 - Reatores eletroquímicos e suas configurações para remoção de metais	30
Tabela 5 - Dimensões das placas de Fe e Al em cm ²	32
Tabela 6 - Fatores e níveis escolhidos	34
Tabela 7 - Coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2 ⁴	35
Tabela 8 - Percentagem de redução da condutividade e concentração das soluções sintéticas	45
Tabela 9 - Resultados de um planejamento fatorial 2 ⁴ para estudar a redução eletroquímica de quatro metais em solução, analisando a influência de quatro fatores no rendimento do processo	46
Tabela 10 - Variáveis mais relevantes para um nível de significância de 95% obtida da ANOVA	46
Tabela 11 - Estudos sobre as condições de eletrólise aplicadas em reatores eletroquímicos	47
Tabela 12 - Valores de solubilidade após a eletrólise nos intervalos de pH 3,93 e 7,58	48
Tabela 13 - resultados obtidos do conjunto wetland/reator eletroquímico	49
Tabela 14 - Resultados de alguns trabalhos realizados no IG40	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
	Geral	14
	Específicos.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
	Wetlands Construídas	15
	Processo de Remoção/Imobilização de MPT nas CW	18
	Espécie Vegetal.....	21
	Processo Eletroquímico.....	23
	Reator Eletroquímico	25
	Tipos de Conexões, Regime Elétrico e Materiais Usados em Eletrodos.....	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
	Construção e Otimização do RE	31
	Teste de Resistência Elétrica das Placas	31
	Testes Preliminares do Reator de Bancada	32
	Testes no Reator de Bancada Utilizando Planejamento Fatorial Completo 2^4	33
	Reator Eletroquímico em Escala Piloto	35
	Construção e Preenchimento do Sistema <i>Wetland</i>	37
	Batelada de Experimentos.....	40
	Determinações dos MPT	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
	Escolha do Par de Eletrodos e Sua Razão de Área.....	43
	Planejamento Estatístico Fatorial	45
	Sistema <i>Wetland</i> /Eletroquímico.....	48
	Qualidade da Água no IG40	48
6	CONCLUSÕES.....	53
7	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes, gerados por processos antrópicos, é uma necessidade que a legislação brasileira impõe para garantir a preservação dos ecossistemas do País. Salienta-se que nos efluentes são encontradas diversas substâncias nocivas à vida, dentre as quais podem ser citados os metais potencialmente tóxicos (MPT). Esses contaminantes ao entrarem na cadeia alimentar podem causar danos, como mal de Minamata, doença de Wilson, câncer, entre outros. O nível de toxicidade dos MPT está diretamente relacionado à dose resposta. Por exemplo, em pequenas quantidades o Pb causa o saturnismo, mas por outro lado os efeitos tóxicos do Fe só são sentidos em altas doses (LAUERMANN, 2007).

A questão em torno dos MPT é que esses contaminantes por serem os próprios elementos químicos não são degradados. Sendo que, a remoção/imobilização desses metais no ambiente contaminado requer o uso de processos específicos, muitas vezes dispendiosos (CHENG *et al.*, 2002). Infelizmente, esses metais são inseridos indiscriminadamente no ambiente por diversos processos industriais. O problema é mais grave nos países emergentes cuja necessidade de crescimento é acompanhada pela falta de políticas públicas direcionadas à sustentabilidade ambiental. Com a crescente industrialização, vários MPT são despejados indiscriminadamente no ambiente.

Nesse sentido, técnicas de remediação de ambientes contaminados tornaram-se objeto de vários estudos (BLANCO *et al.*, 2012), dentre as quais duas merecem destaques; *wetlands* construídas (CW) e reatores eletroquímicos (RE).

Em relação ao uso de CW a retirada/imobilização de MPT do ambiente é

realizada com custos relativamente reduzidos (WALKER e HURL, 2002). As CW simulam as condições naturais com uso de plantas aquáticas completamente emersas ou não, com as seguintes vantagens: flexibilidade da escolha do local de implantação, condições de otimização de remediação do ambiente contaminado, controle das variáveis hidráulicas e manejo da vegetação escolhida (SOLANO *et al.*, 2004).

Já a tecnologia eletroquímica de tratamento de efluentes e resíduos industriais oferece um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, promovendo a remoção e/ou destruição de poluentes, direta ou indireta, em células ou reatores, sem a adição de produtos químicos (ALMAZÁN-RUIZ *et al.*, 2012). Um método eletroquímico muito utilizado para remover MPT em efluente é a eletrodeposição. Esse método consegue remover altos níveis de MPT, além de apresentar fácil controle técnico, ser ambientalmente compatível; no entanto o seu custo é alto (COSTA, 2010).

Geralmente, as duas técnicas são usadas separadamente e no caso do método de eletrodeposição o custo pode aumentar enormemente com a quantidade de MPT contidos nos efluentes. Por outro lado, as CW demandam muito tempo para remediar efluentes contaminados. Existem controvérsias na literatura sobre a relação eficiência e tempo para remediar ambientes contaminados por MPT. Sob esses dois aspectos, a sinergia das duas técnicas de remediação pode levar a um aumento de eficiência com redução do tempo e custo. Sendo assim, um sistema acoplado foi desenvolvido neste trabalho usando uma CW de *Alocasia Macrorrhiza*, uma planta fitoremediadora de MPT e um RE composto por eletrodos metálicos de ferro/alumínio.

2 OBJETIVOS

Geral

Desenvolver um sistema baseado no acoplamento de CW e RE em escala piloto para remover MPT.

Específicos

- Analisar o processo de remoção dos MPT em uma CW usando a planta *Alocasia Macrorrhiza*;
- Estudar as melhores condições operacionais do RE para remover os MPT, variando os seguintes parâmetros: corrente, tensão, distância dos eletrodos e tempo de eletrólise;
- Estabelecer a eficiência do conjunto RE/CW na retirada de Cu, Zn, Pb e Cr, oriundos de amostras naturais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na presente seção são apresentados os conceitos e aplicações de dois sistemas utilizados no tratamento de efluentes contaminados por MPT. O primeiro é o sistema CW, que lança mão do uso de vegetais e substratos para degradação de orgânicos e remoção/imobilização de MPT. O segundo é o RE que usa a corrente elétrica como reagente para remoção desses íons em solução.

Wetlands Construídas

As CW são sistemas baseados nos processos encontrados nos ecossistemas naturais, apresentando como principais componentes o meio suporte (areia, brita ou outro material), espécies vegetais e microrganismos associados (NETO, 2008).

Esses sistemas têm como objetivo simular as condições de tratamento encontradas nas *wetlands* naturais (KADLEC e WALLACE, 2009). A Tabela 1 mostra algumas vantagens e desvantagens do uso de CW na remediação de águas contaminadas.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens das CW

Vantagens	Desvantagens
Baixo custo de construção	Alta demanda de área
Facilidade de operação e manutenção	Necessidade de substrato, como brita e areia
Remoção satisfatória da matéria orgânica, sólidos suspensos, nitrogênio e fósforo	Susceptibilidade de entupimento dos espaços vazios do substrato e salinização do solo
Redução considerável de patógenos	Necessidade de manejo

Fonte: Adaptado de Chernicharo (2001)

Em geral, as CW apresentam um custo relativamente baixo de implantação e pouca demanda técnica para sua operação. Essa característica torna as CW um sistema bastante adequado às condições da maioria dos municípios brasileiros (BEGOSSO, 2009). As CW podem ser usadas em passagem única ou acopladas a outros sistemas de tratamento, eficientes no tratamento secundário de águas residuais (ROSTON e COLLAÇO, 2003; VALENTIM, 2003).

As CW se classificam de acordo com seu fluxo hidráulico, subdivididas em dois tipos principais: Fluxo superficial e fluxo subsuperficial: horizontal e vertical. Assim como o tipo de planta adequada para o clima onde irá ser instalado o sistema: Flutuantes, Submersas e Emergentes (USEPA, 2000).

As *wetlands* subsuperficiais de fluxo horizontal possuem algumas vantagens sobre as *wetlands* de fluxo subsuperficial vertical, como, taxas mais elevadas de remoção por unidade de área. Assim dependendo do substrato utilizado pode haver o aumento da área superficial para o crescimento de biofilme bacteriano, resultando em um aumento na eficiência de tratamento e reduzindo o tamanho do sistema (USEPA, 2000). Outro fato importante é que a superfície da água é mantida abaixo da superfície do meio, causando menos odores, ausência de mosquitos e vetores e reduzindo o risco de exposição humana ou animais ao contato direto com a água em tratamento (USDA, 1995).

Nas *wetlands* subsuperficiais horizontais, mostrada na Figura 1, o efluente é adicionado no sistema e percola através dos poros do material filtrante, em um caminho mais ou menos horizontal até alcançar a zona de saída. Durante o percurso, o efluente entra em contato com zonas aeróbicas, anóxicas e anaeróbicas. (OLIVEIRA e VIDAL, 2008).

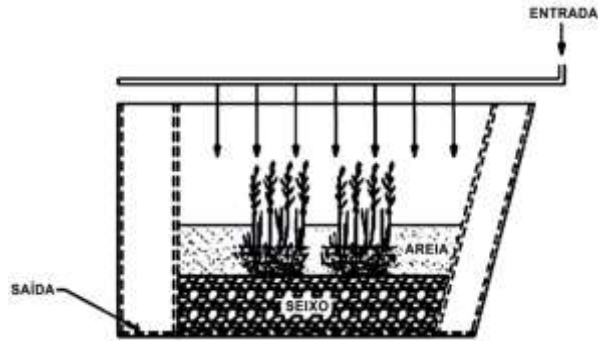


Figura 1 - Esquema de wetland de fluxo subsuperficial horizontal adaptado de BULC e OJSTRSEK, 2008.

Durante a passagem do efluente pela rizosfera ocorre a absorção dos MPT pela espécie vegetal, além da degradação de várias classes de substâncias pela ação dos microrganismos e por processos físicos e químicos. Existem várias fontes de águas residuais que as CW são capazes de tratar, como, efluentes domésticos, agrícolas e industriais (CHENG et al., 2002; HADAD et al., 2006; LESAGE et al., 2007). Outro fator importante é o pH e o tempo de retenção do efluente que proporciona a deposição dos sedimentos capazes de remover os MPT do meio. Yao e Gao (2007) relatam que quanto maior for a profundidade das CW maior será a quantidade de metais removidos do efluente.

Modernamente, a concepção e construção de CW seguem uma metodologia de sistemas acoplados, que combinam *wetlands* com fluxo horizontal e vertical, em muitos casos, ligadas em série. O arranjo é concebido de acordo com o tipo de poluente a ser tratado (BULC e OJSTRSEK, 2008; DONG, 2012). São aplicáveis a operações em climas tropicais, por apresentar o nível do efluente abaixo do meio filtrante. Todavia, esses sistemas são mais adequados para tratar efluentes com concentrações relativamente baixas de sólidos, além de prevenir a colmatção no substrato (ITRC, 2003).

Processo de Remoção/Imobilização de MPT nas CW

As CW são sistemas onde ocorrem processos químicos, físicos e biológicos capazes de reciclar o efluente contaminado por MPT. Tais processos ocorrem de forma concomitante nos três compartimentos das CW: solo, efluente e planta, sendo que a maior parte dos poluentes fica aderida ao solo e na planta. A Tabela 2 apresenta os processos que ocorrem nas CW e os mecanismos de remoção (YANG *et al.*, 2005).

Tabela 2 - Mecanismos de remoção/imobilização dos MPT por CW

Mecanismo	Descrição
Físico (sedimentação)	Sedimentação gravitacional de sólidos e alguns contaminantes.
Químico (Adsorção)	Adsorção no meio suporte ou nas superfícies das plantas
Biológico (Interações Microbianas)	Remoção de sólidos coloidais e orgânicos solúveis por bactérias suspensas e remoção por nitrificação/desnitrificação
Biológico (Absorção Vegetal)	Sob condições próprias, quantidades significantes destes contaminantes serão retiradas pelas plantas

Fonte: Adaptado de (USEPA, 2000)

Dentre os processos citados anteriormente a sedimentação das partículas em suspensão no efluente, apresenta o principal processo de remoção dos MPT. Os MPT se combinam com partículas finas em suspensão e precipitam para o sedimento de fundo, finalmente acumulando nas CW (MAYS e EDWARDS, 2001).

Tais processos são influenciados pelo valor de pH do meio, concentração de partículas em suspensão, força iônica e microrganismos. Alguns outros processos como a absorção, precipitação e co-precipitação, ocorrem para que os MPT sejam retirados/imobilizados nas CW. A sedimentação só se torna possível após as

partículas finas agregarem metais em sua estrutura, formando particulados grandes o suficiente para afundar.

A transferência dos metais na água para as partículas em suspensão e sedimentos ocorre principalmente pelo processo de sorção, esse processo incluem dois mecanismos básicos: adsorção e precipitação (SHEORAN e SHEORAN, 2006). A capacidade de retenção de MPT está relacionada à escolha do tipo de substrato da CW, pois se referem à capacidade de troca de cátions no sistema (LOCKE et al., 1997).

Estudos com CW detalham que é possível re-suspender os MPT nas águas de tratamento, por perturbação do vento, animais e seres humanos. Tal processo deve ser evitado em CW (SHUTES, 2001).

Yao e Gao, 2007 afirmam que em torno de 50% dos MPT são removidos por particulados e sedimentos nas CW. E os MPT apresentam uma competição pelos particulados orgânicos, entre o Fe, Cu, Zn e Mn, por exemplo, o Fe e Cu são mais fortemente adsorvidos que o Zn e Mn (TAM e WONG, 1996). Outro MPT que perde muito sua capacidade de adsorção com a presença de outros elementos é o Pb.

A precipitação dos MPT ocorre predominantemente por compostos derivados de enxofre e carbonato. De modo geral, verifica-se que a mudança de potencial oxirredução nos sedimentos também é controla a mobilidade dos MPT nas CW. Dependendo da localização das espécies dentro das CW, os metais podem se apresentar em diferentes formas ligadas ao enxofre e carbonatos. Os carbonatos são menos estáveis que os sulfetos, podendo ser transformados em formas mais estáveis, a maior parte dos íons podem se combinar com CO_3^{2-} e S^{2-} para formar carbonatos ligeiramente solúveis e sulfetos.

Em relação à remoção/imobilização dos MPT pelas plantas, verifica-se que nos rizomas dos vegetais são encontrados microrganismos que estão associados de forma mutualística, que estão envolvidos da absorção e tolerância dos MPT pelas plantas (GAUR e ADHOLEYA, 2004; KHADE e ADHOLEYA, 2009). A disponibilidade e mobilidade dos MPT na rizosfera também são influenciadas pelos microrganismos.

O estado de oxidação dos MPT também determina a sua solubilidade e disponibilidade relativa no processo de absorção pelos sistemas vegetais. As formas oxidadas da maioria dos contaminantes são menos solúveis e, conseqüentemente, menos disponível para serem absorvidas pelas plantas, sendo o Cr uma exceção.

Após serem absorvidos pelas plantas, os MPT são acumulados por ligações com ácidos orgânicos, peptídeos e proteínas. Uma vez no interior da planta, a mobilidade dos MPT para as partes superiores do vegetal ocorre através do xilema. A toxicidade dos MPT causa em alguns vegetais, reações catalisadas que alteram a oxidação dos íons, permitindo sua acumulação na forma não tóxica (LYTLE et al, 1998). Essas reações estão localizadas nos vacúolos realizadas por complexos de ácido orgânico ou pela histidina (RASCIO e NAVARI, 2011).

O vacúolo é geralmente considerado o principal local de armazenamento dos MPT em células vegetais. Compartimentalização de MPT no vacúolo é uma parte importante do mecanismo de tolerância de plantas hiperacumuladoras (KRAMER et al, 2000).

De forma geral, não há um panorama completo dos diferentes agentes quelantes envolvidos em diferentes fases do transporte interno dos MPT nas plantas e armazenamento em acumuladores biológicos (CHANEY et al, 2005). Em relação a isso, é necessário fazer uma escolha criteriosa da espécie vegetal que será aplicada

na CW. Para isso, é necessário verificar se a espécie escolhida deve apresentar potencial fitorremediador capaz de suportar aqueles poluentes que serão tratados.

Espécie Vegetal

O tratamento de águas por meio de CW tem também como característica importante o uso de plantas para absorver poluentes, atuar nos processos físicos, químicos e microbiológicos e remoção de nutrientes para seu próprio crescimento.

As plantas utilizadas para fitoextração devem possuir algumas características: crescimento rápido, alta densidade de biomassa, sistema radicular extenso, resistência aos contaminantes e, principalmente, ser endêmica da região de uso (JABEEN et al, 2009). A taxa de fitoextração é diretamente proporcional à taxa de crescimento da planta e da quantidade total de metais fitoextraído, que está correlacionada com a biomassa da planta (SHAH e NONGKYNRIH, 2007).

Entretanto, a espécie *Alocasia macrorrhiza* tem demonstrado ser uma espécie promissora para ser usada em CW (Figura 2). Essa espécie faz parte dos ecossistemas de várzeas da Amazônia, pertencente à família *Araceae*, formando grandes populações às margens de rios e igarapés (MACEDO et al., 2005).



Figura 2 - Representante da espécie *Alocasia macrorrhiza*, conhecida como "Orelha de elefante". Fonte: <http://aroidiaresearch.org/index.htm>

A classificação taxonômica da *Alocasia macrorrhiza* é a seguinte:

Reino: Plantae
Divisão: Magnoliophyta
Classe: Liliopsida
Ordem: Alismatales
Família: Araceae
Gênero: *Alocasia*
Espécie: *Alocasia macrorrhiza*

Pode ser encontrada em regiões tropicais e subtropicais de diferentes solos; incluindo aqueles ligeiramente ácidos, secos, pesados e molhados (ou barrentos), e ao lado de cursos de água. A *Alocasia macrorrhiza* chega a um maior desenvolvimento em áreas de baixa altitude; apresenta tolerância à sombra e por vezes pode estar associada a outros gêneros da mesma família; sistema radicular extenso quando fixada e multiplica-se por brotações laterais do rizoma (GÓMEZ, 2001).

WU *et al* (2002) mostraram a *Alocasia macrorrhiza* é capaz de acumular Zn em suas raízes contribuindo para o tratamento de MPT em lamas provenientes do esgoto municipal. Outro fato importante foi o crescimento de tubérculos com concentrações altas de metais e que eventualmente podem ser colhidas, além de crescer em climas frios e os lodos tratados podem ser reciclados em até cinco meses.

A espécie também foi utilizada para tratamento de lixiviados contendo compostos clorados, nitrogenados e MPT em reatores por evapotranspiração. A espécie apresentou crescimento limitado, diferente de suas folhas, o que demonstra sua tolerância ao tratamento de efluentes com derivados de amônio e MPT (KAMMEV e VAN DER LELIE, 2000).

Lin et al, 2009 determinou as respostas fisiológicas ao estresse por Pb^{2+} e Cd^{2+} para a mesma espécie, indicando um excesso de Pb^{2+} e Cd^{2+} nas folhas, em alguns casos induzindo a danos e morte das células, sendo que o a toxicidade apresentada pelo Pb^{2+} foi menor que do Cd^{2+} , ratificando a tolerância da espécie frente aos MPT.

Processo Eletroquímico

Vários métodos para remover e imobilizar MPT são extensivamente propostos para o tratamento de efluentes domésticos e industriais (BARAKAT, 2011). Os principais processos eletroquímicos para a recuperação de metais a partir de efluentes contaminados são: eletroflotação (TOREM et al., 2005), eletrodiálise (MOHAMMADI *et al.*, 2005), trocadores iônicos (MOHANA e PITTMAN, 2006), eletrocoagulação (GE et al., 2004), eletrodeposição (ROSSO, 2007).

Dentre esses processos, destaca-se a eletrodeposição, que é uma técnica que cada vez mais ganha destaque na prevenção da poluição ambiental, mas também na descontaminação de efluentes contaminados por apresentar o uso eficiente da energia elétrica (AMINIAN *et al.*, 2000; BAKHTIARI *et al.*, 2008). Em relação a esse método, pode-se citar alguns fatores que apoiam seu uso, como mostrado na Tabela 3.

Geralmente, a eletrodeposição é aplicada para a recuperação de metais e tratamento de efluentes contaminados em reatores eletroquímicos. Possíveis reações laterais catódicas (evolução de H_2) e anódicas (evolução de O_2) podem afetar a eficiência de corrente, mas não a pureza do depósito. Tais processos são efetuados em condições galvanostáticas ou potenciostáticas, usando eletrodos bi ou tridimensionais (DOULAKAS *et al.*, 2000).

Tabela 3 - Características da técnica de eletrodeposição.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Obtenção de um produto na sua forma metálica, o qual pode ser reutilizado ou reciclado.	A diminuição da concentração em função do tempo leva o sistema a apresentar baixa eficiência de corrente.
Não é necessária a adição de reagentes extras e a água ou solução tratada pode frequentemente ser reciclada.	A necessidade de um eletrólito suporte que deve ser adicionado quando a concentração do íon é muito baixa.
Produção de resíduos sólidos (lodo) é minimizada.	A interferência da reação de evolução de hidrogênio e/ou oxigênio tem que ser prevenida ou minimizada.
A necessidade de altas vazões que favorecem o aumento da corrente limite, mas também reduzem o tempo de residência, proporcionando pequenas taxas de remoção.	
Custos operacionais competitivos e uso simples e compacto.	

Fonte: SCHULTZ *ET AL.* (2004)

A técnica apresenta a possibilidade de operar as reações à temperatura e pressão ambiente. No entanto, a morfologia dos depósitos é governada por vários fatores experimentais, tais como, o potencial de deposição, concentração de íons metálicos, bem como natureza do substrato (GHODBANE, 2007).

Trabalhos publicados na literatura relatam a aplicação da eletrodeposição, com uso de eletrodos planos de titânio e aço inoxidável como materiais para construção de reatores (BASHA et al, 2008). Solisio et al (1999) estudaram a influência da taxa de fluxo, a concentração inicial do metal e a eficiência de remoção do mesmo, utilizando um reator monopolar para deposição catódica de Cu^{2+} , a partir de efluentes industriais. Panizza *et al* (2000) também estudaram a remoção de Cu^{2+} a partir de águas residuais industriais, por elétrodos metálicos em reatores eletroquímicos de passagem única.

Reator Eletroquímico

Reatores eletroquímicos são equivalentes tecnológicos das células eletroquímicas (Figura 3); ou seja, um aparelho que utiliza a energia elétrica para promover reações químicas na superfície dos eletrodos metálicos (ligas) ou a base de carbonáceos. Possuem diferença considerável em relação ao seu análogo, principalmente em termos de área específica para eletrólise e taxa de conversão (BIANCHI, 2002). Eles são usados em uma grande número de operações, desde determinações analíticas até processo de tratamento ambiental (BRASILEIRO, 2006). Também podem apresentar uma divisão por membranas a fim de garantir a separação dos reagentes e produtos obtidos na reação (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2006).

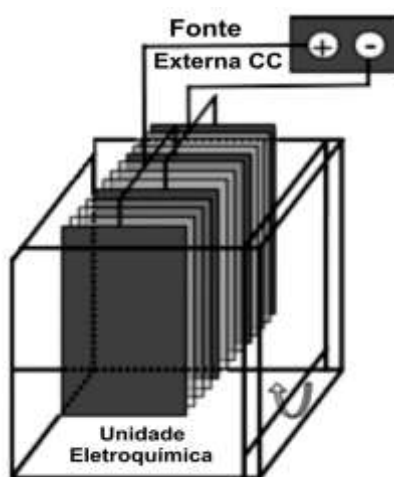


Figura 3 - Reator eletroquímico e seus componentes, adaptado de MAHVI et al., 2011.

Segundo JAMBO, 2005 *apud* PLETCHER e WALSH, 1987 os RE podem ser classificados segundo os seus análogos utilizados para processos químicos, sendo dividido em três tipos: descontínuos, contínuos e tubulares (Figura 4). Os reatores descontínuos apresentam a necessidade de ajuste frequente nas condições

operacionais para maximizar a eficiência de corrente, sua manutenção é trabalhosa e seu uso é indicado para experimentos de bancada, devido à natureza intermitente de sua operação e o tempo perdido de carga e descarga do efluente (COSTA, 2010)

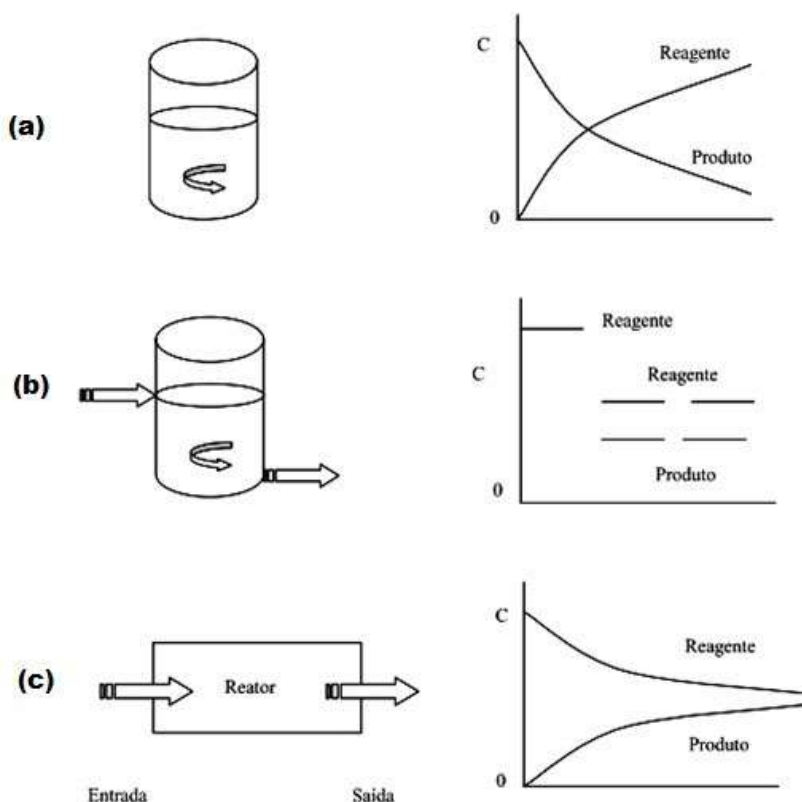


Figura 4 - Esquema dos tipos de reatores mais comuns: (a) descontínuo, (b) contínuo, (c) tubular, e taxas de reduções dos reagentes e produtos obtidos (JAMBO, 2005).

Os reatores do tipo contínuo, geralmente são construídos por tanques, ligados ou não, em sequência para obtenção de melhores porcentagens de remoção de poluentes. São equipamentos com agitação mecânica e possuem mais acessórios que os reatores descontínuos, ainda sim, o custo-benefício é satisfatório. É utilizado em processos industriais por apresentar velocidade de reação e produção bastante elevadas (KAMINARI, 2006). Para os reatores tubulares não há acúmulo de material

e o efluente apresenta a mesma velocidade na entrada e saída do reator, sua produção é contínua e em alta velocidade (KAMINARI, 2002).

3.3.1 Tipos de Conexões, Regime Elétrico e Materiais Usados em Eletrodos

Assim como o próprio tipo de reator pode influenciar nos resultados obtidos em um tratamento eletroquímico, a disposição dos eletrodos no reator governará a velocidade e o gasto energético desenvolvido no processo que se quer utilizar.

Em vista disso, os eletrodos podem ser arranjados em dois tipos de configurações. No primeiro (Figura 5a), os eletrodos são conectados em paralelo; por isso, a corrente desenvolvida no sistema é dividida entre os eletrodos, ocasionando menor consumo de energia no processo.

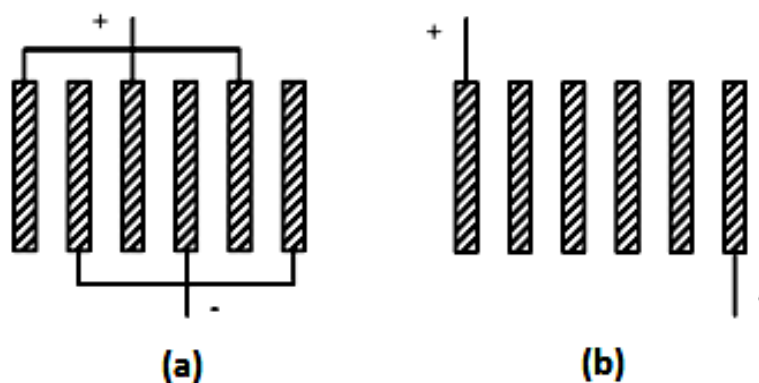


Figura 5 - Classificação dos eletrodos segundo a configuração elétrica: (a) monopolar; (b) bipolar (CHEN, 2004).

Já na configuração bipolar (Figura 5b) os eletrodos são conectados em série, necessitando a aplicação de uma maior diferença de potencial para desenvolver uma dada corrente no sistema, por isso essa configuração confere um maior gasto energético por litro de efluente tratado (MOLLAH, 2001).

Embora o uso desse arranjo em alguns tipos de reatores seja disseminado, sua maior aplicação está em reatores de bancada (descontínuos) utilizados em menor escala, buscando dados que melhorem o desempenho de reatores já em uso. Contudo, não é apenas a disposição dos eletrodos em um reator que definirá a sua eficiência e gasto energético, o regime elétrico é outro fator que merece destaque para aplicação da eletrodeposição no tratamento de efluentes.

Costa (2010) relata a operação de dois processos distintos utilizados em reatores eletroquímicos. O primeiro galvanostático, operado a corrente fixa, apresenta valores maiores de eficiência de corrente instantânea, buscando a especificidade da redução de determinado íon em solução, entretanto, seu tempo de processamento é mais longo do que o regime potencioestático.

Já o segundo, potencioestático, é aplicado a potencial constante, apresentando um processo mais rápido, contudo próximo ao fim da eletrólise é necessário ajuste da corrente que decresce juntamente com a concentração do eletrólito adsorvido (GIANNOPOULOU e PANIAS, 2007).

Por isso a literatura mostra que o regime galvanostático encontra maior aplicação em testes de bancada para análise das variáveis que compõem o reator, a fim de melhorar a eficiência do mesmo. Já quando o reator passa da fase de testes e caminha para o uso em escala industrial, em grande parte das aplicações é utilizado o regime potencioestático (KAMINARI *et al*, 2007).

Outro fator que se mostra importante na construção de RE é o material do eletrodo, para isso CHEN e LIM (2005) apresentam algumas características para que eletrodos sejam utilizados em reatores para processos de eletrodeposição, a saber: os eletrodos precisam ser bons eletrocatalisadores, insolúveis em relação ao efluente a ser tratado e apresentar boa condutividade elétrica.

Devido a sua elevada área superficial alguns materiais são utilizados para construção de eletrodos em reatores eletroquímicos, por exemplo, algumas formas de grafite. Outros materiais também encontram seu uso bastante difundido por seu valor de mercado e disponibilidade, como, os metais de forma geral Fe, Al, Cu e ligas metálicas (CHOU e HUANG, 2009), que em alguns casos também podem receber tratamentos superficiais como Ti/RuO₂, Pt/Ti e Ir/Ti (SANTOS, 2006).

Os primeiros por serem eletrodos porosos tem obtido êxito na remoção de íons metálicos como Cr, Pb, Hg e Cu com concentrações abaixo de 0,1 ppm (PANIZZA *et al.*, 2000; PANIZZA e CERISOLA, 2005).

Materiais como a Pt, Fe, Al, Grafite e metais com revestimentos de óxidos de Ti e Ir são empregados como anodos em reatores. Para o uso como cátodos, a literatura mostra maiores aplicações para o Al, Aço, Grafite, Cu e Pt apresentando percentagens elevadas de remoção de metais em efluentes. As percentagens de remoção de metais em efluentes por eletrodeposição alcançam valores acima de 90% para alguns elementos. O Cu é um dos elementos com maior aplicação por eletrodeposição para o tratamento de efluentes, seguido por Zn, Cr, Pb e Cd.

Outros elementos apresentam remoções de efluentes com taxas a partir de 30%, por exemplo, o Ni. Já outros apresentam remoções superiores, como o As com 95%, In com 96,7%, Ag com 99% e Bi com valores acima de 50 % (KAMINARI *et al.*, 2007; KOBAYA *et al.*, 2011; CHOU e HUANG, 2009; SU *et al.*, 2009; GIANNOPOULOU E PANIAS, 2007). A literatura não possui relatos sobre estudos para remoção de Mn em efluentes, por reatores contínuos que utilizem placas metálicas como eletrodos e a eletrodeposição como técnica principal.

Apesar da remoção desses íons em corpos aquáticos apresentarem níveis satisfatórios pelo uso de reatores eletroquímicos, muitos estudos apresentam a

aplicação de técnicas acopladas com a proposta de aumentar a capacidade do processo, por reduzir gastos com desenvolvimento, implantação e manutenção dos sistemas utilizados (ALATON *et al*, 2004; KOTSOU *et al*, 2004).

Os estudos que apresentam a aplicação de processos eletroquímicos acoplados a outros sistemas de tratamentos, geralmente são utilizados para degradação de moléculas orgânicas, com os estudados por YAHIAOUI *et al*, 2011 e NEELAVANNAN *et al*, 2007. A Tabela 4 apresenta alguns exemplos de reatores eletroquímicos específicos para a remoção de metais.

Tabela 4 - Reatores eletroquímicos e suas configurações para remoção de metais

Tipo de reator	Regime Elétrico	Material do eletrodo	Metais Removidos	Referências
Reator descontínuo	Corrente pulsada	Grafite (anodo)	Ag ⁺ (99%)*	SU <i>et al</i> , 2009
		Aço (catodo) Pt (eletrodo de trabalho e contra eletrodo) SCE (eletrodo de referência)	Cu (>50%)	PORTELA <i>et al</i> , 2001
	Potenciostático	Grafite (catodo) Platina (anodo) Pt(anodo)	Cu, Pb, Zn (99%)	DOULAKAS <i>et al</i> , 2000
		Cu (catodo) Aço (catodo) Ti/RuO ₂ (anodo)	Cu, Bi, As (>50%) Cu, Ni, Cr (99%)	GIANNOPOULOU e PANIAS, 2007 HUNSOM <i>et al</i> , 2005
	Galvanostático	Aço (catodo) TiO ₂ /IrO ₂ (anodo)	As (99,5%) Cu (96%) Cd (48,3%) Zn (76,3%)	BASHA <i>et al</i> , 2008
		Fe (anodo) Al (catodo)	In (96,7%)	CHOU e HUANG, 2009
		Al (catodo e anodo)	As (95,7%)	KOBYA <i>et al</i> , 2011
			Zn, Cu, Ni (>50%)	HEIDMAN e CALMARO, 2008
			Cu, Zn, Cr (>50%)	ADHOUM <i>et al</i> , 2004
		Cu, Zn, Cr (>50%)	ZHANG e HUA, 2009	
Aço (catodo) TiO ₂ (anodo)	Cu (69,04%) Zn (35,84%) Pb (75,8%)	RAMALHO, 2008		
Reator cilíndrico	Aço (catodo)	Cu (89,9%) Ni (30,3%)	KAMINARI <i>et al</i> , 2007	
Reator contínuo	Ti/RuO ₂ TiO ₂ (anodo) Aço 316 e grafite (catodo)	Cd, Pb (97%)	SANTOS, 2006	

*Os valores em parênteses representam as taxas de remoções dos metais em cada estudo

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para melhor entendimento do procedimento experimental cada item foi dividido em: i) construção e otimização do RE, ii) construção do sistema CW/RE e iii) obtenção da eficiência do reator.

Construção e Otimização do RE

Teste de Resistência Elétrica das Placas

Os materiais eletródicos escolhidos para estudo foram Grafite, Ferro 10-20, Alumínio e Cobre. Os eletrodos continham dimensões: 500 mm x 50 mm x 6,5 mm, cortados em retifica DREMEL MULTIFUNCIONAL 3000. Sendo as superfícies lixadas com lixas 600, lavadas com detergente, e enxaguadas em água destilada e secas com papel toalha. A partir daí, os eletrodos foram interligados por um fio com conector do tipo “jacaré”.

Para os testes de resistência elétrica dos eletrodos recém-preparados, foram testadas 12 combinações envolvendo os três materiais escolhidos para este estudo. Para encontrar a resistência oferecida por todas as combinações de metais, foram utilizados um Osciloscópio digital de fósforo modelo DPO3034 e um gerador de função C010539, 300mhz, conjunto com uma resistência conhecida de 1 Ω (Figura 6). O eletrólito suporte usado para o teste foi uma solução de KCl 1 mol L⁻¹, sendo a condutividade em meio aquoso ajustada no osciloscópio em 3,00 Vpp em Corrente Alternada (CA) e a frequência de 1,000,000 KHz. Com os resultados obtidos foi gerada uma curva de Tensão *versus* Corrente, cujo coeficiente angular foi usado para calcular a resistividade do par de eletrodos de acordo com a Lei de Ohm.

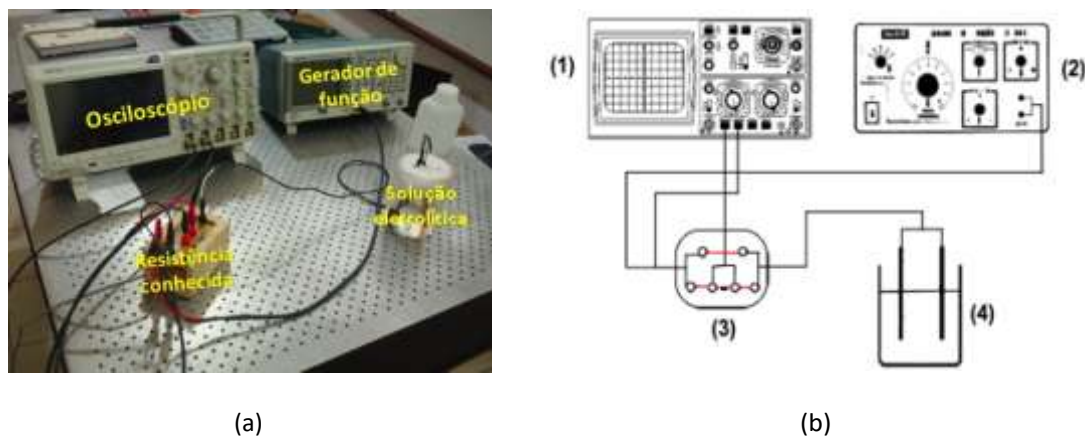


Figura 6 - (a) Equipamento utilizado para o teste (b) Esquema do equipamento.

Testes Preliminares do Reator de Bancada

Inicialmente as seguintes variáveis: 1 V de tensão, 1 A de corrente, tempo de 30 minutos e distância dos eletrodos de 1 cm foram usadas para os testes preliminares na temperatura ambiente. A fim de se obter resultados mais rápidos e econômicos, bem como mostrar relações de áreas de eletrodos, a condutividade da solução testada, foi usada como principal parâmetro de eficiência do par de eletrodos. A Tabela 5 apresenta as áreas utilizadas para os testes preliminares.

Tabela 5 - Dimensões das placas de Fe e Al em cm^2 .

Catodo	Anodo	Relação de área	Nomenclatura
64,62	64,62	1:1	A
129,25	64,62	2:1	B
161,56	32,31	5:1	C

Área = $2(H.L) + 2(H.E) + (L.E)$

Testes no Reator de Bancada Utilizando Planejamento Fatorial Completo 2⁴.

Foram conduzidos testes de deposição no reator, embasados em um planejamento estatístico fatorial, para avaliar os parâmetros: tensão, correntes aplicadas, distância dos eletrodos, tempo de eletrólise. Para tal foi usada uma fonte de alimentação digital modelo DC Power Suply FA - 3005, com capacidade para fornecer 30 V de tensão e 5 A de corrente, e um multímetro Nippon América modelo ST-5505 para monitorar a corrente do sistema.

Os experimentos com o reator de bancada foram conduzidos por um agitador magnético que mantém o conteúdo interno (reagente + eletrólito) em constante agitação. Os eletrodos foram dispostos em paralelo e interligados por fios elétricos com cabeças do tipo “jacaré”, e o regime de operação utilizado foi o potenciostático. (Figura 7).

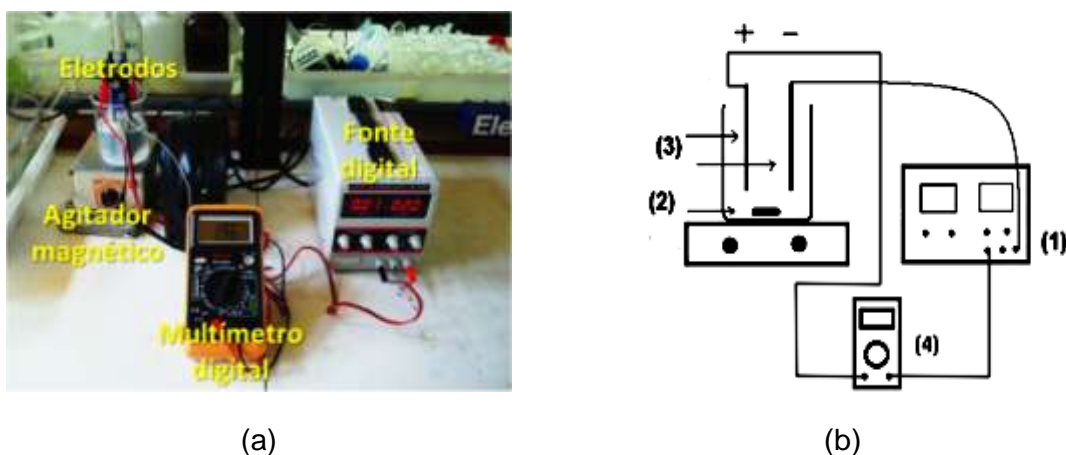


Figura 7 - (a) Reator de Bancada (b) Esquema do R.E.

A Figura 7a mostra eletrodos de ferro e alumínio mergulhados na solução sintética produzida com os metais (Cu, Zn, Pb e Cr), esta solução estava em movimento constante produzido por um agitador magnético e todo o sistema estava

ligado por uma fonte externa. A corrente que passa pelo sistema foi monitorada por um multímetro. A Figura 7b mostra um esquema do sistema utilizado para deposição dos metais em solução.

Com o objetivo de minimizar o número de experimentos para obtenção dos melhores intervalos de valores para as variáveis referentes ao reator (tensão aplicada, corrente desenvolvida, distância entre os eletrodos, tempo de eletrólise) e obter os melhores resultados, foi utilizado um planejamento estatístico do tipo fatorial completo 2^4 (NETO *et al.*, 2007).

O planejamento estatístico tem como objetivo determinar o quão significativa é a influência de cada fator sobre o resultado e predizer qual seria a combinação ótima de fatores (KAMINARI, 2007; SCHULTZ *et al.*, 2004; TEÓFILO e FERREIRA, 2006). As informações referentes aos fatores (variáveis) e seus códigos de identificação para este experimento, podem ser observados na Tabela 6. Também é possível verificar os níveis superiores e inferiores aplicados nos experimentos.

Tabela 6 - Fatores e níveis escolhidos

FATORES	CÓDIGO	NÍVEL 1 (-)	NÍVEL 2 (+)
Corrente	A	1 a	2 A
Tensão	B	1 V	2 V
Distância dos eletrodos	C	1 CM	2 CM
Tempo de eletrólise	D	90 MIN	150 MIN

Foram calculados os efeitos de cada fator e suas interações (Tabela 7), para verificar quais respondem com maiores porcentagens de informações para a resposta final. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e de modo aleatório. Os cálculos de interações e importância das variáveis com limites de confiança de 95% foram calculados através do programa estatístico “R” versão 2.15.1.

Tabela 7 - Coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2⁴

ENSAIO	1	2	3	4	12	13	14	23	24	34	123	124	134	234	1234
1	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+
2	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-
3	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-
4	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+
5	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-
6	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+
7	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+
8	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-
9	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
10	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+
11	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
12	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-
13	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+
14	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-
15	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Reator Eletroquímico em Escala Piloto

Os materiais e basicamente a estrutura para construção do reator em escala piloto foram os mesmos utilizados no experimento anterior. Sendo que sua construção e redimensionamento tiveram como base os dados obtidos nos experimentos realizados no reator de bancada.

Apesar de a literatura mostrar que a melhores porcentagens de redução de metais em efluentes contaminados se dá pela utilização de reatores de leitos particulados (BIANCHI, 2002; SCHULTZ *et al.*, 2004; KAMINARI, 2007), neste

trabalho optou-se pela escolha de um reator com eletrodos planos, pois são baratos, de fácil construção e manutenção, e ainda apresentam boa reprodutibilidade na remoção de metais em efluentes contaminados.

Para isso é importante considerar a escolha do tipo de reator eletroquímico quanto à taxa de conversão, tipo de conexão elétrica e a grandeza elétrica aplicada ao reator.

Em vista disso, o reator escolhido para uso é foi do tipo contínuo, constituído por uma pá elétrica que mantém o conteúdo interno (reagente + eletrólito) em constante agitação. Para aumentar a condutividade elétrica no sistema, e conseqüentemente, a taxa de conversão dos íons em solução, os eletrodos foram dispostos em paralelo, a conexão elétrica escolhida foi do tipo monopolar, os eletrodos foram interligados por fios elétricos com solda fria, e o regime de operação foi o potencioestático.

Foi usada uma fonte de alimentação digital modelo DC Power Suply FA - 3005, com capacidade para fornecer 30 V de tensão e 5 A de corrente. Com o objetivo de monitorar a variação de corrente por parte do sistema foi utilizado um multímetro Nippon America modelo ST-5505 ligado em série com o anodo e a fonte de alimentação. O reator apresenta uma entrada superior para coleta da água em tratamento e uma saída inferior por uma torneira de 3/8 conectado ao dispositivo no lado externo do tanque.

O reator foi construído em um tanque plástico de (8 L), onde os eletrodos foram fixados por barras roscadas de ferro zincado, também foram usadas porcas metálicas que serviram de suporte e também para o ajuste da distância entre os eletrodos, como pode ser observada na figura 8a. Um esquema geral do reator pode ser visto na Figura 8b.

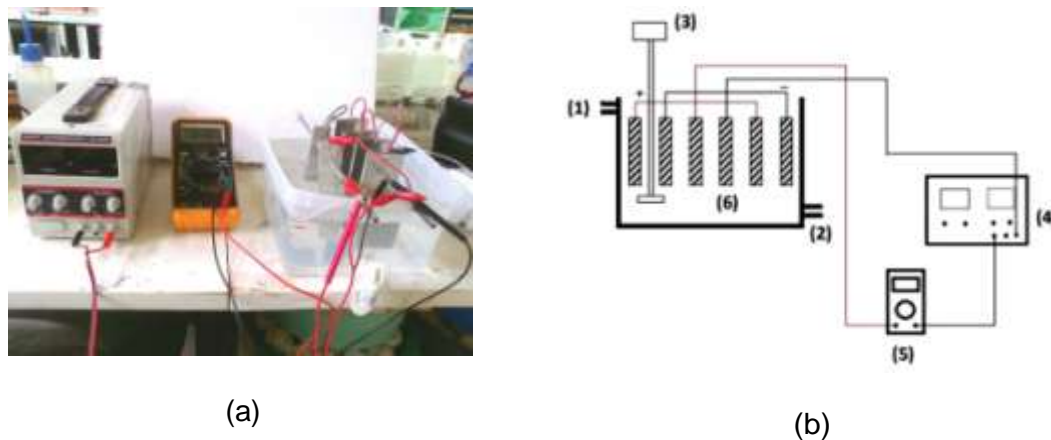


Figura 8 - (a) Reator eletroquímico e seus componentes (b) Esquema do reator eletroquímico: (1) entrada do efluente; (2) saída do efluente; (3) pá elétrica; (4) fonte de corrente contínua; (5) multímetro digital; (6) eletrodos metálicos;

As conexões elétricas entre os eletrodos foram feitas por fios de cobre soldados com solda fria e conectados externamente por um conector do tipo “jacaré” ligada à fonte de corrente contínua.

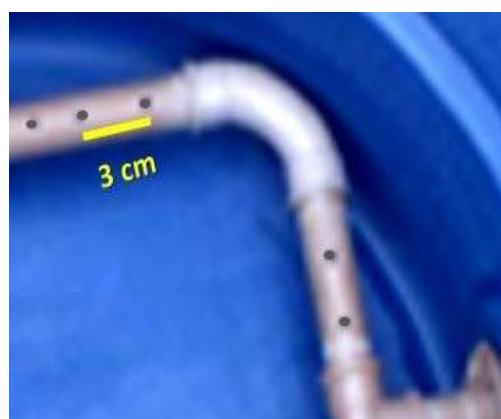
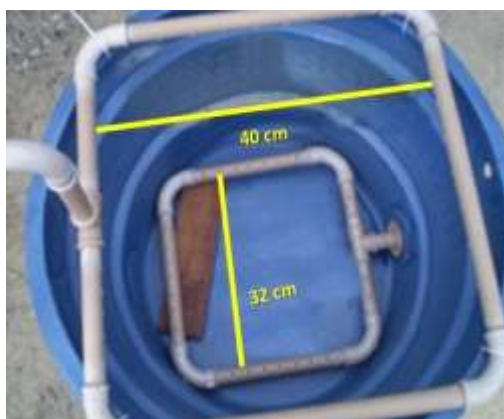
Construção e Preenchimento do Sistema *Wetland*

O sistema *wetland* para o tratamento de água contaminada foi construído em casa de vegetação, localizada no setor sul do *Campus* da Universidade Federal do Amazonas. O processo para construção da CW consistiu em três etapas: preenchimento com seixo, areia branca e, finalmente, plantio da *Alocasia macrorrhiza*. Os materiais de policloreto de vinila (PVC) foram previamente lavados com água corrente, água destilada e uma solução de HNO_3 a 10% sendo o excesso de ácido retirado por lavagem com água destilada.

O preenchimento consistiu de uma camada de 15,00 cm de seixo e outra de 10 cm de areia branca. As mudas de *Alocasia macrorrhiza* foram coletadas em área

preservada do campus da Universidade Federal do Amazonas, sendo suas raízes e folhas lavadas com água corrente e água destilada, e plantada imediatamente na CW. As mudas foram plantadas em intervalos de 10,0 cm, sendo irrigadas com água destilada por 10 dias para adaptação.

A Figura 9 mostra a sequência de montagem da CW e a Figura 10 o acoplamento da CW e RE para avaliação do tratamento de água contaminada por MPT. Outro sistema foi construído também, mas sem a *Alocasia macrorrhiza*.



Dispositivo de entrada e captação de água em tratamento



Preenchimento da CW com camada seixo e areia branca



Coleta, lavagem e plantio do vegetal na CW



CW recebendo irrigações de água destilada



Sistema *wetland* (W1) composto por filtro (T1) e sistema controle TC1 e WC1

Figura 9 - Montagem e preenchimento do sistema CW

A outra parte do sistema é composta por um filtro (TC1) preenchida por seixo e areia e um sistema *wetland* controle (WC1) sem a espécie vegetal. Esse arranjo proposto no sistema serviu para verificar qual a capacidade de remoção/imobilização dos MPT por parte do vegetal utilizado.

O sistema *wetland* montado foi acoplado ao reator eletroquímico piloto construído em etapa anterior e posto a ser testado por águas naturais.



Figura 10 - Esquema do sistema de tratamento de efluente wetland/eletroquímico.

Batelada de Experimentos

A eficiência do sistema foi verificada com amostras de água coletadas no igarapé do 40 (IG40) - Manaus, AM, próximo ao Polo Industrial de Manaus (PIM), reconhecidamente contaminado por MPT. A Figura 11 mostra o local onde foram

coletadas as amostras de água no igarapé do 40 localizado na cidade de Manaus-AM.



Figura 11 - Ponto de coleta do efluente – Igarapé do 40 (GOOGLE MAPS, 2013).

Inicialmente, a *Alocasia macrorrhiza* permaneceu em contato com a água contaminada por 48 h na CW. Após esse período, um litro de água em tratamento foi coletado em intervalos de 24 h por 120 h. Após a permanência na CW a água em tratamento foi submetida ao RE por 1,5 h. Neste ponto, uma amostra de água foi também coletada.

Determinações dos MPT

Para determinar o MPT na água, uma alíquota de 100 mL de água previamente filtrada em membrana de 0,45 µm de poro e 47 mm de diâmetro foi transferida para um béquer de 250 mL e pré-concentrada juntamente com 10 mL de ácido nítrico bidestilado em placa aquecedora a 100 °C, até que o volume atingisse cerca de 10 mL, sendo então transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 25 mL e o volume aferido com água deionizada (SANTANA e BARRONCAS, 2007).

No caso das plantas foi realizada uma secagem em estufa a 60 °C até peso constante. As raízes, caule e folhas foram trituradas e 500 mg da biomassa foram digeridas em bloco digestor juntamente com 15 mL de HNO₃ a 200 °C por duas horas ou até completo clareamento do extrato (MALAVOLTA, 1994).

As concentrações dos MPT (Zn, Pb, Cr e Cu) na água foram determinadas por FAAS em Chama de Ar/Acetileno pelo método direto e em triplicata, utilizando padrão de acordo com o elemento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Escolha do Par de Eletrodos e Sua Razão de Área

A combinação de eletrodos é caracterizada por ter variação de resistividade < 5% em termos de coeficiente de variação, com uma diferença entre mínimo e máximo de 0,052 Ωm (Figura 16). Em princípio os materiais escolhidos para a confecção dos eletrodos não apresentaram diferenças significativas entre eles. Dentre os valores obtidos, verificou-se que o par que proporcionou menor resistividade foi o Al/Fe (anodo/catodo).

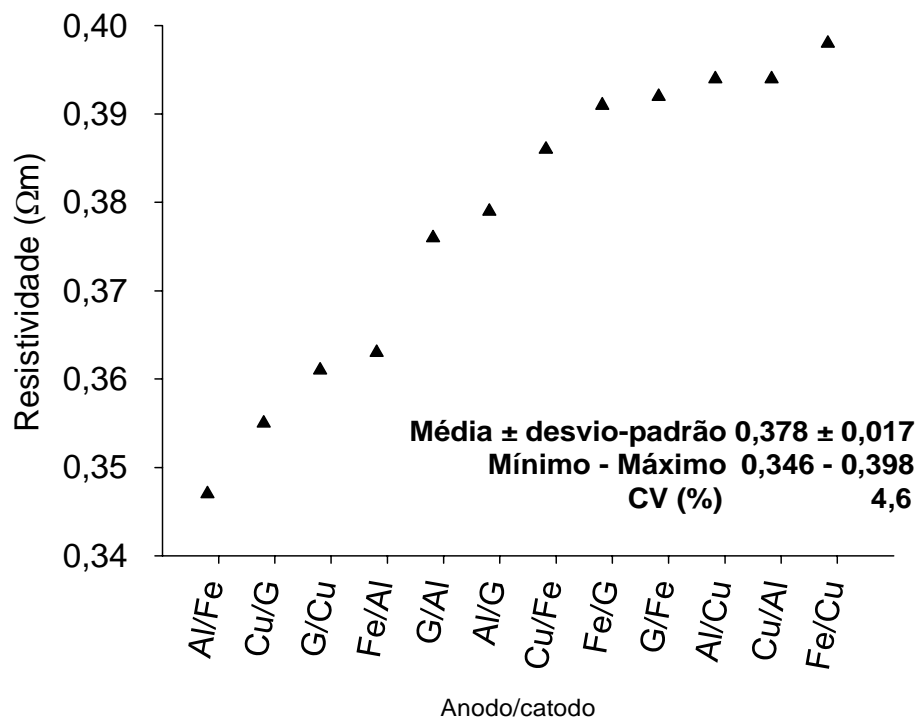


Figura 12 - Resistividade das combinações de eletrodos metálicos com grafite (G).

Verifica-se também uma diferença nos valores de condutividade quando os eletrodos se alternam na função de catodo e anodo. Como constatado, para o par G/Cu que apresenta uma diferença de $0,0064 \Omega\text{m}$, seguido do par Cu/Fe com valor de $0,0118 \Omega\text{m}$ e por último, com um valor mais expressivo o par Al/Fe com $0,0159 \Omega\text{m}$.

A literatura reporta a aplicação de todos os eletrodos usados neste trabalho para construção de reatores eletroquímicos hábeis na purificação de água contaminada por substâncias inorgânicas e orgânicas (FU e WANG, 2011). No caso da eletrodeposição com eletrodos metálicos, vários fatores têm que ser levados em consideração, como por exemplo, a condutividade da solução, o potencial aplicado entre os eletrodos, a corrente obtida, a resistividade do meio.

Como a resistividade do par Fe/Al (Figura 16) é a menor optou-se pelo o uso desses eletrodos. Deve-se salientar que esse par de eletrodos é de uso comum na literatura (EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009).

Neste estudo, para a razão de área de Fe/Al, verifica-se que o maior efeito da percentagem de redução de MPT (eletrodeposição) está no primeiro redimensionamento dos eletrodos; ou seja, quando a relação de áreas passou de 1:1 para 1:2 (Tabela 8). Sendo que as reduções apresentaram a seguinte ordem: Pb (50%) > Cu (30%) > Zn (6%) > Cr (5%). O mesmo fenômeno foi observado em menor extensão para as razões de 1:2→1:5, cuja ordem foi de Pb (3%) > Cu (2%) > Cr = Zn (1%).

Tabela 8 - Percentagem de redução da condutividade e concentração das soluções sintéticas.

Variável	Razão de área	Zn	Cu	Pb	Cr
Condutividade ($\mu\text{S m}^{-1}$)	1:1	22,8	45,2	34,8	9,70
	1:2	28,9	67,2	83,2	12,2
	1:5	29,6	69,7	86,0	11,4
Concentração (mg L^{-1})	1:1	11,0	52,7	6,39	53,8
	1:2	12,9	61,6	7,92	62,0
	1:5	13,4	70,7	8,21	63,9

Embora, neste trabalho tenha sido constatado o efeito da razão de área, os trabalhos reportados na literatura não levam em conta as diferenças entre a dimensão do catodo e do anodo. Somente é levado em conta a natureza e as combinações do par de eletrodos, por exemplo, Fe/Al, Al/Al ou Fe/Fe (AKBAL e CAMCI, 2011). Especificamente para esses pares de eletrodos, são reportados alguns mecanismos de remoção de MPT que envolvem a coagulação eletrolítica, formação de hidróxidos e a redução direta dos íons nos eletrodos (MOLLAH *et al*, 2001). Adicionalmente, a literatura mostra que a diferença de razão de área 1:1→1:2 não afeta a percentagem de remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cr^{6+} , sendo o fator preponderante a corrente e não as dimensões dos eletrodos (ADHOUM, 2004).

Planejamento Estatístico Fatorial

A Tabela 9 mostra os resultados do planejamento fatorial 2^4 realizado para as variáveis: condutividade e concentração dos metais. Nota-se que o menor valor de condutividade no ensaio 8 dentre os 16 realizados. E os seus resultados da análise fatorial ($p = 0,95$) revelam que duas variáveis, corrente e tempo entre os eletrodos, foram as estimativas de maior efeito (Tabela 10).

Tabela 9 - Resultados de um planejamento fatorial 2^4 para estudar a redução eletroquímica de quatro metais em solução, analisando a influência de quatro fatores no rendimento do processo

Ensaio	A	B	C	D	Condutividade final $\mu\text{S cm}^{-1}$	Redução Total %	Cu	Zn	Pb	Cr	Remoção total %
							----- mg L ⁻¹ -----				
1	1	1	1	90	869,14	-68,99	7,75	35,31	4,56	7,54	80,03
2	2	1	1	90	299,46	41,77	13,02	23,84	12,24	2,08	81,48
3	1	2	1	90	680,19	-32,25	7,98	27,68	2,78	8,79	82,90
4	2	2	1	90	849,16	-65,11	17,89	30,46	3,01	1,74	80,78
5	1	1	2	90	776,59	-51,00	5,59	24,42	1,91	5,77	86,35
6	2	1	2	90	313,28	39,08	10,49	22,77	2,00	2,41	86,37
7	1	2	2	90	782,06	-52,06	2,71	25,74	2,27	5,17	87,01
8	2	2	2	90	215,68	58,06	16,31	30,21	10,24	1,50	78,91
9	1	1	1	150	222,63	56,70	3,91	20,71	4,06	1,30	89,15
10	2	1	1	150	252,29	50,94	7,53	19,41	9,73	1,41	86,22
11	1	2	1	150	593,62	-15,42	8,51	24,07	7,68	0,39	85,28
12	2	2	1	150	702,35	-36,56	9,17	22,33	5,35	0,32	86,54
13	1	1	2	150	779,01	-51,47	2,64	24,36	4,19	1,73	88,08
14	2	1	2	150	329,73	35,88	11,26	22,67	13,99	1,63	82,06
15	1	2	2	150	388,05	24,54	3,91	21,39	2,66	0,99	89,52
16	2	2	2	150	826,12	-60,63	10,15	22,34	9,53	0,55	84,59

A = corrente (A), B = Tensão (V), C = distância dos eletrodos (cm) e D = tempo de eletrolise (min.)

No caso dos metais observa-se que a redução ocorreu em ensaios diferentes: Cu ensaio 7, Pb ensaio 5, Zn ensaio 10 e Cr ensaio 16. O resultado referente à quantidade dos quatro metais juntos mostra o ensaio 9 como o mais eficiente na redução, seguida do ensaio 8.

Tabela 10 - Variáveis mais relevantes para um nível de significância de 95% obtida da ANOVA.

	p-valor	Variável
Cu	0,002581	Corrente
	0,048396	Tempo
Zn	0,02544	Tempo
Pb	0,08	Corrente
Cr	0,001361	Corrente
	0,000361	Tempo
	0,001715	Corrente/tempo

A diferença entre os dois ensaios é basicamente o tempo de eletrólise, sugerindo que os dois ensaios apresentam condições proporcionais. Em termos de estimativa de efeitos a análise fatorial mostrou o mesmo resultado da condutividade; ou seja, a corrente e o tempo como variáveis de maior efeito. Esse resultado consubstancia a afirmação da similaridade entre os ensaios 8 e 9 referente a redução dos metais estudados. E dados mostrados na Tabela 11 obtidos da literatura confirma os resultados encontrados neste trabalho.

Tabela 11 - Estudos sobre as condições de eletrólise aplicadas em reatores eletroquímicos

Material	Corrente (A)	Tempo de eletrólise (min.)	Redução (%)	Referências
Al, Fe	0,5	60	Cu, Cr - 99,9 Ni - 98	AKBAL e CAMCI, 2011
Al, Fe	3	140	Cr - 98,8	MOUEDHEN, 2009
Al	1	30	Ni, Cu, Zn - 99,9 Ag - 66 Cr - 70	HEIDMANN e CALMANO, 2008
	2	35	Cu, Mn, Zn - 99	HANAY, 2011
	3	60	Cr - 99	HEIDMANN e CALMANO, 2008
	3	50	Cu, Zn, Cr - 99	ADHOUM, 2004
	1	20	Zn, Cr, Cu, Pb - 99,9 Zn - 61,2	FOGO, 2008
Fe	0,5	60	Zn - 95	CASQUEIRA <i>et al</i> , 2006
	0,3	300	Ni, Cu - 99	KHELIFA <i>et al</i> , 2005

Além disso, as maiores taxas de redução foram obtidas com o uso de correntes elevadas e o processo é mais eficiente dependendo se o metal estiver só ou em mistura. Verifica-se que o uso de correntes elevadas, aumenta o valor de pH para básicos ao término da eletrólise. Esse fenômeno leva à suposição de que os dois processos envolvidos na remoção dos íons em solução sejam a adsorção dos metais estudados na superfície do eletrodo (eletrodeposição) e a precipitação na

forma de hidróxidos. De fato, os valores de pH antes e após a hidrólise aumentaram de 3,90 para 7,50. O aumento de cerca 3,60 unidades no valor de pH no processo de hidrólise causam uma redução na solubilidade dos metais estudados. A Tabela 12 mostra que os metais estudados tiveram uma redução maior que um milhão de vezes, fato considerado relevante para aumentar a qualidade da água contaminada por esses metais.

Tabela 12 - Valores de solubilidade após a eletrólise nos intervalos de pH 3,93 e 7,58

Hidróxidos	Kps	pH	
		3,93	7,58
		Solubilidade	
Pb ²⁺	1,43x10 ⁻²⁰	2,26	1,43x10 ⁻⁷
Zn ²⁺	3,0x10 ⁻¹⁷	4,75x10 ³	3,0x10 ⁻⁴
Cu ²⁺	4,8x10 ⁻²⁰	7,60	4,8x10 ⁻⁷
Cr ³⁺	6,3x10 ⁻³¹	9,98x10 ⁻¹¹	6,3x10 ⁻¹⁸

Sistema Wetland/Eletroquímico

5.3.1 Qualidade da Água no IG40

Os teores de Cu, Pb, Zn e Cr encontrados nas amostra de água do IG40 têm valores bastante variáveis e muito acima dos limites recomendados pela resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, os resultados obtidos enquadram as águas do IG40 como sendo de classe 4, sugerindo uma baixa qualidade do igarapé (Tabela 13).

Tabela 13 - resultados obtidos do conjunto wetland/reator eletroquímico

	Corridas	Cu	Zn	Pb	Cr
ÁGUA IG40	1	0,13	1,83	0,19	0,04
	2	0,19	1,47	0,29	ND
	3	0,27	1,83	0,79	ND
WET	1	0,06	0,38	0,15	ND
	2	0,08	0,29	0,20	ND
	3	0,22	0,30	0,29	ND
PLANTA	1	0,28	2,13	0,23	0,01
	2	0,23	2,35	0,32	0,016
	3	0,22	1,30	0,42	ND
REATOR	1	0,02	ND	0,13	ND
	2	0,03	ND	0,15	ND
	3	0,01	ND	0,14	ND
CONAMA 357/2005	CLASSE 1	0,009	0,18	0,01	0,05
	CLASSE 3	0,013	5	0,033	0,05

Os resultados encontrados estão de acordo com o histórico de contaminação causado pelas indústrias do PIM que despejam continuamente seus efluentes ricos em MPT nas águas do IG40. Historicamente o IG40 é conhecido pelo alto nível de contaminação que é causada pela grande quantidade de lixo doméstico e industrial despejada em sua bacia hidrográfica. Estudos realizados até o momento mostram que o PIM é o principal responsável pela poluição do sistema hídrico por MPT (Tabela 14).

Tabela 14 - Resultados de alguns trabalhos realizados no IG40.

pH	Metais									Referências
	Cu	Zn	Cd	Cr	Ni	Fe	Mn	Pb	Co	
5,5	-	0,19	-	-	-	1,4	0,04	-	-	BRINGEL (1986)
6,0	6,0	-	-	-	-	-	-	-	-	SILVA (1992)
6,1	6,1	-	-	-	-	-	-	-	-	SILVA (1996)
5,8	1,2	19,6	n.d	0,7	-	29,0	3,0	-	-	SAMPAIO (2000)
6,9	0,3	27,6	n.d	0,2	9,4	9,0	2,0	-	-	DIAS(2001)
6,5	0,04	4,85	-	0,57	5,14	20,9	0,35	-	-	GUEDES (2003)
-	-	45,5	-	158,4	266,0	955,7	10,0	-	45,4	PIO (2013)

Todos os valores são as concentrações máximas apresentadas nos trabalhos

Infelizmente, o processo de contaminação das águas dos IG40 são reportadas desde a década de 1980 (BRINGEL, 1986) e mais recentemente Pio (2013) reportou aumentos acima de 100%. Outro fato registrado na liberação é a concentração dos MPT que varia aleatoriamente, isto é explicado pelo processo aleatório de despejo que ocorre na bacia do IG40. De fato os valores encontrados neste trabalho, revelam uma variabilidade nas concentrações dos metais analisados. Este fato sustenta os valores muito diferentes de concentrações a cada experimento realizado. Por causa disso, foi necessário aplicar três carregamentos no sistema *wetland* construído.

Em relação à primeira etapa de tratamento, o sistema *wetland* demonstrou ser efetivo na remoção de Cr (100%). O Pb (79 - 80%) apresentou a segunda maior taxa de remoção individual entre os metais. A taxa de remoção do Zn (21 - 63%) demonstrou ser independente da composição da água do IG40, com remoção quase constante em todo processo. O Cu (18 - 57%) apresentou a menor taxa de redução.

Para esta primeira etapa de tratamento, o Cr apresentou remoção aos níveis da norma de qualidade CONAMA 357/2005. O Cu e Pb apresentaram valores próximos da norma, para o Zn a redução ainda não foi suficiente. Em relação à *wetland* construída, para que o mesmo alcance dos valores aceitáveis pelo CONAMA, duas sugestões podem ser aplicadas: aumentar o número de mudas no processo e/ou aumentar o tempo de residência da água do IG40.

A espécie fitoextratora demonstrou ser independente da composição da água do IG40, pois a redução da concentração dos metais foi baixa, quando a concentração dos metais no efluente original estava alta. Apresentou eficiência de remoção para os seguintes metais Zn > Pb > Cu > Cr. A mesma sequência de redução foi reportado por Pio (2013).

Segundo a literatura a espécie *Alocasia macrorrhiza* não apresenta região específica para acumular MPT, em vez disso após a absorção os metais são distribuídos por toda a planta (LIN et al, 2010; KAMMEV e VAN DER LELIE, 2000). O que neste trabalho justifica o estudo da análise dos metais absorvidos por toda a planta e não as concentrações dos metais em regiões específicas do vegetal.

Verifica-se que a espécie testada neste trabalho apresentou resultados concordantes com a literatura (PIO, 2013; FREITAS, 2009), sendo classificada como uma espécie hiperacumuladora, apresentando tolerância a múltiplos metais (Cu, Zn, Pb e Cr), mostrando-se como uma planta promissora para fitorremediação.

Em relação à segunda etapa de tratamento com o reator eletroquímico, os metais que apresentaram as maiores percentagens de remoção foram: Zn e Cr (~100%) > Cu (95,5%) > Pb (51,7%). O reator foi capaz de reduzir os valores de concentração para os limites aceitáveis do CONAMA, principalmente pela eletrodeposição de Cu e Zn. Para o Pb, entretanto, o reator não foi capaz de reduzir para os valores aceitáveis pelo CONAMA, mais obteve valores \pm constantes em torno de $0,14 \pm 0,01$.

A ineficiência na remediação do Pb está ligada ao tempo de eletrolise, ainda não ideal para reduzir todo o Pb^{2+} presente no efluente. A questão do tempo eletrolise é inconsistente na literatura em relação às concentrações dos MPT no efluente. Por exemplo, para uma redução de aproximadamente 50 mg L^{-1} de Cu, conforme Tabela 10, a literatura mostra tempos diferentes, ou seja, a remediação está diretamente relacionada ao tipo e quantidade de MPT presentes no efluente.

A literatura relata o uso dos sistemas *wetland* construído e reatores eletroquímicos para remoção/imobilização individual de MPT. A principal desvantagem dos sistemas *wetland* é a necessidade de dias ou meses de residência

do efluente nos aparelhos para a remediação da contaminação. Em contrapartida, o uso do reator eletroquímico, apesar de apresentar velocidade nas reações de eletrodeposição e conseqüentemente remediação da contaminação, demanda um alto custo operacional. O uso conjugado *wetland* construído/reator eletroquímico proporcionou redução no tempo de residência do efluente, bem como custo operacional. Ressalta-se que é a primeira vez que é relatado o uso conjugado de *wetland* construído/reator eletroquímico. Além disso, a dimensão da *wetland* construída compensada pela maior eficiência do reator no processo de remediação do efluente foi reduzida.

Como a *wetland* construída inicia o processo de remediação, a quantidade de sólidos no efluente do IG40 é reduzida o que proporciona uma deposição dos sólidos. Esse fenômeno auxilia na redução da concentração de MPT no efluente. Dessa forma, os eletrodos trabalham com uma quantidade menor de MPT o que reduz o custo operacional do reator eletroquímico.

6 CONCLUSÕES

- Os resultados mostraram que o par Al/Fe (anodo/catodo) apresentou o menor valor de resistividade nos testes em solução;
- Os maiores valores de reduções nas concentrações dos metais em solução foram obtidos quando o primeiro redimensionamento dos eletrodos (1:2) foi realizado;
- A análise fatorial revelou que as variáveis diferenciadoras para obtenção de resultados mais eficientes foram tempo e correntes aplicados, apresentando as maiores importâncias para composição da resposta final;
- No sistema CW o Cr demonstrou ser efetivo na sua remoção, Pb foi a segunda maior taxa de remoção. Zn demonstrou ser independente da composição da água do IG40. Cu apresentou a menor taxa de redução;
- Cr apresentou remoção aos níveis da norma de qualidade CONAMA 357/2005. O Cu e Pb apresentaram valores próximos da norma, para o Zn a redução ainda não foi suficiente.
- A espécie fitoextratora demonstrou ser independente da composição da água do IG40. Apresentando a seguinte sequência de remoção dos metais Zn > Pb > Cu > Cr;

- A espécie *Alocasia macrorrhiza* classificada como hiperacumuladora, apresentou tolerância a múltiplos metais (Cu, Zn, Pb e Cr), mostrando-se uma planta promissora para fitorremediação;
- O reator eletroquímico apresentou a seguinte sequência de remoção: Zn e Cr (~100%) > Cu (95,5%) > Pb (51,7%). Reduzindo os valores de concentração para os limites aceitáveis do CONAMA, exceto Pb;
- O uso conjugado *wetland* construído/reator eletroquímico proporcionou redução no tempo de residência do efluente, bem como custo operacional.

7 REFERÊNCIAS

- ADHOUM, N.; MONSER, L.; BELLAKHAL, N.; BELGAIED, J. E. Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v.112, p.207–213, 2004.
- AKBAL, F.; CAMCI, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v.269, p.214-222, 2011.
- ALATON, I. A.; DOGRUEL, S.; BAYKAL, E.; GERONE, G. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. **Journal of Environmental Management**, v.73, p.155–163, 2004.
- ALMAZÁN-RUIZ, F. J.; CABALLERO, F. V.; CRUZ-DÍAZ, M. R.; RIVERO, E. P.; GONZÁLEZ, I. Scale-up of rotating cylinder electrode electrochemical reactor for Cu(II) recovery: Experimental and simulation study in turbulence regimen. **Electrochimica Acta**, v.77, p.262–271, 2012.
- AMINIAN, H.; BAZIN, C.; HODOUIN, D.; JACOB, C. Simulation of a SX-EW pilot plant. **Hydrometallurgy**, v.56, p.13–31, 2000.
- AROIDIA RESEARCH. Retirado de: <<http://aroidiaresearch.org/index.htm/>>. Acesso em: outubro de 2013.
- BAKHTIARI, F.; ZIVDAR, M.; ATASHI, H.; BAGHERI, S. A. S. Bioleaching of copper from smelter dust in a series of airlift bioreactors. **Hydrometallurgy**, v.90, p.40–45, 2008.
- BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v.4, p.361–377, 2011.
- BASHA, C. A.; BHADRINARAYANAB, N. S.; ANANTHARAMANB, N.; BEGUMB, K. M. M. S. Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor. **Journal of Hazardous Materials**. vol.152, p.71–78, 2008.
- BEGOSSO, L. Determinação de parâmetros de projeto e critérios para dimensionamento e configuração de *wetlands* construídas para tratamento de água cinza. 2009. 53f. **Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental)** - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande.
- BIANCHI, J. C. Análise do efeito da área anódica na distribuição de sobrepotenciais em reatores eletroquímicos de leito fluidizado. 2002. 99f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.**
- BLANCO, J.; TORRADES, F.; DE LA VARGA, M.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v.286, p.394–399, 2012.

BRASILEIRO, I. M. N. Tecnologia eletroquímica aplicada na degradação de poluentes da indústria de petróleo. 2006. 214f. **Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande.

BRINGEL, S. R. B. Instituto de Tecnologia do Amazonas. Estudo do nível de poluição nos Igarapés do Quarenta e do Parque Dez de Novembro. Manaus: **Instituto de Tecnologia do Amazonas**, 1986, Relatório de pesquisa.

BULC, T. G.; OJSTRSEK, A. The use of constructed *wetland* for dye-rich textile wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.155, p.76–82, 2008.

CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L.; KOHLER, H. M. The removal of zinc from liquid streams by electroflotation. **Minerals Engineering**, v.19, p.1388-1392, 2006.

CHANEY, R.L.; ANGLE, J.S.; MCINTOSH, M.S.; REEVES, R.D.; LI, Y.M.; BREWER, E.P.; CHEN, K.Y.; ROSEBERG, R.J.; PERNER, H.; SYNKOWSKI, E.C.; BROADHURST, C.L.; WANG, S.; BAKER, A.J.M. Using hyperaccumulator plants to phytoextract soil Ni and Cd. **Z. Naturforsch**, v.60, p190-198, 2005.

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

CHEN, P. J.; LIM, L. L. Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method. **Chemosphere**, v.60, p.1384–92, 2005.

CHENG, S.; GROSSE, W.; KARRENBROCK, F.; THOENNESSEN, M. Efficiency of constructed *wetlands* in decontamination of water polluted by heavy metals. **Ecological Engineering**, v.18, p.317-325, 2002.

CHERNICHARO, C. A. L., 2001. Pós-tratamento de reatores anaeróbios. In: Pós-tratamento de Efluentes Anaeróbios por Sistemas de Aplicação no Solo. Belo Horizonte. **PROSAB/FINEP**, 55-64.

CHOU, W. L.; HUANG, Y. H. Electrochemical removal of indium ions from aqueous solution using iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v.172, p.46–53, 2009.

COSTA, P. H. B. Transferência de massa em reator eletroquímico de carbono vítreo reticulado. 2010. 103 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos.

DIAS, C.M. Estudo físico-químico da água de três igarapés da região do Distrito Industrial de Manaus-AM. Manaus: UA, 2001. **Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais)**, Universidade do Amazonas, 2001.

DONG, Y., SCHOLZ, M., HARRINGTON, R. Statistical Modeling of Contaminants Removal in Mature Integrated Constructed *Wetland* Sediments. **J. Environ. Eng**, v.138, p.1009-1017, 2012.

DOULAKAS, L.; NOVY, K.; STUCKI, S.; COMNINELLIS, C. H. Recovery of Cu, Pb, Cd and Zn from synthetic mixture by selective electrodeposition in chloride solution. **Electrochimica Acta**, v.46, p.349–356, 2000.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v.90, p.1663-1679, 2009.

FOGO, F. C. tratamento de fluido de corte por Eletroflotação Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor. 2008. 103f. **Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Carlos São Carlos**, São Carlos, 2008.

FREITAS, J. C. Avaliação da *Alocasia macrorrhiza* como Fitorremediadora dos metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. **Tese de Doutorado**. Doutorado em Biotecnologia. Universidade Federal do Amazonas, 2009.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, V.92, p.407-418, 2011.

GAUR, A.; ADHOLEYA, A. Prospects of arbuscular mycorrhizal fungi in phytoremediation of heavy metal contaminated soils. **Curr. Sci**, v.86, p.528-534, 2004.

GE, J.; QU, J.; LEI, P.; LIU, H. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. **Separation and Purification Technology**, v.36, p.33-39, 2004.

GHODBANE, O.; ROUÉ, L.; BÉLANGER, D. Copper electrodeposition on pyrolytic graphite electrodes: Effect of the copper salt on the electrodeposition process. **Electrochimica Acta**, v.52, p.5843–5855, 2007.

GIANNOPOULOU, I.; PANIAS, D. Copper and nickel recovery from acidic polymetallic aqueous solutions. **Minerals Engineering**. vol.20, 753–760, 2007.

GÓMEZ, M. E. Una revisión sobre el Bore (*Alocasia macrorrhiza*). In: **Agroforestería para la Producción Animal en América Latina - Memorias de la Segunda Conferencia Electrónica**. 2, 2001. Fundación CIPAV, Cali, Colombia.

GOOGLE MAPS. Retirado de: <<http://maps.google.com.br/>>. Acesso em: outubro de 2013.

GUEDES, N. C. C. Poluição aquática na microbacia do Igarapé do Quarenta, Manaus-AM. Manaus: UFAM. **Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais)**, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2003.

HADAD, H. R.; MAINE, C. A.; BONETTO, C. A. Macrophyte growth in a pilot scale constructed *wetland* for industrial wastewater treatment. **Chemosphere**, v.63, p.1744-53, 2006.

HEIDMAN, I.; CALMANO, W. Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. **Separation and Purification Technology**, v.61, p.15–21, 2008.

HEIDMAN, I., CALMANO, W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. **J. Hazard. Mater**, v.152, p.934-941, 2008.

HUNSOM, M.; PRUKSATHORN, K.; DAMRONGLERD, S.; VERGNES, H.; DUVERNEUIL, P. Electrochemical treatment of heavy metals (Cu²⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺) from industrial effluent and modeling of copper reduction. **Water Research**, v.39, p.610–616, 2005.

ITRC – Interstate Technology e Regulatory Council. **Technical and regulatory guidance document for constructed treatment wetlands**. New Jersey: ITRC, 2003. 199 p.

JABEEN, R.; AHMAD, A.; IQBAL, M. Phytoremediation of heavy metals: physiological and molecular mechanisms. **Bot. Rev**, v.75, p.339-364, 2009.

JAMBO, H. C. M. Processo eletroquímico para conversão de compostos de enxofre em águas residuais de refinaria. 2005. 205f. **Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 2005.

KADLEC, R.; WALLACE, S. D. Treatment *wetlands*. **Boca Raton: Lewis Publishers**, 2009. 1016p.

KAMINARI, N. M. S. Estudo de parâmetros de um projeto de reator de leito particulado para a recuperação de chumbo de efluentes industriais. 2002. 149f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná**, Curitiba.

KAMINARI, N. M. S. Reatores de leito fluidizado: um estudo da correlação para remoção de íons cobre de efluentes líquidos para o mecanismo de transporte de massa. 2006. 136f. **Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal do Paraná**, Curitiba.

KAMINARI, N. M. S.; SCHULTZ, D. R.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A.; MARINO, C. E. B.; NETO, A. C. Heavy metals recovery from industrial wastewater using Taguchi method. **Chemical Engineering Journal**, v.126, p.139–146, 2007.

KAMNEV, A. A., VAN DER LELIE, D. Chemical and biological parameters as tools to evaluate and improve heavy metal phytoremediation. **Biosci. Rep**, v.20, p.239-258, 2000.

KHADE, H.W.; ADHOLEYA, A. Arbuscular mycorrhizal association in plants growing on metal-contaminated and non-contaminated soils adjoining Kanpur tanneries, Uttar Pradesh, India. **Water Air Soil Poll.** v.202, p.45-56, 2009.

KHELIFA, A.; MOULAY, S.; NACEUR, A. W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. **Desalination**, v.181, p.27-33, 2005.

KOBYA, M.; ULU, F.; GEBOLOGLU, U.; DEMIRBAS, E.; ONCEL, M. S. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. **Separation and Purification Technology**, v.77, p.283–293, 2011.

KOTSOU, M.; KYRIACOU, A.; LASARIDI, K.; PILIDIS, G. Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with Fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater. **Process Biochemistry**, v.39, p.1653–1660, 2004.

KRAMER, U.; PICKERING, I.J.; PRINCE, R.C.; RASKIN, I.; SALT, D.E. Subcellular localization and speciation of Ni in hyperaccumulator and non-accumulator *Thlaspi* species. **Plant Physiol.** v.122, p.1343-1353, 2000.

LAUERMANN, A. Caracterização química dos efluentes gerados pelo aterro controlado de santa maria e retenção de chumbo e zinco por um argissolo da depressão central do rio grande do sul. 2007. 72f. **Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria**, Rio Grande do Sul.

LESAGE, E.; ROUSSEAU, D. P. L.; MEERS, E.; TACK, F. M. G.; DE PAUW, N. Accumulation of metals in the sediment and reed biomass of a combined constructed *wetland* treating domestic wastewater. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.183, p.253–264, 2007.

LIN, Z. F.; LIU, N.; LIN, G.Z.; PENG, C. L. In Situ Localisation of Superoxide Generated in Leaves of *Alocasia macrorrhiza* (L.) Shott under Various Stresses. **J. Plant Biol**, v.52, p.340–347, 2010.

LOCKE M.A.; GASTON L. A.; ZABLOTOWICZ, R.M. Acifluorfen sorption and sorption kinetics in soil. **J Agric Food Chem**, v.45, p.286–293, 1997.

LYTLE, C.M.; LYTLE, F.W.; YANG, N.; QIAN, J.H.; HANSEN, D.; ZAYED, A.; TERRY, N. Reduction of Cr (VI) to Cr (III) by wetland plants: potential for in situ heavy metal detoxification. **Environ. Sci. Technol**, v.32, p.3087-3093, 1998.

MACEDO, E. G.; FILHO, B. G. S.; POTIGUARA, R. C. V.; DOS SANTOS, D. S. B. Anatomia e Arquitetura Foliar de *Montrichardialinifera* (Arruda) Schott (Araceae) Espécie da Varzea Amazônica. **Ciências Naturais**, v.1, p.19–43, 2005.

MAHVI, A. H.; EBRAHIMI, S. J. A.; MESDAGHINIA, A.; GHARIBI, H.; SOWLAT, M. H. Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v.192, p.1267–1274, 2011.

MAYS, P.; EDWARDS, G. Comparison of heavy metal accumulation in a natural wetland and constructed wetlands receiving acid mine drainage. **Ecol. Eng.** v.16, p.487–500, 2001.

MOHAMMADI, T.; MOHEBB, A.; SADRZADEH, M.; RAZMI, A. Modeling of metal ion removal from wastewater by electro dialysis. **Sep. Purif. Technol.** v.41, p.73–82, 2005.

MOHANA, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials.** v.137, p.762–811, 2006.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC) - science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v.84, p.29–41, 2001.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos. **São Paulo: ProduQuímica**, 1994. 153p.

MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; DE PETRIS-WERY, M.; AYEDI, H. F. Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: towards a better understanding of the involved phenomena. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p.983-991, 2009.

NEELAVANNAN, M. G.; REVATHI, M.; BASHA, C. A. Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, p.371–378, 2007.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos. **3. ed. São Paulo: Unicamp**, 2007. 480 p.

NETO, S. A. Estudo da Remoção de Metais por Leitos Cultivados utilizando a fluorescência de raio X por reflexão total com radiação com radiação sincrotron. 312f. **Tese - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas**, 2008.

OLIVEIRA, A. S., VIDAL, C. M. S. Caracterização e avaliação da potencialidade de sistemas “*wetland*” para o tratamento do efluente do viveiro da empresa Votorantim celulose e papel. **In: VI Semana de Estudos da Engenharia Ambiental**, Campus Irati, Brasil, 2008.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. **Electrochimica Acta**, v.51, p.191–199, 2005.

PANIZZA, M.; SOLISIO, C.; CERISOLA, G. Electrochemical remediation of copper (II) from an industrial effluent Part III: foam cathodes in a single pass reactor. **Resources, Conservation and Recycling**, v.29, p.161–167, 2000.

PIO, M. C. S.; SOUZA, K. S.; SANTANA, G. P. Capacidade da *Lemna aequinocialis* para acumular metais pesados de água contaminada. **Acta Amazonica**, v.43, p.203-210, 2013.

- PLETCHER, D.; WALSH, F.C. **Industrial Electrochemistry. 2 ed. London** 1987.
- PORTELA, A. L.; LACCONI, G. I.; TEIJELO, M. L. Nicotinic acid as brightener agent in copper electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.495, p.169–172, 2001.
- RAMALHO, A. M. Z. Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fenol e BTEX em Água Produzida. 2008. 87f. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, Natal.
- RASCIO, N.; NAVARI-IZZO, F. Heavy metal accumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting? **Plant Sci**, v.180, p.169-181, 2011.
- ROSSO, M. Electrodeposition from a binary electrolyte: new developments and applications. **Electrochimica Acta**. v.53, p.250–256, 2007.
- ROSTON, D. M. E COLLAÇO, A. B. “Leitos cultivados: pneu picado como meio suporte”. In: **Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia sanitária e ambiental**, Joinville, Santa Catarina, Brasil, 2003.
- SAMPAIO, A. Q. Caracterização física e química dos sedimentos do Distrito Industrial de Manaus-AM. 2000, 81p, Universidade do Amazonas. **(Dissertação de Mestrado em Química de Produtos Naturais)**, Manaus.
- SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus – (AM). **Acta Amazônica**, vol. 37, p.111 – 118, 2007.
- SANTOS, A. C. Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para o tratamento de água produzida de petróleo. 2006. 77f. **Dissertação (Mestrado em Físico-química) – Universidade Federal de Alagoas**, Maceió.
- SCHULTZ, D. R.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A. Recuperação de metais pesados (Pb, Cu e Ni) de efluentes industriais utilizando reator eletroquímico de leito particulado. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**, 2, 2004. p.1874-1882.
- SHAH, K.; NONGKYNRIH, J.M. Metal hyperaccumulation and bioremediation. **Biol. Plant**, v.51, p.618-634, 2007.
- SHEORAN A.S.; SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review. **Miner Eng**. v.19, p.05–116, 2006.
- SHUTES, R.B.E. Artificial wetlands and water quality improvement. **Environment International**, London, v.26, p.441-447, 2001.

SILVA, C. P. D. Influência das modificações ambientais sobre a comunidade de peixes de um igarapé da cidade de Manaus-AM. Manaus: INPA/UFAM, 1992. **Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas)**, Centro de Ciências do Ambiente, Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia, Universidade Federal do Amazonas, 1992.

SILVA, M. S. R. Metais pesados em sedimentos de fundo de Igarapés (Manaus-AM). Belém, Universidade Federal do Pará. 1996, 119p. **Dissertação de Mestrado**.

SOLANO, M. L.; SORIANO, P.; CIRIA, M. P. Constructed *wetlands* as a sustainable solution for wastewater treatment in small villages. **Biosystems Engineering**, v.87, p.109-118, 2004.

SOLISIO, C.; PANIZZA, M.; PAGANELLI, P.; CERISOLA, G. Electrochemical remediation of copper (II) from an industrial effluent Part I: monopolar plate electrodes. **Resources, Conservation and Recycling**, v.26, p.115–124, 1999.

SU, Y. B.; LI, Q. B.; Wang, Y. P.; Wang, Y. P.; WANG, H. T.; HUANG, J. H.; Yang, X. Electrochemical reclamation of silver from silver-plating wastewater using static cylinder electrodes and a pulsed electric field. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p.1164–1172, 2009.

SZPYRKOWICZ, L.; DANIELE, S.; RADAELLI, M.; SPECCHIA, S. Removal of NO_3^- from water by electrochemical reduction in different reactor configurations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.66, p.40–50, 2006.

TAM N.F.Y.; WONG Y.S. Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. **Environ Pollut**, v.94, p.283–291, 1996.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quim. Nova**, v.29, p.338-350, 2006.

TOREM, M. L.; CUNHA, F. O.; CASQUEIRA, R. G. eletroflotação aplicada à remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos. **Tecnologia em metalurgia e materiais**, v.1, p.40-46, 2005.

USDA - United States Department of Agriculture. 1995. Handbook of Constructed *Wetlands*. A guide to creating *wetlands* for: Agricultural wastewater, Domestic Wastewater, Coal Mine Drainage, Storm Water in the Mid-Region. **Volume 1: General Considerations. Department of Natural Resources**. Washington, D.C.

USEPA (2000). Constructed *wetlands* treatment of municipal wastewaters. **United States Environmental Protection Agency**. 154 p.

VALENTIM, M. A. A. Desempenho de Leitões Cultivados ("Constructed *Wetland*") para Tratamento de Esgoto: Contribuições para Concepção e Operação. 2003. 233f. **Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas**.

- WALKER, D. J.; HURL, S. The reduction of heavy metals in a storm water *wetland*. **Ecol. Eng**, v.18, p.407- 414, 2002.
- WU Q. T.; SAMAKE M.; MO. C.; MOREL J.L. Simultaneous sludge stabilization and metal removal by metal hyper-accumulator plants. In: **17th WCSS**, p.14-21, Thailand, 2002.
- YAHIAOUI, O.; AIZEL, L.; LOUNICI, H.; DROUCHE, N.; GOOSEN, M. F. A.; PAUSS, A.; MAMERI, N. Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation. **Desalination**, v.270, p.84–89, 2011.
- YANG, Z.; LI, G.; WANG, D.; CUI, H.; SHANG, T. Pollution and the potential ecological risk assessment of heavy metals in sediment of Baiyangdian Lake. **J Agro Environ Sci**, v.24, p.945–951, 2005.
- YAO, Z.; GAO P. Heavy metal research in lacustrine sediment: a review. **Chin J Ocean Limnol**, p.25, p.444-454, 2007.
- ZHANG, Q. B.; HUA, Y. Effect of Mn^{2+} ions on the electrodeposition of zinc from acidic sulphate solutions. **Hydrometallurgy**, v.99, p.249–254, 2009.