

6^o SSS

Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis

ANAIS

- VOLUME 2 -
ARTIGOS COMPLETOS

Tratamento de Água e Efluentes

Organizadores

Prof. Dr. Cristiano Poletto – UFRGS (Presidente)

Prof.^a Dr.^a Cristhiane Michiko Passos Okawa – UEM

Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves – UFTM

ANAIS do 6º SIMPÓSIO SOBRE SISTEMAS SUSTENTÁVEIS

- VOLUME 2 -

Tratamento de Água e Efluentes

Copyright © 2021, by Editora GFM.

Direitos Reservados em 2021 por **Editora GFM.**

Editoração: Cristiano Poletto

Organização Geral da Obra: Cristiano Poletto; Cristhiane Michiko
Passos Okawa; Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

Diagramação: Juliane Fagotti

Revisão Geral: Espaço Histórico e Ambiental

Capa: Juliane Fagotti

CIP-Brasil. Catalogação na Fonte

Cristiano Poletto; Cristhiane Michiko Passos Okawa; Julio Cesar de Souza Inácio
Gonçalves (Organizadores)

ANAIS do 6º SIMPÓSIO SOBRE SISTEMAS SUSTENTÁVEIS – Volume 2 –
Artigos Completos – Tratamento de Águas e Efluentes / Cristiano Poletto; Cristhiane
Michiko Passos Okawa; Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves (Organizadores) –
Toledo, PR: Editora GFM, 2021.

277p.: il.;

ISBN 978-65-87570-16-7

CDU 333.72

***É AUTORIZADA a livre reprodução, total ou parcial, por quaisquer meios,
sem autorização por escrito da Editora ou dos Organizadores.***

Comissão Organizadora

Prof. Dr. Cristiano Poletto – UFRGS (Presidente)
Prof.^a Dr.^a Cristhiane Michiko Passos Okawa – UEM
Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves – UFTM

Comissão Científica

Dr. Afonso Augusto Magalhães de Araujo - UFRJ	Dr. Helder Rafael Nocko - EnvEx Engenharia e Consultoria
Dr. Álvaro José Back - UNESC	Dr. Ismael Medeiros - UNISUL
Dr. ^a Amanda Gonçalves Kieling - UNISINOS	Dr. Jair Juarez João - UNISUL
Dr. André Luiz Andrade Simões - UFBA	Dr. Joel Dias da Silva - FURB
Dr. André Luis Sotero Salustiano Martim - UNICAMP	Dr. José Carlos Araújo - UFC
Dr. ^a Andrezza Marques Ferreira - CEMADEN	Dr. José Gilberto Dalfré Filho - UNICAMP
Dr. Antonio Carlos Zuffo - UNICAMP	Dr. José Luiz Miotto - UEM
Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes - UNISINOS	Dr. ^a Josiane Teresinha Cardoso - UDESC
Dr. ^a Cássia Maria Bonifácio - UFSCar	Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves - UFTM
Dr. ^a Cíntia Soares - UFSC	Dr. Lucio Flavio Ferreira Moreira - UFRN
Dr. ^a Cláudia Telles Benatti - UEM	Dr. Luis Eduardo A. S. Suzuki - UFPel
Dr. ^a Cristiane Kreutz - UTFPR	Dr. Marcelo Giovanela - UCS
Dr. ^a Cristhiane Michiko Passos Okawa - UEM	Dr. ^a Maria de los Angeles Perez Lizama - UNICESUMAR
Dr. Cristiano Poletto - UFRGS	Dr. ^a Maria Cristina de Almeida Silva - UFRGS
Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira - UFTM	Dr. Mário Sérgio da Luz - UFTM
Dr. Diego de Souza Sardinha - UNIFAL	Dr. ^a Maristela Denise Moresco Mezzomo - UTFPR
Dr. ^a Elizabete Yukiko Nakanishi B. - UFPR	Dr. Mauricio Vicente Alves - UNOESC
Dr. Everton Skoronski - UDESC	Dr. Michael Mannich - UFPR
Dr. Eudes José Arantes - UTFPR	Dr. Pedro Cunha - Agência Nacional de Águas
Dr. Felipe Fernandes - Grupo Construserv	Dr. Renato Billia de Miranda - USP
Dr. Fernando Mainardi Fan - UFRGS	Dr. ^a Rubia Flores Romani - UFPel
Dr. Fernando Oliveira de Andrade - UTFPR	Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva - UFRGS
Dr. Fernando Periotto - UFSCar	Dr. ^a Simone Andrea Furegatti - UNESP
Dr. Fernando Pruski - UFV	Dr. ^a Simone Ramires - UFRGS
Dr. Francisco Lledo dos Santos - UNEMAT	Dr. Valdeci José Costa - UDESC
Dr. Geraldo de Freitas Maciel - UNESP	Dr. ^a Viviane Trevisan - UDESC
Dr. Gerson Salviano Almeida Filho - IPT	Dr. Yuri Jacques A. B. da Silva - UFPI
Dr. Giovanni Chaves Penner - UFPA	Dr. Walszon Terllizzie Araújo Lopes - Agência Nacional de Águas
Dr. Guilherme Barbosa Lopes Junior - UFPE	
Dr. Guilherme Fernandes Marques - UFRGS	

REALIZAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL



INSTITUTO DE
PESQUISAS
HIDRÁULICAS



Universidade
Estadual de
Maringá



Universidade Federal
do Triângulo Mineiro

ORGANIZAÇÃO



APOIO



| SUMÁRIO |

Remoção De Fósforo Por Sistemas De Alagados Construídos De Fluxo Livre: Resultados Preliminares De Levantamento Bibliométrico E Bibliográfico.....	9
Caracterização De Biossorbentes A Partir Da Casca De Banana Para A Remoção De Metais Pesados De Efluentes Industriais.....	22
Estudo Da Utilização De Peróxido De Hidrogênio E Luz Ultravioleta Visando A Prevenção Da Formação De Cloraminas No Tratamento De Água De Abastecimento	36
Soluções Alternativas Coletivas De Abastecimento De Água Para Consumo Humano: Estudo De Caso Na Área Rural De Lages/Sc.....	47
Optimization Of Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ And Ba ²⁺ Adsorption Onto Light Expanded Clay Aggregate (Leca). 62	
Reúso Industrial De Efluentes Petroquímicos: Um Estudo De Caso Da Ultrafiltração E Osmose Reversa	76
Sistema Sodis Para Desinfecção Da Água	92
Fotobiorreatores Com Microalgas Para A Remoção E O Reaproveitamento De Fósforo De Esgoto Sanitário: Revisão Bibliométrica.....	105
Revisão Bibliométrica Acerca Da Remoção De Fósforo E Nitrogênio Em Sistemas De Alagados Construídos No Tratamento De Águas Residuárias	124
Substratos Para Sistemas De Alagados Construídos Na Remoção De Fósforo De Águas Residuárias: Levantamento Bibliométrico	139
Construção De Um Índice De Sustentabilidade E Sua Aplicação Num Sistema De Tratamento De Águas Residuais De Uma Agroindústria.....	149
Avaliação Das Folhas, Vagens E Sementes Da <i>Moringa Oleifera</i> Na Remoção De Ba ²⁺ Em Água.....	168
Avaliação Da Eficiência De Um Filtro De Areia Aplicado Ao Tratamento De Um Efluente Industrial	184
Cinética Do Consumo De Nitrogênio Por Processo Anammox Em Reatores De Biofilme Aerado Em Membrana Operados Em Batelada Sequencial.....	197
Avaliação De Desempenho Da Estação De Tratamento De Esgoto - Jussara Na Remoção De Poluentes.....	212
Análise E Melhoria Operacional De Flotador Por Ar Dissolvido Tratando Água Residuária Da Produção De Equipamentos Elétricos.....	228

Tratamento Anaeróbio De Vinhaça De Cana-De-Açúcar Pré-Tratada Com Biopolímero À Base De Cálcio	242
Wetland Construído De Bancada Para Tratamento De Esgoto Sintético	259

REMOÇÃO DE FÓSFORO POR SISTEMAS DE ALAGADOS CONSTRUÍDOS DE FLUXO LIVRE: RESULTADOS PRELIMINARES DE LEVANTAMENTO BIBLIOMÉTRICO E BIBLIOGRÁFICO

| ID 18847 |

1Renato Zimiani de Paula, 2Tatiane Araujo de Jesus

¹ Universidade Federal do ABC, e-mail: zimiani.renato@aluno.ufabc.edu.br; ² Universidade Federal do ABC, e-mail: tatiane.jesus@ufabc.edu.br

Palavras-chave: Engenharia ecológica, eutrofização, tempo de detenção hidráulica.

Resumo

O fósforo (P) é um elemento mineral fundamental para a vida e tem importante papel e participação em diversos processos. Porém quando descarregado em grandes quantidades nos corpos d'água, o fósforo acelera o fenômeno da eutrofização. A eutrofização pode ser definida como o aumento da biomassa dos produtores primários de um determinado ambiente aquático, estimulado pelo aumento das concentrações de nutrientes (nitrogênio e fósforo) presentes na água. O fósforo, em especial, é apontado como o principal elemento controlador da eutrofização. Esse fenômeno traz diversas consequências indesejadas como: depleção dos níveis de oxigênio, perda da biodiversidade e da qualidade da água, entupimento de tubulações e bombas hidráulicas, crescimento excessivo de plantas e cianobactérias, mortandade de peixes e outras espécies aquáticas. Uma ecotecnologia muito promissora para o controle das fontes de nutrientes é o tratamento de efluentes por sistemas de alagados construídos (SAC). Também chamados de “*constructed wetlands*” ou “*wetlands* construídas”, os SAC são sistemas desenvolvidos para o tratamento de águas residuárias que simulam os processos de purificação que ocorrem em alagados naturais. A técnica consiste na adoção de plantas aquáticas flutuantes ou emergentes, materiais suporte e micro-organismos para remover poluentes do efluente, por meio de absorção pelas macrófitas ou adsorção pelos substratos. Os SAC podem ser de diversos tipos, a depender da direção do fluxo de água: superficial ou subsuperficial e horizontal ou vertical. Os SAC de fluxo superficial, ou SAC de fluxo livre, são os que apresentam a configuração mais simples e, portanto, menor necessidade de manutenção, não apresentando problemas de entupimento de canais ou resíduos de substrato, por exemplo. Como desvantagem, podem promover a proliferação de insetos. Os SAC são

comumente usados para remoção de nutrientes, como o nitrogênio e o fósforo, responsáveis pelo fenômeno de eutrofização dos corpos d'água. Alguns trabalhos já foram realizados para analisar a eficiência de tratamento dos SAC de fluxo superficial no que tange à remoção do fósforo, entretanto falta consenso em relação ao tempo de detenção hidráulica (TDH) e à taxa de aplicação superficial (TAS) que favoreça a remoção dos nutrientes. Assim, o presente estudo procurou revisar a literatura e analisar os resultados obtidos em cada um, correlacionando a eficiência de remoção de fósforo ao TDH e à TAS de cada sistema. A busca foi realizada no portal Scopus e os dados, compilados em tabelas e gráficos. Foram obtidos 81 artigos científicos, datados de 1997 até metade do ano de 2021. Os termos adotados nos artigos foram coletados e analisados por meio da ferramenta de *software VOSviewer* e usados para elaboração de um mapa cientométrico e um mapa de visualização por densidade. O mapa cientométrico separou os termos de busca em grupos correlacionados, identificados em diferentes cores: vermelho para termos relativos à construção e operacionalização dos SAC e para aspectos químicos do tratamento pelos sistemas, verde para os aspectos ecológicos e sanitários dos sistemas de alagados construídos, azul para termos relativos à eficiência dos sistemas de tratamento, e amarelo para temas relacionados à remoção de nutrientes pelos SAC. Também foram analisados os dados de remoção de fósforo nos SAC dos artigos obtidos com a busca e um gráfico foi elaborado com essas informações, para se comparar as eficiências de remoção de cada sistema e obter um panorama geral da eficiência dos SAC de fluxo livre. Observou-se que essa configuração de SAC tem grande capacidade de remoção de fósforo dos efluentes, chegando a até 95% de remoção. Também foram feitas análises de correlação entre os tempos de detenção hidráulica (TDH) e taxas de aplicação superficial (TAS) e a eficiência de remoção. As análises bibliográficas dos trabalhos resultaram em correlações baixas para ambos os parâmetros, porém, quando removidos dados extremos, que não estão de acordo com o observado de modo geral nos estudos, os coeficientes de correlação aumentaram consideravelmente, chegando a 42% de correlação entre o TDH e a eficiência de remoção de fósforo ($R^2 \approx 0,42$) e 47% de correlação entre a TAS e a eficiência dos sistemas ($R^2 \approx 0,47$). Foi observado que o TDH que contribui para a melhor taxa de remoção de fósforo parece compreender o intervalo de 7 a 10 dias e a melhor TAS parece estar contida entre 0,03 e 0,07 $m^3 m^{-2} d^{-1}$. Entretanto, um estudo recente realizado no Brasil aponta resultados promissores, com TDH de 3 dias aliado ao manejo semanal da biomassa de macrófitas.

Introdução

O Fósforo (P) é um elemento mineral fundamental para a vida e tem importante papel e participação em diversos processos. Este elemento está presente em quase todos os ambientes

naturais, na forma de fosfatos, e compõe cerca de 0,10% da crosta terrestre; é encontrado nos solos, em regiões vulcânicas, nos oceanos e em corpos de água doce (VIEIRA, 2010). O fósforo ainda é usado na agricultura como suplemento nutricional para o crescimento de plantas, entre outras aplicações (THOSS, 2017). Porém, o fósforo é um nutriente escasso e suas reservas globais utilizáveis são limitadas (PETZET & CORNEL, 2011). Estima-se que as reservas desse mineral perdurem por cerca de mais 50 a 250 anos (ABELLA, 2014). É evidente, portanto, a urgente necessidade de se buscar tecnologias e formas que possibilitem a ciclagem desse nutriente.

Em contrapartida, quando descarregado em grandes quantidades nos corpos d'água, o fósforo acelera o fenômeno da eutrofização (BARRETO, 2013). A eutrofização pode ser definida como o aumento da biomassa dos produtores primários de um determinado ambiente aquático, estimulado pelo aumento das concentrações de nutrientes (nitrogênio e fósforo) presentes na água (WANG & WANG, 2009). O fósforo, em especial, é apontado como o principal elemento controlador da eutrofização (SCHINDLER, 2012). Esse fenômeno traz diversas consequências indesejadas como: depleção dos níveis de oxigênio, perda da biodiversidade e da qualidade da água, entupimento de tubulações e bombas hidráulicas, crescimento excessivo de plantas e cianobactérias, mortandade de peixes e outras espécies aquáticas (SMITH & SCHINDLER, 2009; GALLI, 2010; HUISMAN et al., 2018).

Assim, algumas tecnologias alternativas de Engenharia Ecológica vêm sendo adotadas como medidas para contornar a problemática da eutrofização e, simultaneamente, proporcionar a recuperação do fósforo, com atenção especial ao uso de plantas que utilizam o fósforo em seu metabolismo e, desse modo, podem contribuir com o equilíbrio das concentrações desse nutriente nos ambientes aquáticos, como os sistemas e alagados construídos (SAC) povoados com gêneros de plantas que assimilam os nutrientes em excesso presentes na água, também conhecidos como "*constructed wetlands*". São sistemas desenvolvidos para o tratamento de água que simulam os processos de purificação que ocorrem em alagados naturais. A técnica consiste na adoção de plantas aquáticas flutuantes ou emergentes, sedimentos, microrganismos e materiais de suporte para remover poluentes do efluente e, conseqüentemente, promover a melhoria da qualidade da água e da saúde dos seres vivos do local (VYMAZAL, 2007).

Os SAC podem ser divididos em dois subgrupos: sistemas de fluxo subsuperficial e sistemas de fluxo superficial (BENSASSI et al., 2018). Os SAC de fluxo subsuperficial são ainda classificados em dois tipos, de acordo com o sentido do fluxo de água: subsuperficial horizontal e subsuperficial vertical. Os SAC de fluxo superficial, também chamados de SAC de fluxo livre (SAC-L), são aqueles em que a lâmina de água corre na superfície do sistema. Caso houver, o substrato permanece saturado e o fluxo de água escoar por sua superfície, ou seja, acima do material suporte. Os SAC-L permitem a

adoção de diferentes espécies de macrófitas aquáticas, podendo ser flutuantes, submersas ou emergentes (BENASSI et al., 2018). Nos SAC-L, o fluxo de água escoia horizontal e superficialmente.

Os SAC de fluxo subsuperficial serão menos propensos a infestações de insetos e a maus odores em comparação com os SAC de fluxo superficial abertos, um aspecto chave para a saúde da população nas proximidades. Porém, em termos de tempo de vida, os SAC de fluxo livre têm uma vida útil mais longa quando comparados aos de fluxo subsuperficial, principalmente por causa do entupimento do material suporte, um dos principais fatores limitantes desses sistemas (MACHADO et al., 2017). Os SAC-L são recomendados para o tratamento terciário de efluentes, porém não são recomendados para o tratamento a nível secundário, focando na remoção e controle dos níveis de nutrientes, em especial o fósforo (BENASSI et al., 2018; BALDOVI et al., 2021). O SAC-L foi o escolhido no presente estudo por ser a configuração mais simples e menos onerosa, já que não necessita de substrato e, portanto, dispensa o posterior tratamento deste resíduo. Além disso, constitui-se a configuração que mais facilita a colheita das plantas e, portanto, torna o manejo e a recuperação de nutrientes mais simples.

A NBR 13969/1997 define o TDH como o período, expresso em dias ou horas, em que o efluente é mantido na unidade de tratamento (ABNT, 1997). O TDH impacta em outros parâmetros de tratamento, como o cálculo e determinação da vazão de alimentação do sistema, por exemplo (ABNT, 1992). Os TDH de operação de SACs são bastante variados na literatura; então, a presente pesquisa se justifica na busca de tentar encontrar um TDH que maximize a remoção de fósforo em SAC-L.

Já a taxa de aplicação (TAS), ainda segundo a NBR 13969/1997, trata-se de um parâmetro de projeto hidráulico definido como a razão entre a vazão de esgoto e a área superficial de uma unidade de tratamento. Ela está ligada ao grau de eficiência por área de um sistema de tratamento de esgoto sanitário (ABNT, 1997).

Assim, o presente estudo teve como objetivo realizar levantamento bibliométrico e bibliográfico acerca da remoção de fósforo por sistemas de alagados construídos de fluxo livre, bem como analisar a correlação entre a eficiência de remoção de fósforo observada nos SAC e os parâmetros tempo de detenção hidráulica e taxa de aplicação superficial.

Material e Métodos

Foram realizadas buscas na base de dados Scopus através do acesso remoto via Portal de Periódicos CAPES e login da UFABC. As palavras-chave utilizadas foram as seguintes:

"TITLE-ABS-KEY (constructed AND wetland) AND TITLE-ABS-KEY (phosphorus AND removal) AND TITLE-ABS-KEY (free AND water AND surface) AND NOT TITLE-ABS-KEY (subsurface OR subsurface) AND NOT TITLE-ABS-KEY (vertical) AND NOT TITLE-ABS-KEY (membrane OR barrier) AND NOT TITLE-ABS-KEY (slag)".

Após a busca, foram elaborados uma tabela e gráficos contendo os resultados e principais informações sobre os sistemas dos diversos trabalhos analisados, através do *software PlanMaker* e pela ferramenta *Analytics* do Scopus. Foi utilizado o *software VOSviewer* para a elaboração de um mapa cientométrico da busca.

Foram elaborados gráficos no Excel e ajustados modelos de regressão para avaliar a correlação entre os valores de remoção, TDH e TAS.

Resultados e Discussão

A pesquisa na base de dados Scopus forneceu 81 resultados de busca, sendo artigos publicados em diferentes periódicos científicos, datando de 1997 ao ano de 2021.

Os gráficos obtidos pela ferramenta *Analytics* do Scopus demonstram o número de trabalhos realizados com as especificações buscadas por esse relatório ao longo dos anos, bem como seus países de origem. Pode-se perceber que 2018 foi o ano em que o maior número de artigos sobre a temática foi publicado (Figura 1a). Após esse período, o número de pesquisas publicadas caiu vertiginosamente. Até o momento, para o ano de 2021, somente dois artigos foram publicados com essas especificações.

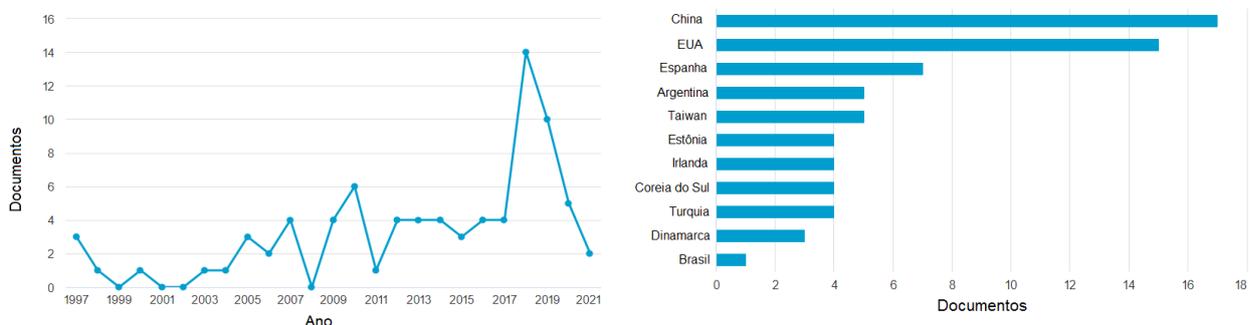


Figura 1: Artigos acerca de Sistemas de Alagados Construídos de Fluxo Superficial (SAC-L) (1997-2021): (a) número de artigos publicados por ano; (b) países de origem dos artigos publicados.

O grupo vermelho agrega os conceitos relacionados à construção e operacionalização dos SAC (como *aspect ratio*, *hydrology*, *free water surface* etc) e aos aspectos químicos do tratamento de efluentes pelo sistema (*biochemical oxygen demand*, *chemical oxygen demand*, *total phosphorus* e *total nitrogen* etc). O grupo verde compõe os fatores ecológicos ligados aos efluentes e seu tratamento; algumas palavras desse grupo são *bacteria*, *biodegradation*, *harvesting*, *macrophyte* etc. Também foram compilados nesse grupo os aspectos sanitários dos SAC, como *superficial water*, *waste component removal*, *sewage*, *sediment* etc. O grupo azul engloba conceitos relacionados à eficiência dos sistemas de tratamento, com palavras como *pollution control*, *treatment performance*, *sedimentation*, *river pollution* etc; além de fatores da qualidade da água, como *phosphates*, *ammonia*, *nitrate* etc. Já o grupo amarelo compila principalmente temas relativos à remoção de nutrientes do efluente pelos SAC; algumas das palavras desse grupo são *eutrophication*, *wastewater treatment* e *effluent treatment*.

A divisão das palavras-chave por grupos relacionados facilita o trabalho de pesquisa dos artigos em função da pergunta de pesquisa que se pretende responder. Caso se deseje pesquisar por artigos que abordem aspectos ecológicos dos SAC-L, por exemplo, basta selecionar as palavras agrupadas na cor verde.

A Figura 3 também apresenta um mapa dos termos de busca, porém em função da densidade dos itens do mapa. Desse modo, quanto maior o número de itens na vizinhança de um ponto e quanto maior o peso dos itens vizinhos, mais próxima a cor do ponto será a do amarelo (representando maior densidade) e, quanto menor o número de termos na vizinhança de um ponto no mapa e quanto menor o peso dos itens vizinhos, mais próxima do azul será a cor da área (ECK & WALTMAN, 2019).

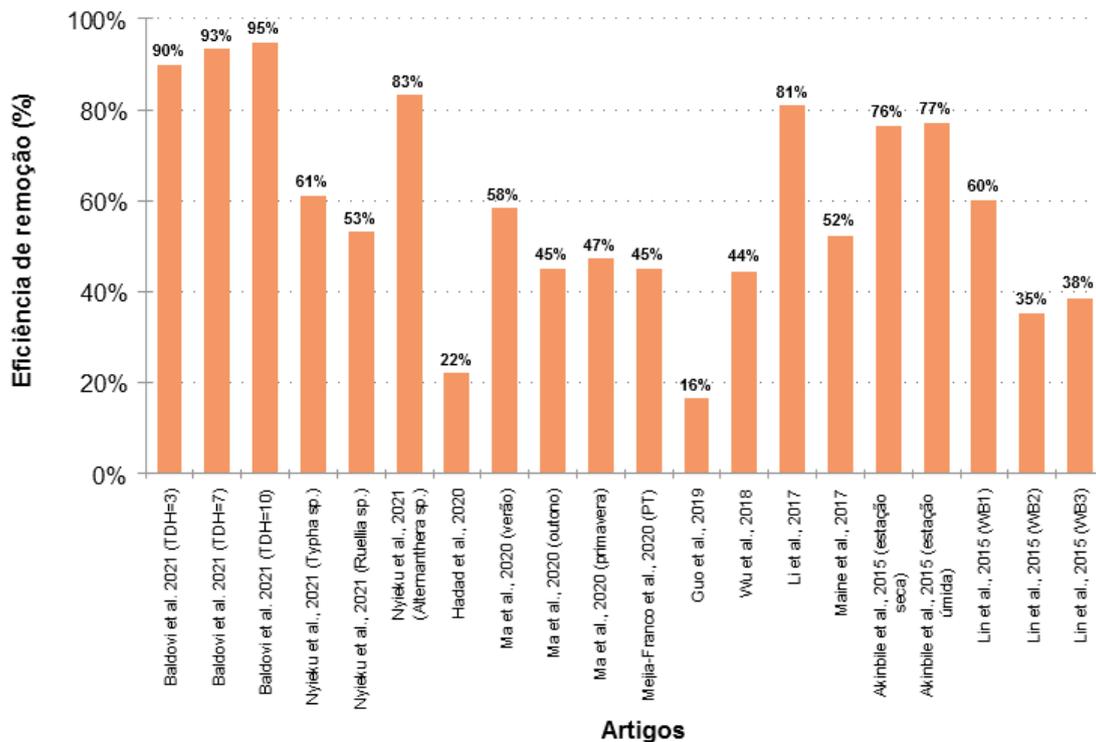


Figura 4: Eficiência de remoção de fósforo (%) observada em cada artigo científico e condição avaliada.

A Figura 5 apresenta as correlações entre a remoção de fósforo e o TDH e TAS. A correlação foi obtida por regressão polinomial, em que a equação da curva de regressão é feita com base no ajuste dos dados em parâmetros matriciais de uma equação polinomial que minimize a soma dos quadrados das variáveis (EJSMONT, 2014). Quanto menor esse valor, maior é a correlação entre os dois parâmetros.

A Figura 5a apresenta a correlação entre a remoção de fósforo e o TDH. A correlação apresentada foi relativamente baixa (na ordem de $R^2 \approx 0,36$), devido à presença de um dado que foge à norma observada nos trabalhos, o artigo de Hadad et al. (2020). Por apresentar um TDH muito alto, porém uma eficiência de remoção baixa, a correlação entre os parâmetros observados nos trabalhos é quebrada. Ao removermos esse trabalho da análise, a correlação dos dados aumenta consideravelmente, para $R^2 \approx 0,42$.

Uma correlação também foi feita para avaliar a influência das taxas de aplicação superficial (TAS) na eficiência de remoção dos sistemas de alagado construído. A figura 5b apresenta essa informação. Da mesma forma, a correlação entre esses parâmetros sofre interferência de dados que fogem à norma observada nos trabalhos. Os trabalhos de Nyieku et al. (2021) e, novamente, Hadad

et al. (2020) apresentam TAS e remoção de fósforo muito altas, e TAS e remoção de fósforo muito baixas, respectivamente, o que quebra o padrão observado nos trabalhos de que a relação entre ambos os parâmetros é inversamente proporcional. Ao removermos os dados relativos a esses trabalhos da análise, a correlação entre TAS e eficiência de remoção de P aumenta de $R^2 \approx 0,17$ para $R^2 \approx 0,47$.

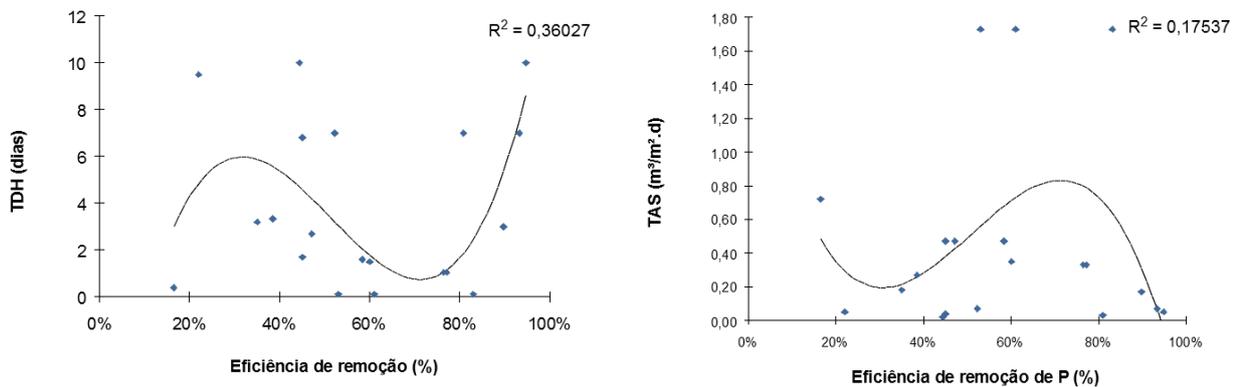


Figura 5: Correlações entre: (a) eficiência de remoção de fósforo (%) e o tempo de detenção hidráulica (dias); (b) eficiência de remoção de fósforo (%) e a taxa de aplicação superficial ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

No que se refere às correlações, nota-se que o TDH e a TAS influenciam no potencial de remoção de fósforo nos SAC-L. Observou-se que quanto menor a TAS de um sistema, mais fósforo ele tende a ser capaz de remover do efluente, enquanto um maior TDH tende a resultar numa maior eficiência de remoção. Considerando que a TAS é calculada pela razão entre a vazão e a área, pode-se concluir que uma vazão menor implica em uma eficiência de remoção maior, presumivelmente devido a haver, dessa maneira, um maior tempo de manutenção da água no sistema. E, como a vazão é calculada tendo o TDH como denominador da razão de volume por tempo, um maior TDH, portanto, implicaria numa menor vazão e, por isso, a remoção de fósforo pelos sistemas seria maior. Segundo a análise bibliográfica realizada, o TDH que contribui para a melhor taxa de remoção de fósforo em SAC-L parece compreender o intervalo de 7 a 10 dias e a melhor TAS parece estar contida entre 0,03 e 0,07 $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Entretanto, o único estudo realizado no Brasil (Baldovi et al., 2021) aponta para algo diferente. Neste estudo, os autores avaliaram três TDHs (3, 7 e 10 dias) e obtiveram remoção de P acima de 90% para todos os tanques, mais elevada de que nos demais estudos aqui reportados. Essa remoção mais elevada pode ser explicada pelo manejo semanal da biomassa de macrófitas, que quase

não é reportada na literatura e deve ser enfatizada, pois, conforme Vymazal (2020), esse é um dos fatores determinantes da eficiência de remoção de nutrientes em SACs. Ainda, Baldovi et al. (2020) avaliaram tanques plantados e não plantados e calcularam a remoção de P efetiva pelas plantas, indicando que nos tanques com TDH = 3 (o menor avaliado e que permite maior TAS) obteve a maior remoção de P pelas plantas. Isso aponta para um futuro promissor na utilização de SACs-L para o tratamento terciário de esgotos, pois esse achado permite dimensionar SACs mais compactos.

Considerações Finais

Com os resultados obtidos, até o presente momento, observou-se que a quantidade de artigos voltados às especificações buscadas por esse estudo de revisão é pequena se comparada a pesquisas publicadas em outras áreas, com apenas 81 trabalhos, sendo somente um realizado no Brasil. Os mapas cientométricos nos permitem organizar os tópicos relacionados referentes ao tratamento de efluentes por SAC-L e são uma boa ferramenta de quantificação bibliométrica dos estudos realizados na área.

De modo geral, os SAC-L apresentam grande potencial no tratamento de efluentes ricos em fósforo. Essa observação pode ser importante para que decisões quanto ao tipo de fluxo adotado em trabalhos futuros, com vistas à remoção deste nutriente, sejam tomadas.

Segundo a análise bibliográfica realizada, o TDH que contribui para a melhor taxa de remoção de fósforo em SAC-L parece compreender o intervalo de 7 a 10 dias e a melhor TAS parece estar contida entre 0,03 e 0,07 m³ m⁻² d⁻¹. Entretanto, um estudo realizado no Brasil (Baldovi et al., 2021) aponta para TDH de 3 dias aliado ao manejo semanal das plantas, o que é bastante interessante para maximizar a vazão aplicada por unidade de área em planta (TAS). Contudo, mais pesquisas ainda precisam ser feitas com SAC que abordem esse tipo de fluxo e que estude as relações entre os parâmetros dos sistemas e a eficiência de tratamento que estes apresentam, para se chegar a conclusões mais objetivas.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Fundação Universidade Federal do ABC (UFABC) pelo apoio e disponibilidade dos meios necessários para que esse estudo pudesse ser realizado de forma remota, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de Iniciação Científica concedida a RZP.

Referências Bibliográficas

- Akinbile, C.; Ogunrinde, T.; Man, H.; Aziz, H.; 2016. Phytoremediation of domestic wastewaters in free water surface constructed wetlands using *Azolla pinnata*, v. 18, pp. 54-61.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 12209 - Projeto de estações de tratamento de esgoto sanitário. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 13969 - Tanques Sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - projeto, construção e operação. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
- Baldovi, A.; Aguiar, A.; Benassi, R.; Vymazal, J.; Jesus, T.; 2021. Phosphorus removal in a pilot scale free water surface constructed wetland: hydraulic retention time, seasonality and standing stock evaluation. *Chemosphere*, v. 266, 128939.
- Barreto, L.; 2013. Eutrofização em rios brasileiros. Tese (Mestrado em Ciências Ambientais), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.
- Benassi, R.; Matheus, D.; Subtil, E.; Coelho, L.; Oliveira, L.; Moretto, M.; Jesus, T.; Paganini, W.; Baldovi, A.; Sanchez, A.; Stopa, J.; 2018. Manual de sistemas de Wetlands construídas para o tratamento de esgotos sanitário: implantação, operação e manutenção. Editora UFABC.
- Ejsmont, W.; 2012. Characterizations of some free random variables by properties of conditional moments of third degree polynomials. *Journal of Theoretical Probability*, v. 27, pp. 915-931.
- Galli, C.; 2010. Disponibilidade, Poluição e Eutrofização das Águas. *Águas do Brasil: análises estratégicas*, pp.165-178.
- Guo, C.; Cui, Y.; Shi, Y.; Luo, Y.; Liu, F.; Wan, D.; Ma, Z.; 2019. Improved test to determine design parameters for optimization of free surface flow constructed wetlands. *Bioresource Technology*, v. 280, pp. 199-212.
- Hadad, H.; Mufarrege, M.; Di Luca, G.; Maine, M.; 2018. Long-term study of Cr, Ni, Zn, and P distribution in *Typha domingensis* growing in a constructed wetland. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, pp. 18130-18137.
- Huisman, J.; Codd, G.; Paerl, H.; Ibelings, B.; Verspagen, J.; Visser, P.; 2018. Cyanobacterial blooms. *Nature Reviews Microbiology*, v. 16, pp. 471-483.
- Li, J.; Zhou, Q.; Campos, L.; 2017. Removal of selected emerging PPCP compounds using greater duckweed (*Spirodela polyrhiza*) based lab-scale free water constructed wetland. *Water Research*, v. 126, pp. 252-261.
- Lin, J.; Kuo, W.; Chang, Y.; Surampalli, R.; Kao, C.; 2015. Development of a natural treatment system for stream water purification: mechanisms and environmental impacts evaluation. *Journal of Environmental Engineering*, v. 141, p. 8.
- Ma, Z.; Cui, Y.; Guo, C.; Luo, Y.; Wan, D.; Ma, L.; Shu, Y.; Liu, F.; 2020. Consistency analysis of the optimal combination of free water surface constructed wetland design optimization over different seasons. *Ecological Engineering*, v. 155, 105928.
- Machado, A.; Beretta, M.; Fragoso, R.; Duarte, E.; 2017. Overview for the state of the art of constructed wetlands for decentralizes wastewater management in Brazil. *Journal of Environmental Management*, v. 187, p. 560-570.
- Maine, M.; Hadad, H.; Sánchez, G.; Di Luca, G.; Mufarrege, M.; Caffaratti, S.; Pedro, M.; 2017. *Ecological Engineering*, v. 98, pp. 372-377.

Mejia-Franco, J.; Kinsley, C.; Delatolla, R.; 2020. Performance and kinetics of a pond-constructed wetland system treating beef manure pile and exercise yard runoff in Eastern Ontario. *Water*, v. 12, pp. 168-184.

Nyiekú, F.; Essandoh, H.; Armah, F.; Awuah, E.; 2021. Environmental conditions and the performance of free water surface flow constructed wetland: a multivariate statistical approach. *Wetlands Ecology and Management*, v. 29, pp. 381-395.

Petzet, S.; Peolinski, B.; Bodkhe, S.; Cornel, P.; 2011. Recovery of phosphorus and aluminium from sewage sludge ash by a new wet chemical elution process (SESAL-Phos-recovery process). *Water Science and Technology*, v. 64, pp. 693-699.

Schindler, D. W.; 2012. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. *Proceedings of the Royal Society*, v. 279, pp. 4322-4333.

Smith, V.; Schindler, D.; 2009. Eutrophication science: where do we go from here?. *Trends in Ecology and Evolution*, v. 24, pp. 201-207.

Thoss, V.; 2017. Phosphorus is vital for life on Earth – and we're running low. Site. Disponível em: < <https://theconversation.com/phosphorus-is-vital-for-life-on-earth-and-were-running-low-74316> >

Vieira, M.; 2010. Bioquímica do fósforo. Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Vymazal, J.; 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, v. 380, pp. 48-65.

Vymazal, J.; 2020. Removal of nutrients in constructed wetlands for wastewater treatment through plant harvesting – Biomass and load matter the most. *Ecological Engineering*, v. 155, 105962.

Wang, H. & Wang, H.; 2009. Mitigation of lake eutrophication: Loosen nitrogen control and focus on phosphorus abatement. *Progress in Natural Science*, v. 19, p. 1445-1451.

Wu, H.; Ma, W.; Kong, Q.; Liu, H.; 2018. Spatial-temporal dynamics of organics and nitrogen removal in surface flow constructed wetlands for secondary effluent treatment under cold temperature. *Chemical Engineering Journal*, v. 350, pp. 445-452.

CARACTERIZAÇÃO DE BIOSSORVENTES A PARTIR DA CASCA DE BANANA PARA A REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

| ID 18857 |

1Natália Alice Vargas da Fonseca, 2Bethania Brochier

1Universidade do Vale do Rio dos Sinos, e-mail: nvfonseca@edu.unisinos.br; 2Universidade do Vale do Rio dos Sinos, e-mail: bethaniab@unisinos.br

Palavras-chave: Casca de banana; biossorvente; adsorção.

Resumo

A preservação dos recursos naturais é muito importante para a continuidade da vida na Terra, porém são muitas as situações que colocam em risco a biodiversidade, o meio ambiente e a saúde dos seres vivos. Assim, é necessário tomar medidas que evitem o desperdício dos bens naturais. Um dos principais problemas ambientais é causado pelo lançamento de efluentes industriais contaminados em aquíferos, rios, mares ou solo. Os despejos que são gerados pelas indústrias contêm diversas características, dentre elas, a toxicidade. Por estes motivos, é essencial realizar o tratamento correto destes efluentes, mas por serem heterogêneos, são necessários tratamentos específicos para cada tipo de efluente. Um dos tratamentos mais utilizados é a adsorção, por ser uma operação unitária eficiente, mas os adsorventes comerciais utilizados, normalmente tem um alto custo. Através disso, adsorventes alternativos, ou seja, biossorventes vêm sendo estudados para que o processo de adsorção seja eficiente e de baixo custo. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho é realizar a caracterização de biossorventes obtidos a partir da casca de banana (farinha natural (F) e ativada quimicamente (C)) para verificar o potencial dos mesmos na remoção de metais pesados de efluentes industriais. A farinha natural da casca de banana foi produzida realizando a secagem das cascas de banana a 60 °C por 10 horas, seguida de moagem em moinho de martelos. A farinha ativada quimicamente foi preparada a partir da farinha natural, sendo ativada com ácido fosfórico 15 % (m/m) (1:2) por 60 minutos e seca a 100 °C por 24 horas. Os ensaios de caracterização dos biossorventes realizados foram: análise granulométrica, espectroscopia de infravermelho, ponto de carga zero, medição de pH, medição de condutividade elétrica e perda ao fogo. Através dos resultados obtidos para a análise granulométrica, pode-se observar que os biossorventes F e C tiveram maior quantidade de partículas na faixa de diâmetros de 0,44 a 2,38 mm, tendo como porcentagens para F

e C, 94,1 e 98,5 %, respectivamente. Conforme o espectro de infravermelho obtido para o biossorvente F, o mesmo apresenta um grande número de bandas, mostrando que a natureza do biossorvente é complexa. Para os resultados obtidos de ponto de carga zero para o biossorvente F, observa-se que abaixo da faixa de pH de 4 a 6, o biossorvente possui carga positiva, adsorvendo ânions, e acima desta faixa de valores, o mesmo possui cargas negativas, adsorvendo cátions. Os valores de pH e perda ao fogo mantiveram-se semelhantes ao encontrado por outros autores, havendo alguns desvios para os valores de condutividade elétrica. Como conclusões do presente trabalho, conclui-se que o biossorvente F foi o que apresentou maior potencial de utilização como adsorvente alternativo, por ter caracterização semelhante ao biossorvente C, além de ter menor custo de produção. Como sugestões para trabalhos futuros, sugere-se a utilização dos biossorventes caracterizados nos ensaios de adsorção para a remoção de metais pesados de efluentes industriais.

Introdução

Há muitas situações que colocam em risco o meio ambiente, além da biodiversidade, seres vivos e todo o planeta Terra, como o descarte incorreto de resíduos, o desmatamento, emissões gasosas, poluição atmosférica e as demais ações indevidas do ser humano. Neste sentido, existe uma grande preocupação em relação à qualidade ambiental e à ameaça à biodiversidade do planeta, devido às contaminações de solos, águas subterrâneas, aquíferos, vazamentos, entre outros. (AZEVEDO, 2017). A preservação dos recursos naturais e do meio ambiente é fundamental para a continuidade da vida na Terra, por isso não se devem desperdiçar os bens naturais. As indústrias geram um volume grande de resíduos líquidos, ou efluentes industriais, que precisam ser tratados antes de entrarem em contato com o solo ou águas. (TALEIRES; OLIVEIRA FILHO, 2019).

Nos últimos anos, houve um aumento da poluição do meio ambiente através dos efluentes industriais. Estes são um grande problema tanto ambientalmente, como socialmente. Assim, a grande diversidade de atividades industriais, além da complexidade dos processos nas indústrias, ocasiona na geração de efluentes tendo uma variedade de contaminantes. (COELHO; MEDEIROS; OLIVEIRA, 2017). Os despejos gerados nas indústrias apresentam diversas características como corrosividade, patogenicidade, toxicidade, entre outros. Os efluentes de indústrias como a galvanoplastia, dentre outras, possuem soluções aquosas contendo diversos tipos de metais pesados. (SANTANA; SANTOS; RESENDE, 2020). A grande variedade de compostos presentes em efluentes industriais requerem a realização de um tratamento específico para cada efluente. (SILVA, 2014). De acordo com Boniolo (2008), as indústrias que mais contaminam o meio ambiente são as dos setores

de mineração e metalurgia, lançando diariamente elevados volumes de gases, líquidos ou sólidos, contendo elementos de toxicidade variada.

Dos diferentes tipos de poluentes presentes nos efluentes, as principais fontes de poluição são os metais, principalmente metais pesados. (ANNADURAY; JUANG; LEE, 2002). Com o desenvolvimento industrial, grandes quantidades de rejeitos, contendo metais pesados, são despejadas em corpos hídricos, seja por acidente ou proposital. (SHORANE, 2017). Os metais pesados são uma das espécies de maior importância toxicológica, pois não se degradam conforme a ação do tempo e são biocumulativos, ou seja, se acumulam em organismos vivos. (MARTINS *et al.*, 2015).

Através disso, vêm se desenvolvendo tecnologias para o tratamento de efluentes que sejam baratas e eficientes. Uma possível operação utilizada para a remoção de poluentes dos rejeitos é a adsorção. (SALLET *et al.*, 2017). A adsorção é uma importante operação unitária de separação e purificação que pode ser utilizada em diversas áreas, sendo um método eficiente no tratamento de efluentes e na remoção de diversos contaminantes. Entretanto, os adsorventes comerciais, como o carvão ativado, possuem um alto custo, por isso, métodos alternativos são estudados, principalmente a utilização de biossorventes. (COSTA *et al.*, 2011).

A biossorção é o mesmo processo da adsorção, mas utiliza-se de biossorventes em substituição aos adsorventes comerciais, por serem de baixo custo. Ela consiste em um processo em que ocorre a ligação passiva de íons metálicos pela biomassa viva ou morta. A biomassa é considerada como matéria orgânica de origem microbiana, vegetal ou animal. (XAVIER *et al.*, 2016). Um bom desempenho da biossorção dependerá da seleção do material adsorvente. (SILVA, 2014). Há diversos resíduos agroindustriais que vêm sendo estudados como adsorventes alternativos, como cascas de coco, cascas de melancia, cascas de amendoim, cascas de laranja, cascas de banana, dentre outros. A utilização da casca da banana como biossorvente é uma alternativa por apresentar diversas substâncias como glicose, vitaminas, sacarose, entre outros, que atuam como ligantes dos íons metálicos em efluentes líquidos, assim tendo potencial para maiores eficiências no processo de adsorção e remoção de contaminantes. (BUSKE, 2012). No Brasil, o cultivo da banana tem grande importância economicamente, além de ser a segunda fruta que se destaca em relação à área colhida, quantidade produzida, valor da produção e consumo. Por apresentarem estas características, as cascas de banana têm grande potencial para serem utilizadas como biossorventes na remoção de diversos metais pesados. (SILVA, 2014).

Material e Métodos

O biossorvente F, ou seja, a farinha natural da casca de banana, foi preparada através do método adaptado de Martins *et al.* (2015). Primeiramente, realizou-se a lavagem das cascas de banana para a retirada de sujidades. Após, fez-se a secagem das cascas de banana em estufa da marca Capic e modelo THP 96 Tecnologic, à temperatura de 60 °C por um tempo de 10 horas.

O biossorvente C, ou seja, a farinha ativada quimicamente, foi preparada a partir da farinha natural de casca de banana, utilizando a metodologia adaptada de Bugiereck *et al.* (2014). Primeiramente, a farinha natural foi ativada com ácido fosfórico (15 %) 1:2, em agitador shaker da marca Hanil e modelo Combi-514R por um tempo de 60 minutos a 25 °C. Após, realizou-se a secagem da farinha em estufa da marca Orion e modelo 515 a 100 °C, por 24 horas. A preparação dos biossorventes foi realizada nos laboratórios de Ensaios de Alimentos da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Para a caracterização dos biossorventes foram realizadas as análises: análise granulométrica, espectroscopia de infravermelho, ponto de carga zero, pH, condutividade e perda ao fogo. A análise granulométrica foi realizada em um agitador de peneiras da marca Lab 1000, utilizando peneiras com tamanho da abertura da malha de 0,15, 0,25, 0,297, 0,59, 1,19 e 2,38 mm. Utilizou-se uma quantidade de 100 g de cada biossorvente, com tempo de agitação de 10 minutos. A presente etapa foi feita no laboratório de Materiais de Construção da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) para os biossorventes F e C.

A análise de Espectroscopia de Infravermelho foi realizada em duplicata, somente para o biossorventes F, no laboratório de Toxicologia da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). Primeiramente, realizou-se uma moagem prévia das amostras do biossorvente com gral de ágata. A amostra foi colocada sobre a superfície do cristal ATR e a obtenção do espectro foi realizada através de registros de varreduras de 650 a 4000 cm^{-1} .

A metodologia para a determinação do ponto de carga zero consistiu em adicionar 3 g de biossorvente em 50 mL de água deionizada em erlenmeyers de 250 mL. Fez-se a variação de pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) em cada um dos erlenmeyers através de soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), a 0,1 mol/L, em duplicata. Deixou-se os erlenmeyers em repouso por 24 horas. Após, mediu-se os valores de pH de cada Erlenmeyer. Com os resultados obtidos, realizou-se um gráfico de “pH final-pH inicial” versus pH inicial. Os pontos de pH que permaneceram constantes indicaram o ponto de carga zero dos biossorventes. Esta etapa foi realizada no laboratório de Análises Ambientais da UNISINOS.

Para a medição de pH e condutividade elétrica utilizou-se o método realizado por Ahmedna (1998). Os procedimentos para a medição de pH e condutividade elétrica foram realizados em duplicata e feitos no laboratório de Ensaios de Alimentos da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). O método utilizado para a realização do ensaio corresponde à ABIFA – CEMP 120 “Materiais para fundição – determinação da perda ao fogo” revisada em 2015. A análise foi realizada, em duplicata, no laboratório de Análises Ambientais da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) para os biossorventes F e C.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o histograma da análise granulométrica obtida para os biossorventes F e C. Através da Figura 1, pode-se observar que os biossorventes F e C tiveram maior quantidade de partículas acima de 0,27 mm. O biossorvente F teve 94,1% de suas partículas na faixa de diâmetros de 0,44 a 2,38 mm, sendo que destes, 83,2% encontraram-se na faixa de 0,89 a 1,79 mm. Ruiz et al. (2003) encontraram uma faixa de valores para o diâmetro médio da farinha de arroz integral de 1,5 a 1,8 mm, estando próximo ao encontrado no presente trabalho. O biossorvente C teve 98,5% de suas partículas na faixa de diâmetros de 0,44 a 2,38 mm e 71,4% destes estavam entre a faixa de valores de 0,89 a 1,79 mm. Zambrana (2013) encontrou uma faixa de diâmetro médio das partículas do carvão ativado comercial de 1 a 1,7 mm, próximo aos valores encontrados no presente trabalho. Os dois biossorventes também possuíram tamanhos de partículas próximos, sendo que a maior diferença entre ambos ocorreu para o diâmetro médio de 2,38 mm, onde o biossorvente C possuiu 23,1% das partículas e F somente 2,1%.

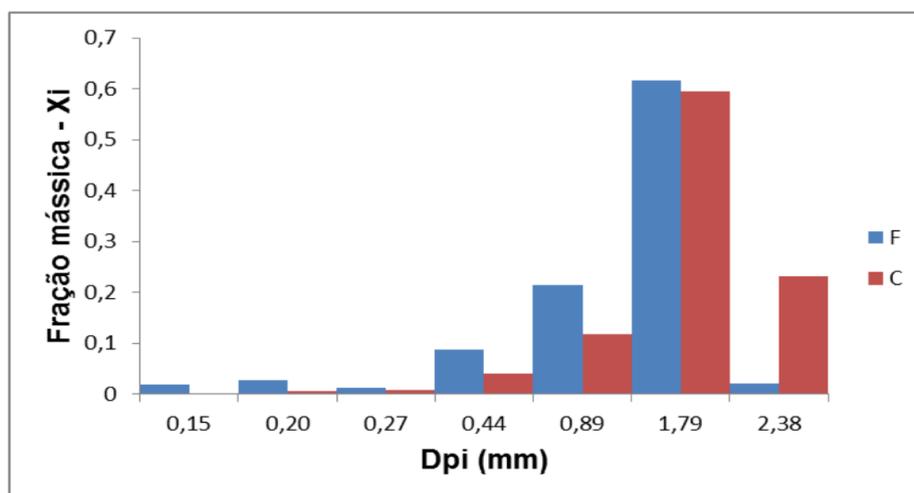


Figura 1: Histograma da análise granulométrica realizada para os biossorventes F e C.

De acordo com Ortiz (2016), o tamanho de partículas pode variar dependendo do processo de moagem. A granulometria apresenta influência sobre o processo de adsorção, pois quanto menor for o diâmetro do material, maior será a superfície de contato do adsorvente e mais eficiente será a adsorção. (MORAIS, 2014). Através disso, observa-se que os dois biossorventes apresentaram bons resultados, por terem partículas relativamente pequenas que facilitam o processo de adsorção.

A Figura 2 apresenta o espectro de infravermelho obtido para a farinha da casca de banana (F).

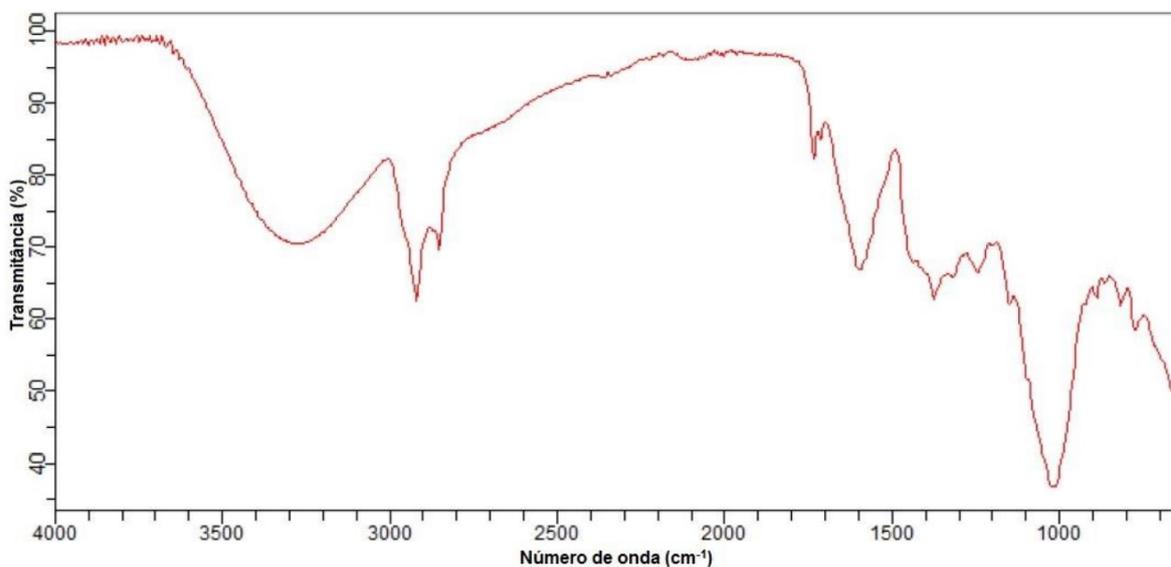


Figura 2: Espectro de infravermelho obtido para a farinha da casca de banana (F).

Através da Figura 2, observou-se que no espectro de infravermelho, há a presença de um grande número de bandas compreendidas no intervalo de 4000-600 cm^{-1} , mostrando que a natureza do biossorvente é complexa. O espectro de infravermelho apresentou bandas com máximo em 3286,65 cm^{-1} sendo características de grupos O-H, representando normalmente álcool ou fenol. Estes estiramentos vibracionais são característicos da celulose. (MEMON *et al.*, 2008). Na região de 2917,74 cm^{-1} e 2854,39 cm^{-1} , houve a presença de bandas atribuídas ao estiramento de C-H, C-H₂ e CH-OH, indicando carbonos terciários e grupos alifáticos que também são característicos da estrutura de celulose (SILVA, 2014). Conforme a Figura 2, o pico presente em 1729,03 cm^{-1} atribuiu-se à ligação C=O, presente em ácidos carboxílicos e aldeídos, que podem indicar a presença de ácido pécico ou ácido cítrico. Em 1600 cm^{-1} , houve a presença de bandas que representam as ligações de COO e C=O correspondentes a ésteres, éteres ou cetonas. (MARTINS *et al.*, 2015).

Na região de 1371,30 cm^{-1} , houve a presença de estiramentos vibracionais de menor intensidade que representam os grupos C=C, característicos de ligações presentes em anéis

aromáticos, estas confirmam a presença de lignina. (PUJOL *et al.*, 2013). De acordo com a Figura 2, os picos da região de 1315,40, 1244,60 e 1151,44 cm^{-1} corresponderam aos grupos de ligações C-C(O)-C, ou seja, as cetonas, confirmando a presença das mesmas novamente. Em 1020 cm^{-1} , houve a banda de maior intensidade do espectro, que pode representar diversos tipos de ligações, como, C-O, C-N, P=O, P-OH ou P-O-C, indicando a presença de ésteres saturados, insaturados ou aromáticos e confirmando a presença de álcoois. (BONIOLO, 2008). A região entre 912,95, 819,8 e 775,08 cm^{-1} foi caracterizada pelo grupo das aminas. (MARTINS *et al.*, 2015).

Os diversos grupos hidroxila, ésteres, éteres, carbonilas, compostos aromáticos, aminas, dentre outros grupos funcionais, sugerem a presença de proteínas, ésteres amílicos, ácidos orgânicos pequenos, ácido pécico, lignina e celulose. (MEMON *et al.*, 2008). O espectro de infravermelho obtido por Castro *et al.* (2010) para a farinha da casca de banana se assemelha ao encontrado no presente trabalho, havendo variações na intensidade dos picos. O espectro obtido por Paniagua (2015) para a farinha de banana natural também se aproxima ao encontrado neste estudo, diferenciando-se não só pela intensidade dos picos, mas também pela quantidade dos mesmos. Os dados obtidos no presente trabalho também apresentaram comportamento semelhante aos resultados obtidos por Martins *et al.* (2015), havendo modificações em quantidade e intensidade dos picos.

Observa-se que quanto maior é a quantidade de grupos funcionais, maior será a eficiência da adsorção, pois haverá maior quantidade de sítios ativos que irão adsorver os contaminantes. Assim, o biossorbente F apresenta uma grande variedade de grupos que podem atuar como ligantes, favorecendo a adsorção dos compostos.

A Figura 3 apresenta a curva de ponto de carga zero (PCZ) obtida para o biossorbente F.

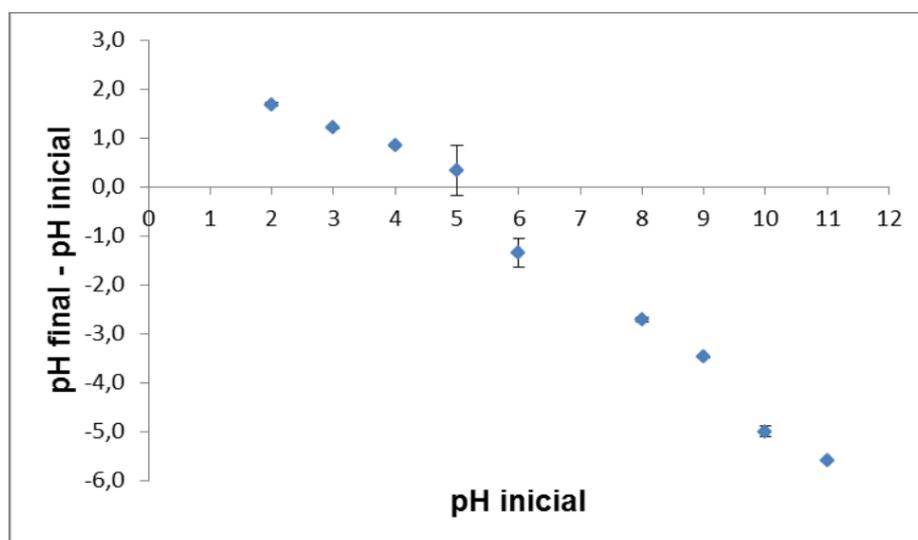


Figura 3: Curva de ponto de carga zero obtida para o biossorbente F.

Os pontos extremos (1 e 12) não foram apresentados na curva mostrada na Figura 3 por não serem representativos dos demais pontos. O pH que apresentou cargas nulas, ou seja, o ponto de carga zero mostrou-se entre a faixa de 4 a 6, não sendo possível encontrar o valor exato pelas variações apresentadas na curva. Nota-se então, que abaixo desta faixa de valores, o biossorvente possui carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions, e acima deste valor o biossorvente apresenta carga negativa, favorecendo a adsorção de cátions. De acordo com Silva (2014), o pH do PCZ encontrado foi de 6,95, diferente do que encontrado no presente trabalho. Este fato pode ter ocorrido por diferentes motivos, como a diferença nas características e composições das cascas de banana nos diferentes estudos ou a divergência da análise, sendo que Silva (2014) utilizou somente 1 hora de repouso para a medição do pH e no presente estudo o biossorvente permaneceu 24 horas em repouso com as soluções tampões.

Os ensaios de PCZ para o biossorvente C foram inconclusivos, pois foram influenciados pela ausência da etapa de neutralização do biossorvente através de lavagens. Dessa forma, percebeu-se que o material adsorvente estava carregado e com pH ácido, não sendo possível a apresentação de resultados conclusivos desse parâmetro avaliado.

Assim, dependendo dos valores de pH para o processo de adsorção do biossorvente F, o mesmo pode adsorver tanto ânions, quanto cátions. O ponto de carga zero mostra-se uma importante característica nos estudos dos parâmetros ótimos para os ensaios de adsorção, ou seja, os parâmetros que tenham as maiores eficiências de remoção dos contaminantes.

A Tabela 1 apresenta os valores de pH, condutividade elétrica e perda ao fogo obtidos para os biossorventes F e C.

Tabela 1: Valores de pH, condutividade elétrica e perda ao fogo obtidos para os biossorventes F e C.

	F	C
pH	5,77 ± 0,04 ^a	2,16 ± 0,06 ^b
Condutividade elétrica (μ S/cm)	1397,50 ± 36,06 ^a	2,59 ± 0,02 ^b
Perda ao fogo (%)	0,94 ± 0,01 ^a	0,78 ± 0,02 ^b

Legenda: F é a farinha da casca de banana natural; C é a farinha ativada quimicamente. ^aLetras diferentes em uma mesma linha indicam que há diferença significativa entre as médias ($p < 0,05$).

O estudo realizado por Silva (2014) encontrou valor de pH para as cascas de banana de 5,93 ± 0,25; já Vargas *et al.* (2013) encontraram valores de pH da farinha da casca de banana verde de 5,62 ± 0,03; Castilho, Alcantara e Clemente (2014), em seu estudo, encontraram valores de pH de 6,11 para a farinha da casca de banana maçã e 6,24 para a banana prata. Os estudos relatados

assemelham-se ao valor obtido no presente trabalho para o bioissorvente F, de $5,77 \pm 0,04$, sendo que Silva (2014) e Vargas *et al.* (2013) foram os que mais aproximaram-se deste valor. O bioissorvente C apresentou valor de pH de $2,16 \pm 0,06$, isto deve-se pelo fato de a ativação da farinha ter sido feita com ácido fosfórico e a mesma não ter sido neutralizada através de lavagens. Alves *et al.* (2015) encontraram valores de pH 7,2 para o carvão a partir da casca de coco ativado com ácido fosfórico e carbonizado a $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 3,56 e para o carvão ativado comercial de 9,5.

Conforme os resultados obtidos para os bioissorventes, nota-se que o bioissorvente F em sua forma natural tem em sua superfície cargas nulas, mais próximas das cargas negativas, já que o ponto de carga zero deste bioissorvente encontra-se na faixa de 4 a 6. Assim, o bioissorvente tem maior tendência na adsorção de cátions, sendo possível adsorver ânions se houver alteração de pH do meio.

Os bioissorventes F e C tiveram valores de condutividade elétrica bem distintos, sendo que o bioissorvente F teve condutividade elétrica igual a $1397,50 \pm 36,06\text{ }\mu\text{S/cm}$, e o C, $2,59 \pm 0,02\text{ }\mu\text{S/cm}$. Isto pode ter ocorrido pelo fato de que, com a ativação da farinha, houve a mudança de alguns compostos e a diminuição de íons no bioissorvente. Souza *et al.* (2018) encontraram valores de condutividade elétrica para a farinha das cascas de ovos iguais a $226,80\text{ }\mu\text{S/cm}$; Paula *et al.* (2017) encontraram valores para a condutividade elétrica das cascas de banana roxa de $680\text{ }\mu\text{S/cm}$; Almeida *et al.* (2012) encontraram valores de condutividade elétrica para a farinha da casca de banana de $662\text{ }\mu\text{S/cm}$. Os valores encontrados por outros autores ficaram abaixo do obtido no presente estudo para o bioissorvente F. Este fato pode ter acontecido devido à diferença na composição das cascas de banana nos diferentes estudos e, também, à forma como a medição da condutividade elétrica foi realizada. Dias Júnior *et al.* (2018) encontraram valores de condutividade elétrica para o carvão a partir da castanha ativado com ácido clorídrico e carbonizado a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $186,6\text{ }\mu\text{S/cm}$ e a partir do açaí ativado com ácido clorídrico e carbonizado a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ de $179,2\text{ }\mu\text{S/cm}$, sendo superiores aos encontrados no presente trabalho.

A condutividade elétrica dos bioissorventes está relacionada à presença de minerais na superfície do sólido. Segundo NG *et al.* (2002), os valores de condutividade elétrica estão relacionados com a quantidade de lavagens do bioissorvente após a carbonização, uma vez que pode ocorrer a perda de alguns minerais durante a lavagem. De acordo com vários autores, como NG *et al.* (2002) e Souza (2017), valores elevados de condutividade elétrica são indesejáveis, pois os minerais podem interferir no processo de adsorção e na competição pelos sítios ativos dos bioissorventes. Através disso, nota-se que os valores de condutividade elétrica para o bioissorvente F foram mais elevados do que o desejado, mostrando que é possível haver minerais que interfiram no processo de adsorção, competindo com o bioissorvente pelos sítios ativos. O bioissorvente C teve uma condutividade elétrica baixa, o que é uma característica desejável para um adsorvente.

Os bioissorventes F e C apresentaram perda ao fogo de $0,94 \pm 0,01\%$ e $0,78 \pm 0,02\%$, respectivamente. Tais valores são baixos, indicando que há baixa quantidade de materiais voláteis nos bioissorventes. Karam (2011) encontrou valores de perda ao fogo para o amido de 99,8% por apresentar grande quantidade de material orgânico, superior ao encontrado para o bioissorvente F, de $0,94 \pm 0,01\%$. Silva (2011) encontrou valor de perda ao fogo para as cinzas de carvão provenientes de Usina Termelétrica de $1,43 \pm 0,23\%$; Souza (2017) encontrou valor de perda ao fogo para o carvão ativado comercial de 0,4%; os resultados mostraram-se próximos ao encontrado para o bioissorvente C, de $0,78 \pm 0,02\%$, havendo certa diferença devido ao fato de que a matéria prima para a obtenção dos bioissorventes é diferente. O bioissorvente F, como pode ser observado, apresentou maior quantidade de matéria volátil em comparação com o bioissorvente C, o que já era esperado.

O método da determinação da perda ao fogo elimina toda a quantidade de materiais orgânicos, restando apenas os inorgânicos. Para maiores eficiências do processo de adsorção é necessária uma baixa quantidade de materiais inorgânicos, ou seja, baixos valores de perda ao fogo. Isso se deve pelo fato de que quanto mais materiais inorgânicos estiverem presentes na superfície do bioissorvente, maior será a competição pelos sítios ativos com os contaminantes e com a água. Assim, os dois bioissorventes apresentaram valores baixos de perda ao fogo, favorecendo o processo de adsorção.

Comentários finais

Pode-se concluir que os dois bioissorventes tem grande potencial para a utilização como adsorventes alternativos no processo de adsorção para a remoção de metais pesados de efluentes industriais. Os bioissorventes obtidos neste presente trabalho têm potencial de utilização para a remoção de diversos outros contaminantes. Os resultados de caracterização obtidos foram coerentes e favoráveis para os bioissorventes, mostrando que os mesmos podem ser utilizados como adsorventes alternativos. Através deste estudo, pode-se concluir também que o bioissorvente F possui maior potencial na utilização como adsorvente alternativo, por apresentar características semelhantes ao bioissorvente C, mas ter menor custo e menor impacto ambiental em sua produção. Como sugestões para trabalhos futuros, sugere-se a utilização dos bioissorventes caracterizados em ensaios de adsorção para a remoção de metais pesados de efluentes industriais, avaliando a eficiência de remoção dos dois bioissorventes e verificando se, realmente, o F possui maior potencial como adsorvente alternativo.

Agradecimentos

Os Autores agradecem a Universidade do Vale do Rio dos Sinos pela infraestrutura disponibilizada para os ensaios e pelo apoio recebido.

Referências Bibliográficas

ABIFA – Comissão de Estudos de Matérias Primas 120. **Método de ensaio: Materiais para fundição – determinação da perda ao fogo**. Última revisão: Nov/2015.

AHMEDNA, Mohamed. **Granular activated carbon from agricultural by-products: carbon properties and their relationship to sugar decolorization potential**. 1998. Tese (Doutorado em Filosofia) – Programa de Pós-Graduação em Filosofia, Universidade do Estado da Louisiana, LA, 1998.

ALMEIDA, Juliano da Silva M. de; FRANCO JUNIOR, Moilton R.; ROCHA, Nattácia A. F.; ROSSI, Arley S. Redução do teor de prata e chumbo de águas contaminadas através do uso de material adsorvente. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**: Uberlândia, v.8, n.1, 2012.

ALVES, Ricardo Francisco; ALVES, José Luiz Francisco; MANGUEIRA, Erivone Soedja Veriato; GOMES, Simone Ferreira; SENA, Rênio Felix de. Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía visando o armazenamento de gás natural. *In*: I CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2015, Paraíba. **Anais Eletrônicos [...]**. Paraíba: III WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/331533865_Producao_de_Carvao_Ativado_a_Partir_de_Endocarp_o_de_Coco_da_Baia_Visando_o_Armazenamento_de_Gas_Natural. Acesso em: 21 mai. 2021.

ANNADURAY, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science and Technology**: [s.l], v.47, p.185-190, 2002.

AZEVEDO, Tereza Gabriela de Carvalho. **Estudo da contaminação do solo e da água subterrânea em área de posto de revenda de combustíveis através da difusão de hidrocarbonetos BTEX e HPA**. 2017. Trabalho (de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

BONIOLO, Milena Rodrigues. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. Dissertação de (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BUGIERECK, A. M. *et al.* Adsorção de corante catiônico por carvão ativado de casca de banana. *In*: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19 a 22 out 2014, Florianópolis/SC. **Anais eletrônicos[...]**. Florianópolis: COBEQ, 2014. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/adsoro-de-corante-catinico-por-carvo-ativado-de-casca-de-banana-17667>. Acesso em: 15 abr. 2021.

BUSKE, Jonatan Lincoln de Oliveira; JOÃO, Jair Juarez. Biomassa residual: utilização da casca da banana como adsorvente de metais pesados em efluentes líquidos industriais. **Unisul**: Santa Catarina, 2012.

CASTILHO, Ludimila Gasparotto; ALCANTARA, Bruna Merigio; CLEMENTE, Edmar. Desenvolvimento e análise físico-química da farinha da casca, da casca in natura e da polpa de banana verde das cultivares de maçã e prata. **E-xacta Editora UniBH**: Belo Horizonte, v.7, n.2, p.107-114, 2014.

CASTRO, R. S. D. *et al.* Uso de biomassa (casca de banana triturada) na remoção de cobre e chumbo em meio aquoso. *In*: 50° CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 10 a 14 out. 2010, Cuiabá. **Anais eletrônicos [...]**.

Cuiabá: CBQ, 2010. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2010/trabalhos/4/4-168-8305.htm>. Acesso em: 11 abr. 2021.

COELHO, Tatiane Vieira de Menezes; MEDEIROS, Sirléia Conceição de; OLIVEIRA, Ana Cláudia Pimentel de Oliveira. Avaliação ecotoxicológica de efluentes na zona industrial de Santa Cruz, RJ. *In: 6º SIMPÓSIO DE GESTÃO AMBIENTAL E BIODIVERSIDADE*, 20 a 23 jun. 2017, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos [...]**. Rio de Janeiro: SIGABI, 2017. Disponível em: <http://itr.ufrj.br/sigabi/anais>. Acesso em: 14 abr. 2021. ISSN: 2525-4928.

COSTA, Franciele Oliveira *et al.* Uso da casca da banana como bioadsorvente em leito diferencial na adsorção de compostos orgânicos. *Anais I ENECT / UEPB... Realize Editora*: Campina Grande, 2012. Disponível em: <https://www.editorarealize.com.br/index.php/artigo/visualizar/1633>. Acesso em: 05/06/2021.

DIAS JÚNIOR, Luiz; BONATTO, Eyde Cristianne Saraiva; PEREIRA, Carlos Victor Lamarão; SARAIVA, Maria das Graças Gomes; BONATTO, Jhonny de Araújo. Desenvolvimento de carvão ativado utilizando resíduos agroflorestais. *In: SEMANA OFICIAL DA ENGENHARIA E DA AGRONOMIA*, 2018, Maceió. **Anais eletrônicos [...]**. Maceió: CONTECC, 2018. Disponível em: https://www.confea.org.br/sites/default/files/antigos/contecc2018/agronomia/91_ddcaura.pdf. Acesso em: 25 abr. 2021.

KARAM, Bruno Cezar Dacol. **Produção e caracterização de carvões ativados de biomassa amilácea pirolisados em forno de microondas**. Trabalho (de Conclusão de Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais) - Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

MARTINS, Wanessa Alves; OLIVEIRA, Andréa Maria Brandão Mendes de; MORAIS, Carlos Eduardo Pereira de; COELHO, Luiz Fernando de Oliveira; MEDEIROS, Jeanne Freire de. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde**: Pombal (PB), v.10, n.1, p.96-102, jan-mar. 2015. ISSN: 1981-8203.

MEMON, J. R., *et al.* Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaes**, v. 66 p. 260-265, 2008. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2008.07.001.

MORAIS, E. D. **Produção de carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da baía (Cocos nuciferalinn) utilizando H3PO4 CH3COONa e KOH como ativantes**. Dissertação (de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

NG, C.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Physical and chemical properties of selected agricultural byproductbased activated carbons and their ability to adsorb geosmin. **Bioresource Technology**, v.84, p.177-185, 2002.

ORTIZ, Daniela Weyrich. **Cascas de frutas: estudo das propriedades nutricionais e tecnológicas**. Dissertação (de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

PANIAGUA, Cleiseano Emanuel da Silva. **O uso da farinha da casca de banana in natura e quimicamente modificada com tiosemicarbazida na adsorção de arsênio, antimônio e selênio**. Dissertação (de Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

PAULA, Lais Romero; BERNARDI, Francieli; HENZ, Flávia Maria; NEVES, Maria Isabel Rauber; RIBEIRO, Natália; BERNARDI, Débora Miotto. Qualidade de chá de goji berry com adição de diferentes cascas de frutas. *In: ANAIS*

DA XI SEAGRO, 2017, Cascavel. **Anais eletrônicos [...]**. Cascavel: FAG, 2017. Disponível em: <https://www.fag.edu.br/upload/revista/seagro/59399dc40bac8.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2021.

PUJOL, D. *et al.* Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. **Industrial Crops and Products**: [s. l.], v. 50, p. 494-500, 2013.

RUIZ, W. Augusto; BONATO, S. R.; ARRIECHE, Leonardo da Silva; RISSO, Fernanda Vaz Alves. Caracterização da farinha pré-gelatinizada de arroz integral produzida a partir de grãos quebrados. **Vetor**: Rio Grande, p. 25-46, 2003.

SALLET, Keli Taís; CHIQUIM, Milena Santiago; ABAIDE, Ederson Rossi; NUNES, Isaac dos Santos. Utilização de casca de banana para adsorção do corante azul de metileno. In: XXVIII CONGRESSO REGIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA EM ENGENHARIA, 2017, Ijuí-RS. **Anais eletrônicos [...]**. Ijuí: CRICTE, 2017. Disponível em: <https://publicacoeseventos.unijui.edu.br/index.php/cricte/article/view/8705>. Acesso em: 04 abr. 2021.

SANTANA, Jeferson Santos; SANTOS, Bianca Rodrigues dos; RESENDE, Brenda de Oliveira. Utilização da casca de banana como bioissorvente para adsorção de metais pesados viabilizando sua utilização em águas residuárias da indústria galvânica. **Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation**: São Paulo, v. 8, pg. 143-157, jan-dez 2020. ISSN: 2357-7797.

SHORANE, Ana Beatriz. Casca de banana utilizada na remoção de ferro em solução aquosa através de coluna de leito fixo. In: 17º CONGRESSO NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2017, São Paulo. **Anais eletrônicos [...]**. São Paulo: SEMESP, 2017. Disponível em: <http://conic-semesp.org.br/anais/files/2017/trabalho-1000025118.pdf>. Acesso em: 04 abr. 2021.

SILVA, Mauro Valério da. **Desenvolvimento de tijolos com incorporação de cinzas de carvão e lodo provenientes de estação de tratamento de água**. Dissertação (de Mestrado em Ciências em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SILVA, Nayara Cristina Romano. **Utilização da casca de banana como bioissorvente para a adsorção de chumbo (II) em solução aquosa**. Trabalho (de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

SOUZA, Eliel da Silva. **Adsorção de cobalto em caulinita**. Dissertação (de Mestrado em Ciências em Tecnologia Nuclear) – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

SOUZA, Mara Lúcia Cruz de Souza; SOUZA, Jose Antonio Rodrigues; MOREIRA, Débora Astoni; GUIMARÃES, João Jesus. Utilização de bioissorvente no tratamento de águas residuárias ricas em cobre (ii) e sua reutilização na produção de alface. **Irriga**: Botucatu, v. 1, n. 1, p. 155-170, Edição Especial 30 anos PG Irriga, 2018.

SOUZA, Pércia Graczyk de. **Carvão adsorvente produzido a partir de bananas aplicado na retenção de impurezas da água**. Dissertação (de Mestrado em Ambiente e Sistemas de Produção Agrícola) – Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ambiente e Sistemas de Produção Agrícola, Universidade do Estado do Mato Grosso, Tangará da Serra, 2017.

TALEIRES, Flávia Cristina da Silva Souza; OLIVEIRA FILHO, Romildo Lopes. A carga orgânica como instrumento de gestão de efluentes industriais – quem polui mais paga mais: estudo de caso no Distrito de Maracanaú – Ceará. In: 30º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2019, Ceará. **Anais eletrônicos [...]**. Ceará: CONGRESSO ABES, 2019. Disponível em: http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/55011/1/2019_eve_fcsstaleires.pdf. Acesso em: 20 mai. 2021.

VARGAS, Bianca Costa de; MONSORES, Raisa Morgado de Castro; SILVA, Pollyanna Ibrahim; JUNQUEIRA, Mateus da Silva. Composição físico-química de farinha de casca e de polpa de banana verde. In: XVI ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E XII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS GRADUAÇÃO,

2013, Paraíba. **Anais eletrônicos [...]**. Paraíba: XVIINIC e XIIEPG, 2013. Disponível em: http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2012/anais/arquivos/0789_0753_01.pdf. Acesso em: 15 abr. 2021.

XAVIER, Leandra Oliveira; SILVA, Matheus Pires da; PIOVEZAN, Marcel; MARTINS, Helena Baggio. Avaliação da farinha da casca de banana como adsorvente para Al³⁺. **Instituto Federal Santa Catarina**: Santa Catarina, 2016.

ZAMBRANA, Carolina Oliveira. **Regeneração de carvão ativado utilizado para adsorção de pesticida por meio de processos oxidativos avançados**. Dissertação (de Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E LUZ ULTRAVIOLETA VISANDO A PREVENÇÃO DA FORMAÇÃO DE CLORAMINAS NO TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO

| ID 18858 |

1Mateus Bergamin Paludo, 2Renata Dal Magro, 3Marlene Guevara dos Santos, 4Daiana Maffessoni

¹Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, mateuspaludo13@gmail.com; *²Companhia Riograndense de Saneamento, renata.magro@corsan.com.br;* *³Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, marlene-santos@uergs.edu.br;* *⁴Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, daiana-maffessoni@uergs.edu.br*

Palavras-chave: Cloraminas, Peróxido de Hidrogênio; Ultravioleta.

Resumo

O aumento da população e conseqüente demanda por água somado ao baixo índice de tratamento de efluentes, têm aumentado a pressão sobre os mananciais de captação de água para consumo humano. O tratamento convencional de água de abastecimento utiliza como agente oxidante e de desinfecção, o cloro. Apesar de ser o produto mais utilizado, seu uso está associado à formação de alguns subprodutos que podem ser nocivos à saúde, entre eles os trihalometanos, ácidos haloacéticos e as cloraminas. O presente trabalho avaliou o potencial do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com e sem radiação ultravioleta (UV-C), como agente oxidante no tratamento de águas de abastecimento com o intuito de prevenção de formação das cloraminas e de manutenção dos níveis de cloro residual. Diferentes dosagens de H_2O_2 e tempos de contato de UV-C foram testados. O tratamento utilizando apenas H_2O_2 foi eficiente na redução das concentrações desses compostos já nas dosagens mais baixas, tendo aumentado sua eficiência proporcionalmente ao aumento da dosagem de peróxido, bem como, mantendo o cloro residual. A maior eficiência de redução de cloraminas foi de 91,29% na dose de 1,5 mg/L de H_2O_2 . Os tratamentos associando UV-C se mostraram menos eficientes na redução de cloraminas, sendo que, o tratamento durante 1 minuto de UV-C reduziu em 43,55% e o de 3 minutos, 18,06%, ambos na dose de 3 mg/L de H_2O_2 . O tratamento utilizando apenas UV-C foi menos eficiente. Dessa forma, é promissor o uso de H_2O_2 como agente oxidante alternativo ao cloro.

Introdução

A água possui papel fundamental para o desempenho de atividades básicas do dia a dia, como a ingestão, preparo de alimentos e higiene pessoal. Segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento - SNIS 2019 são consumidos diariamente cerca de 153,9 litros de água por habitante, no Brasil. Encontrar mananciais de água não impactados pela poluição tem sido um desafio cada vez maior, devido ao crescimento e desenvolvimento sem planejamento das regiões.

A água para o abastecimento humano deve seguir padrões de qualidade estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº888 de 04 de maio de 2021, sendo o manancial onde a mesma é captada de grande importância. Com a expansão não planejada e despejo de resíduos industriais, residenciais e da agricultura; muitas vezes sem tratamento, os mananciais onde ocorre a captação possuem indicadores de qualidade cada vez piores (CORADI; FIA; PEREIRA-RAMIREZ, 2009).

Segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005, os corpos hídricos que possuem água doce, são divididos em cinco classes conforme seu grau de contaminação, que varia desde a classe especial, onde o corpo hídrico ainda apresenta suas características naturais, não podendo ocorrer nenhum despejo de esgoto, mesmo tratado, ao outro extremo, corpo hídrico enquadrado como classe 4, onde as características do mesmo apenas permitem utilizá-lo para navegação e harmonização paisagística.

O avanço da urbanização tem aumentado os desafios para a captação e o tratamento de água (SUBTIL; MIERZWA; HESPANHOL, 2008). No Brasil, o tratamento de água para abastecimento ocorre predominantemente por processo físico-químico, conhecido como método de tratamento convencional. Esse método emprega uma sequência de operações unitárias (coagulação, floculação, decantação e filtração) de separação da matéria orgânica (MO) e poluentes da água, com utilização agentes químicos a fim de acelerar a operação, finalizando com o processo de desinfecção da água por meio da adição de agente oxidante de matéria orgânica (FERREIRA FILHO, 2017).

Historicamente, o agente oxidante de desinfecção mais utilizado no tratamento de água é o cloro, em diferentes formas: gasosa (Cl_2), como hipoclorito de sódio (NaOCl) ou hipoclorito de cálcio, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (MEYER, 1994; FILHO; SAKAGUTI, 2008). Alguns subprodutos da reação do cloro na água são observados, principalmente trihalometanos, compostos orgânicos de um carbono trissubstituídos de halogênios em sua fórmula. O mais facilmente detectável na água é o clorofórmio (CHCl_3), sendo que esses compostos já revelaram preocupações da comunidade internacional, por serem potenciais causadores de doenças. Além de trihalometanos, outros subprodutos são encontrados, como as cloraminas ou cloro residual combinado, produto formado a partir da amônia, combinada com o ácido hipocloroso. As cloraminas conferem odor e sabor marcante de cloro na água

e podem ser tóxicos em altas concentrações. Suas concentrações dependem da quantidade de cloro adicionada à água, teor de nitrogênio amoniacal, pH, temperatura e tempo de reação (MEYER, 1994).

Agentes oxidantes alternativos ao cloro vêm sendo utilizados com sucesso, como ozônio (O₃), luz ultravioleta (UV), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e reações empregando Fe⁺³. Essas alternativas não são largamente testadas em tratamento de água para consumo humano mas são amplamente utilizadas no tratamento de efluentes (ARAUJO *et al.*, 2014).

O H₂O₂ é um oxidante versátil, podendo ser convertido em radicais hidroxila ([•]OH) através da catálise, com ou sem o uso de radiação, além disso, pode atuar como agente oxidante ou redutor em diferentes situações (RUAS,2008).

Diante da demanda de utilização de diferentes métodos de desinfecção da água, o presente trabalho tem por objetivo analisar a possibilidade de uso de H₂O₂ no tratamento de água, com ou sem UV, como agente oxidante alternativo à cloração, para prevenir a formação de cloraminas ou cloro residual combinado.

Materiais e Métodos

Os experimentos foram conduzidos em estação de tratamento de água (ETA) localizada na Serra Gaúcha, utilizando água de manancial de moderada qualidade, pois tem seu curso em área urbanizada. A Figura 1 apresenta o fluxograma dos experimentos realizados com as dosagens e volumes de cada reagente utilizado.

Com o intuito de testar um agente oxidante alternativo ao cloro e consequente redução da geração de cloraminas, mantendo a concentração de cloro residual prevista na legislação, uma série de testes foram realizados com a água bruta do manancial de abastecimento. As etapas de testagem compreenderam a caracterização da água bruta, dosagem de H₂O₂ e de sulfato de alumínio, teste de jarros, filtração e os testes oxidativos somente com H₂O₂, somente radiação UV e a interação de H₂O₂/UV. Ao final de todos os testes foram analisados cloro livre residual, cloro total, turbidez, pH e H₂O₂.

Ensaios de bancada (Jar Test)

Os ensaios foram realizados em *Jar Test* com 6 copos contendo 2 litros de água bruta cada. Foi adicionado aos copos 0,5ml; 1,0ml; 1,5ml; 3,0ml e 6,0 ml da solução de H₂O₂ 0,1% para obter os teores de 0,25mg/l; 0,50mg/l; 0,75mg/l; 1,50mg/l; 3,00mg/l respectivamente, e agitado por 2 min a 140 rpm.

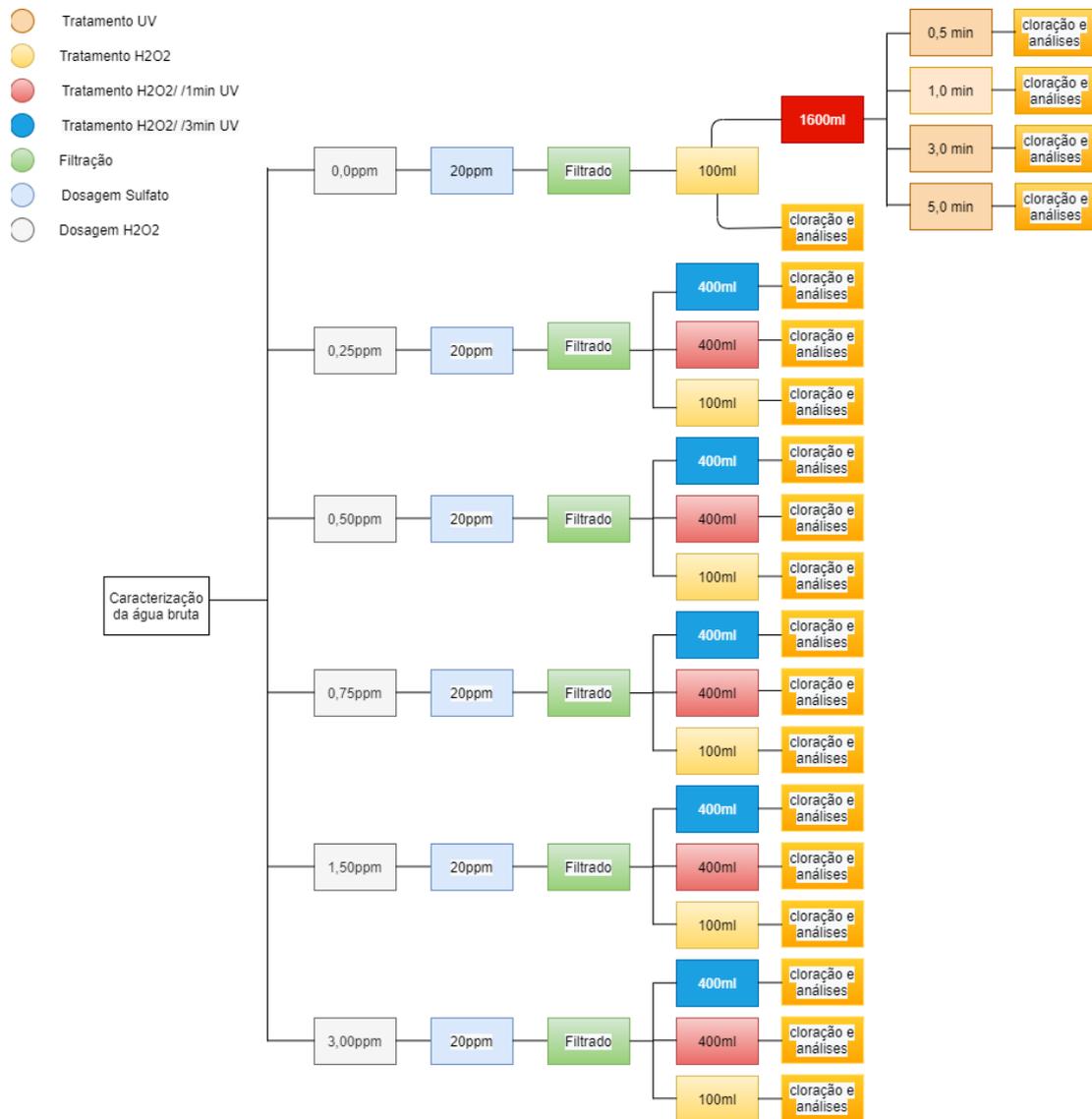


Figura 1 - Fluxograma dos tratamentos do experimento

Após 40 min, foi adicionado, sob agitação, 2 ml de sulfato de alumínio 2% em cada copo a fim de obter a concentração de 20 mg/l. A dosagem de sulfato utilizada foi a mesma utilizada na ETA no momento do experimento. O tempo de 40 min foi definido como o tempo de adução da água bruta proveniente do manancial até o ponto de aplicação do sulfato na ETA

A fim de simular a velocidade de mistura no floculador foram utilizados os seguintes gradientes de velocidade: mistura rápida: 140 rpm durante 1 min (adição do coagulante); 80 rpm durante 2 min; 60 rpm durante 4 min e 50 rpm durante 8 min.

Decorridos os 15 min da etapa de floculação, as amostras permaneceram em repouso por 2 horas, após esse período, foram filtradas em algodão aproximadamente 1,7 litros para proceder os ensaios de oxidação.

Testes com peróxido de hidrogênio

Alíquotas de 100 ml foram retiradas de cada um dos ensaios e transferidas para béqueres de 250 ml. Dessas alíquotas foram realizadas as análises de H_2O_2 , que constituíram na retirada de algumas gotas da amostra e pingadas sobre a fita de leitura. Após as análises de H_2O_2 , foram adicionados em cada copo 3 ml da solução de hipoclorito de sódio 0,1%, correspondendo a 3 mg/l. A adição de cloro foi realizada para avaliar se a reação de cloro com peróxido iria influenciar a formação de cloraminas e os teores de cloro residual. Decorridos 20 min após a adição do hipoclorito, foram realizadas as análises complementares.

Testes com h_2O_2 / uv-C

Duas alíquotas de 400 ml cada, foram transferidas para béqueres de 500 ml para proceder os tratamentos de H_2O_2 /UV.

Para os tratamentos de UV, foi utilizado um reator composto por 2 lâmpadas UV-C de 9W, protegidas por uma cápsula de vidro. A câmara do reator tem capacidade de armazenagem de 400 ml de amostra.

Os ensaios com luz UV foram realizados em bateladas onde, as alíquotas eram depositadas no reator, o dispositivo era ligado e cronometrado os tempos de 1 min e 3 min para cada tratamento. Após decorrido o tempo do reator eram realizadas as análises de peróxido residual. Em seguida, essas amostras eram cloradas com 3 ml da solução de hipoclorito de sódio 0,1%, correspondendo a 3 mg/l e realizadas análises finais.

Testes com radiação uv-C

Quatro alíquotas de 400 ml cada, foram transferidas para os recipientes que não continham H_2O_2 . As alíquotas foram transferidas para o reator onde permaneciam no regime de batelada por 0,5 min; 1,0 min; 3,0 min e 5,0 min. Após, foram novamente transferidas para o béquer onde foram realizadas as análises de peróxido residual. Em seguida foram adicionados 3 ml da solução de hipoclorito de sódio 0,1%, correspondendo a 3 mg/l e analisados os parâmetros cloro livre residual, cloro total, pH e turbidez após 20 min de contato.

Resultados e Discussão

A água bruta apresentava-se com boa qualidade, estando límpida, com baixa turbidez ($16 \pm 2,12$ NTU), cor ($36 \pm 3,54$ mg/l Pt-Co) e matéria orgânica ($5,3 \pm 0,14$ mg/l). O pH apresentava valores condizentes com a média histórica para aquele manancial, que se situa na faixa entre 6,8 e 7,2 e temperatura $23 \pm 0,00$ °C.

Para todos os experimentos realizados foi avaliada a concentração residual de H_2O_2 , foram avaliadas as concentrações de cloro livre, cloro total, cloro combinado (cloraminas), pH e turbidez.

Tratamento com peróxido de hidrogênio

Os tratamentos utilizando H_2O_2 foram realizados sob cinco concentrações e comparados com a amostra sem o reagente. Os resultados estão apresentados na Tabela 1. As amostras submetidas a diferentes doses de peróxido de hidrogênio tiveram uma redução considerável nos níveis de cloraminas, conforme ocorreu o aumento de dosagem do H_2O_2 .

Tabela 1 - Resultados do tratamento com H_2O_2

Dosagens (mg/l)	Tratamento com H_2O_2					
	H_2O_2 (mg/l)	Cloro livre (mg/l)	Cloro Total (mg/l)	Cloro Combinado (mg/l)	pH	Turbidez (NTU)
0,00		$0,48 \pm 0,10$	$2,03 \pm 0,08$	$1,55 \pm 0,18$	$7,5 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,3$
0,25	$<0,2 \pm 0,00$	$1,17 \pm 0,83$	$1,80 \pm 0,21$	$0,64 \pm 0,62$	$7,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$
0,50	$0,4 \pm 0,00$	$1,07 \pm 0,71$	$1,61 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,74$	$7,5 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,0$
0,75	$0,6 \pm 0,00$	$1,23 \pm 0,93$	$1,64 \pm 0,42$	$0,41 \pm 0,51$	$7,4 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$
1,50	$1,3 \pm 0,00$	$1,15 \pm 0,46$	$1,28 \pm 0,34$	$0,14 \pm 0,12$	$7,3 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,0$
3,00	$2,4 \pm 0,00$	$0,79 \pm 0,36$	$0,97 \pm 0,37$	$0,19 \pm 0,01$	$7,3 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,0$

As cloraminas resultantes podem ser provenientes da presença de amônia na água que reage com o cloro aplicado (MEYER, 1994). Analisando os resultados de cloro livre e total, percebe-se que houve um expressivo aumento nos teores de cloro livre, enquanto os teores de cloro total mantiveram-se estáveis nas dosagens de 0,5 e 0,75 mg/L. Em geral, ambos diminuíram conforme havia aumento na dosagem do peróxido.

Um estudo mais detalhado sobre a dinâmica da formação desses compostos pode elucidar quais são os mecanismos de reações envolvidos na dinâmica de formação desses compostos clorados. Uma possibilidade é que o cloro esteja reagindo com o H_2O_2 formando ácido, este por sua vez, irá reagir com a molécula de cloramina, promovendo sua quebra. A diminuição dos níveis de cloramina acarretam, de forma geral, aumento nos teores de cloro livre residual. Isso contribui com a manutenção dos níveis de cloro residual na rede de distribuição, tendo, como consequência, um menor consumo de cloro.

Vasconcelos, Junior e Silva (2019) obtiveram redução nos custos do pré-oxidante ao substituir o cloro gasoso pelo peróxido de hidrogênio na pré-oxidação. Perrucci, Rodrigues e Silva (2017), obtiveram êxito na remoção de trihalometanos utilizando peróxido de hidrogênio em substituição ao cloro na pré-oxidação. Estes estudos, somados ao resultado desse trabalho, comprovam a viabilidade da utilização do H_2O_2 para uso alternativo ao cloro no combate à formação de subprodutos clorados e redução nos custos.

Tratamento com peróxido de hidrogênio e radiação UV-C

O uso de H_2O_2 aliado ao uso de radiação UV-C foram submetidas a dois tratamentos com diferentes tempos de exposição à radiação, 1 e 3 minutos (Tabela 2). A partir dos resultados podemos observar que, aumentado o tempo de exposição de radiação à amostra, a degradação do peróxido foi maior, porém a redução nos teores de cloraminas são muito menores que o tratamento utilizando apenas H_2O_2 , tendo inclusive aumentado nas menores dosagens de peróxido. Esse fato pode estar associado ao aumento da concentração de radicais hidroxila provenientes da quebra do H_2O_2 pela radiação UV-C. Esses radicais podem estar reagindo com os ácidos hipoclorosos e íons hipoclorito ou ainda estarem competindo entre si e formando peróxido de hidrogênio ou radicais menos reativos.

Processos utilizando a combinação de H_2O_2 /UV normalmente são eficientes na oxidação de compostos orgânicos. Brito et al (2011) alcançaram redução de 97% de nitrogênio amoniacal utilizando o processo H_2O_2 /UV no tratamento de chorume porém, com dosagens mais elevadas e tempos de UV muito altos, por consequência da qualidade do líquido objeto do trabalho.

Ambos os tratamentos mantiveram os níveis de cloro livre previstos pela legislação ($>0,2$ mg/L) e comportamentos de pH e de turbidez semelhantes.

Por apresentarem resultado inferior ao encontrado no tratamento utilizando apenas H_2O_2 , esta prática parece ser inviável do ponto de vista econômico para introdução em uma unidade de tratamento de água uma vez que, está se adicionando um tratamento adicional (reator UV-C) e aumentando tempo de tratamento e os custos associados.

A Figura 02 mostra o gráfico do percentual de cloraminas que permaneceram após cada tratamento de H₂O₂ com e sem luz UV-C. Considerando a quantidade de cloraminas na amostra controle (sem H₂O₂, nem UV-C) como sendo 100%, pode ser observado que a quantidade de cloraminas remanescentes no tratamento que utilizou somente H₂O₂ foi inferior aos outros tratamentos e teve um decréscimo conforme houve aumento a dosagem de peróxido. A maior remoção de cloraminas aconteceu na dosagem de 1,5 mg/L de H₂O₂ e atingiu o patamar de 91,29%. Nos tratamentos com radiação UV-C, na dosagem de 3 mg/L de H₂O₂ obteve melhores resultados, removendo 43,55% de cloro combinado em 1 minuto e 18,06% em 3 minutos.

A adição de H₂O₂ na etapa de coagulação/floculação pode ter levado ao maior consumo desse agente na oxidação da matéria orgânica. Testes após o processo de decantação poderiam ser realizados para avaliar uma provável redução do consumo desse oxidante. Dessa forma, estima-se que ao final do processo sobrariam menos cargas orgânicas e, conseqüentemente se formariam menos cloraminas.

Tabela 2 - Tratamento utilizando peróxido de hidrogênio com adição de 1 min e 3 min de UV-C

Tratamento com H ₂ O ₂ / 1min UV-C						
Dosagens (mg/l)	H ₂ O ₂ (mg/l)	Cloro livre (mg/l)	Cloro Total (mg/l)	Cloro Combinado (mg/l)	pH	Turbidez (NTU)
0,00		0,48 ± 0,10	2,03 ± 0,08	1,55 ± 0,18	7,5 ± 0,3	0,8 ± 0,3
0,25	<0,2 ± 0,00	0,28 ± 0,01	1,98 ± 0,22	1,70 ± 0,21	7,3 ± 0,0	0,5 ± 0,3
0,50	0,5 ± 0,07	0,65 ± 0,08	1,77 ± 0,08	1,12 ± 0,16	7,3 ± 0,1	0,5 ± 0,0
0,75	0,7 ± 0,07	0,44 ± 0,19	1,70 ± 0,18	1,26 ± 0,01	7,2 ± 0,0	0,5 ± 0,1
1,50	1,2 ± 0,00	0,27 ± 0,13	1,33 ± 0,15	1,06 ± 0,02	7,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1
3,00	2,6 ± 0,14	0,35 ± 0,01	1,22 ± 0,13	0,88 ± 0,12	7,3 ± 0,1	0,4 ± 0,0
Tratamento com H ₂ O ₂ / 3min UV-C						
0,00		0,48 ± 0,10	2,03 ± 0,08	1,55 ± 0,18	7,5 ± 0,3	0,8 ± 0,3
0,25	<0,2 ± 0,00	0,16 ± 0,04	1,81 ± 0,01	1,65 ± 0,03	7,2 ± 0,1	0,5 ± 0,2
0,50	0,4 ± 0,00	0,30 ± 0,13	1,71 ± 0,28	1,41 ± 0,40	7,2 ± 0,1	0,5 ± 0,0
0,75	0,7 ± 0,07	0,30 ± 0,06	1,77 ± 0,31	1,48 ± 0,37	7,2 ± 0,1	0,4 ± 0,0
1,50	1,0 ± 0,00	0,23 ± 0,03	1,51 ± 0,30	1,28 ± 0,28	7,2 ± 0,1	0,4 ± 0,0
3,00	2,0 ± 0,00	0,28 ± 0,11	1,55 ± 0,11	1,27 ± 0,23	7,2 ± 0,1	0,4 ± 0,0

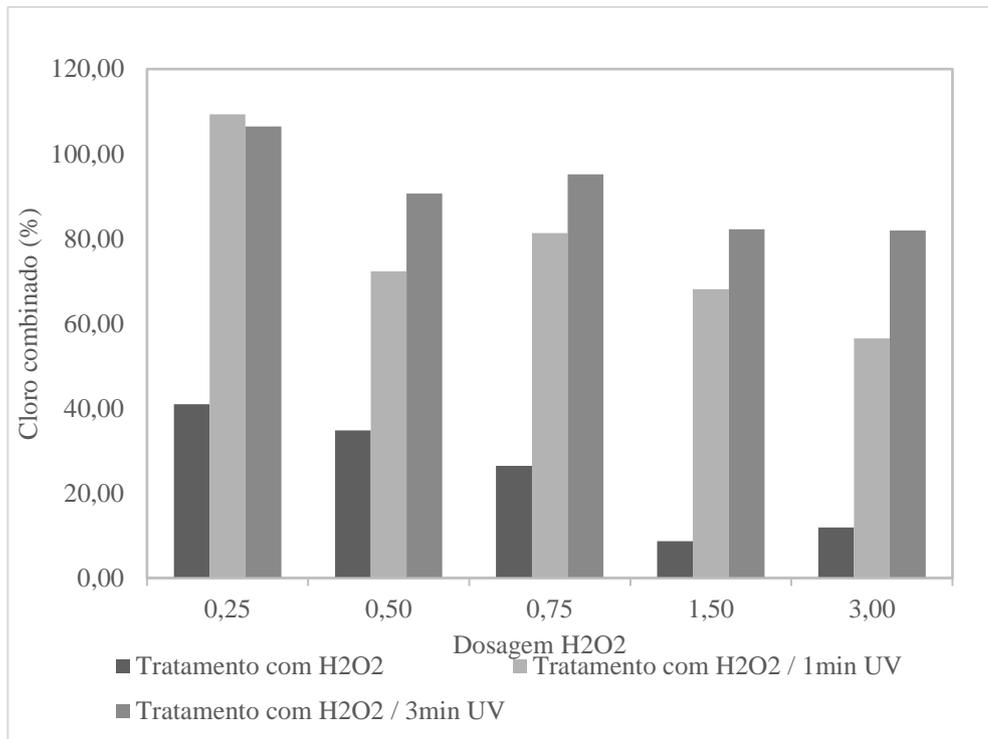


Figura 02 - Comparativo de cloro combinado remanescente após os tratamentos utilizando H₂O₂ sem e com UV-C (nos tempos de 1 minuto e 3 minutos)

Tratamento utilizando apenas radiação UV-C

Utilizando apenas a luz UV-C no processo de oxidação (Tabela 3) foi observado que tempos de contato menores (0,5 e 1 minuto) tiveram um pequeno aumento nos níveis de cloro residual livre e uma maior redução no nível de cloro combinado. Esse fato pode estar associado ao poder sanitizante da UV-C que pode ter eliminado os microrganismos patogênicos, com isso, houve uma diminuição no consumo de cloro (em 0,5 minutos), que voltou a aumentar com maiores tempos de contato (3 e 5 minutos). Esse aumento no consumo de cloro com tempos de contato de UV-C maiores não ficou elucidado, uma possibilidade para que isso esteja ocorrendo é o fato da luz UV-C estar reagindo com alguma molécula não detectada que estaria competindo com o cloro livre, diminuindo sua disponibilidade.

O tratamento utilizando apenas radiação UV-C não se apresenta como uma alternativa do ponto de vista econômico pois, apresentou um percentual de redução de cloraminas muito abaixo do encontrado utilizando-se apenas o peróxido de hidrogênio, sendo esse, uma alternativa mais barata ao uso radiação UV-C.

Tabela 3 - Tratamento utilizando apenas luz UV-C como oxidante.

Tratamento com UV-C					
Dosagens (min)	Cloro livre (mg/l)	Cloro Total (mg/l)	Cloro		Turbidez (NTU)
			Combinado (mg/l)	pH	
0,0	0,48 ± 0,10	2,03 ± 0,08	1,55 ± 0,18	7,5 ± 0,3	0,8 ± 0,3
0,5	0,78 ± 0,35	2,07 ± 0,17	1,29 ± 0,18	7,5 ± 0,3	0,7 ± 0,0
1,0	0,75 ± 0,43	2,01 ± 0,07	1,27 ± 0,36	7,6 ± 0,2	0,6 ± 0,0
3,0	0,59 ± 0,23	1,93 ± 0,08	1,34 ± 0,14	7,5 ± 0,2	0,6 ± 0,0
5,0	0,50 ± 0,50	1,82 ± 0,37	1,33 ± 0,13	7,5 ± 0,1	0,6 ± 0,0

Considerações Finais

Com o presente trabalho é possível concluir que o H₂O₂ apresenta potencial para redução de formação de cloraminas, mantendo os teores de cloro livre residual dentro dos previstos na legislação vigente. O melhor resultado foi obtido quando utilizado apenas o H₂O₂, sem tratamentos adicionais de luz UV-C. A maior eficiência de redução de cloraminas foi de 91,29% na dose de 1,5 mg/L de H₂O₂.

O tratamento utilizando UV-C e H₂O₂ apresentou percentual de redução de cloraminas abaixo daquele que utilizou apenas H₂O₂. O tratamento com irradiação UV-C durante 1 minuto reduziu em 43,55% e o de 3 minutos, 18,06%, ambos na dose de 3 mg/L de H₂O₂. A utilização do tratamento apenas com luz UV-C não obteve resultados satisfatórios para redução de cloraminas.

O uso de H₂O₂, apresenta-se como um processo promissor para aplicação nas ETAs que operam com mananciais impactados. Seu uso pode ser testado após o processo de decantação, o que poderia reduzir o consumo. Além da redução da formação de cloraminas, o produto é de fácil transporte e aplicação aos sistemas de tratamento existentes.

Agradecimentos

Os Autores gostariam de agradecer Companhia Riograndense de Saneamento - Superintendência Regional Nordeste; a Universidade Estadual do Rio Grande do Sul – Unidade Bento Gonçalves, pelo apoio recebido.

Referências Bibliográficas

Araújo, K. S. de; Malpass, G. R. P.; Urias, P. M.; Cunha, P. C. R. da. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL.5, 2014, Belo Horizonte. **V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Belo Horizonte/MG**. Belo Horizonte: Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2014. v. 1, p. 12-20.

Brasil. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: 25º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2019. Brasília: SNS/MDR, 2020. 183 p.: il.

Brito, N. N. de. *et al.* Avaliação da Redução da Poluição do Chorume Tratado por Processo Fotoquímico. **Unip**, [S.I.], v. 1, n. 3, p. 20-30, 17 out. 2011.

Coradi, P.; Fia, R.; Pereira-Ramirez, O. Avaliação da qualidade da água superficial dos cursos de água do município de Pelotas-RS, Brasil. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 46-56, 30 ago. 2009. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.85>.

Ferreira Filho, Sidney Seckler. **TRATAMENTO DE ÁGUA: concepção, projeto e operação de estações de tratamento**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2017.

FERREIRA FILHO, Sidney Seckler; SAKAGUTI, Mariane. Comportamento cinético do cloro livre em meio aquoso e formação de subprodutos da desinfecção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 198-206, jun. 2008.

Ministério da Saúde/Gabinete do Ministro. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021

Ministério Do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília, DF.

Meyer, S. T.. O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 99-110, mar. 1994. Trimestral.

Perrucci, C. J.; Rodrigues, S. G. C.; Silva, E. P. da. Aplicação de peróxido de hidrogênio em substituição ao cloro na etapa de pré-oxidação no processo de tratamento de águas de abastecimento como alternativa para a redução da formação de trihalometanos. In: congresso brasileiro da associação brasileira de engenharia sanitária ambiental, 1., 2017, S.I. **Anais [...]**. S.I: Abes/aesabesp, 2017. p. 151-158.

RUAS, D. B. Aplicação do processo oxidativo avançado H2O2/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2008.

SUBTIL, Eduardo; MIERZWA, José; HESPANHOL, Ivanildo. Avaliação do desempenho do sistema UV/H2O2 no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [S.L.], v. 4, n. 3, p. 169-180, 31 dez. 2009. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.110>.

Vasconcelos Junior, E. M. de; Silva, S. F. da. Aplicação de peróxido de hidrogênio em substituição ao cloro gasoso na etapa de pré oxidação no processo de tratamento de águas de abastecimento como alternativa para a redução de custo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 30., 2019, Natal. **Anais [...]**. Natal: Abes, 2019. p. 1-5.

SOLUÇÕES ALTERNATIVAS COLETIVAS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO: ESTUDO DE CASO NA ÁREA RURAL DE LAGES/SC

| ID 18859 |

1José Alfredo Dallarmi da Costa, 2Sérgio Luciano Galatto, 3Bruna Borsatto Lima

*1Universidade do Extremo Sul Catarinense, jdc@unescc.net; 2Universidade do Extremo Sul
Catarinense, sga@unescc.net; 3Universidade do Extremo Sul Catarinense, brunabl@unescc.net*

Palavras-chave: Solução alternativa coletiva de abastecimento de água (SAC), desinfecção de água, risco sanitário.

Resumo

A solução alternativa coletiva de abastecimento de água (SAC) para consumo humano destina-se a fornecer água potável, a partir de captação subterrânea ou superficial, com ou sem canalização e sem rede de distribuição. Como requisito da Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021, captação em manancial superficial exige filtração seguido de desinfecção, bem como captação em manancial subterrâneo exige processo de desinfecção. Esta portaria ainda exige responsável técnico habilitado pela operação da SAC; comprovação de regularidade junto ao órgão ambiental e de recursos hídricos; laudo de análise dos parâmetros de qualidade de água e plano de amostragem. Este estudo consistiu em análise de dados construídos e fundamentados com base no Diagnóstico de Sistemas Alternativos Coletivos (SAC) de abastecimento de água aplicados em área rural inclusos na Revisão do Plano Municipal de Saneamento Básico de Lages. Após descrição e discussão dos dados, verificou-se que os SAC não atendem às exigências da Portaria nº 888/2021 tais como não possui técnico responsável, não executa plano de monitoramento através de quantidade mínima de análises exigidas e sem instalações adequadas para desinfecção de água em poços tubulares e filtração/desinfecção de água de nascentes. Os sistemas Salta-Z implantados, embora aparelhados com instalações adequadas, não são operados corretamente. Ações de vigilância em saúde em área rural, as quais competem às secretarias de saúde municipais, devem incluir cadastro, inspeção, monitoramento de água e desenvolvimento de programas de educação em SAC, bem como atuação junto aos seus responsáveis, garantindo adoção de medidas corretivas quando identificados riscos à saúde. Portanto, deve-se priorizar a Vigilância Sanitária para execução de programas de educação sanitária para população

rural, conscientizando as pessoas para práticas mais saudáveis e seguras para abastecimento de água e atendimento às legislações vigentes, prevenindo riscos sanitários e impactos aos sistemas de saúde.

Introdução

Muitas enfermidades são ocasionadas pelo consumo de água contaminada por agentes patogênicos como bactérias, vírus, protozoários, helmintos e substâncias químicas. Conforme Art. 3º da Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021, toda água destinada ao consumo humano, distribuída coletivamente por meio de solução alternativa coletiva de abastecimento de água deve ser objeto de controle e vigilância da qualidade de água.

O controle da qualidade da água é de responsabilidade de quem oferece o abastecimento coletivo ou de quem presta serviços alternativos de distribuição. No entanto, cabe às autoridades de saúde pública das diversas instâncias de governo a missão de verificar se a água consumida pela população atende às determinações da legislação supracitada, inclusive no que se refere aos riscos que os sistemas e soluções alternativas de abastecimento de água representam para a saúde pública.

A solução alternativa coletiva de abastecimento de água (SAC) para consumo humano destina-se a fornecer água potável, a partir de captação subterrânea ou superficial, com ou sem canalização e sem rede de distribuição (BRASIL, 2019). O SAC difere da solução alternativa individual (SAI) pois este, atende a domicílios residenciais com uma única família (BRASIL, 2021).

De acordo com Decreto nº 9.606/2018, tecnologia social de acesso à água é um conjunto de técnicas e métodos aplicados para captação, armazenamento, uso e a gestão da água, desenvolvidos a partir da interação entre o conhecimento local e técnico, apropriados e implementados com a participação da comunidade (BRASIL, 2018).

Conforme requisito da Portaria nº 888/2021, para abastecimento de consumo humano por SAC com captação em mananciais superficiais, deve ser feito tratamento por filtração seguido de desinfecção por cloro. Para abastecimento por SAC com captação em mananciais subterrâneos deve ser realizado tratamento por desinfecção com cloro, bem como exigência de monitoramento de qualidade da água para ambas.

Ainda conforme Art. 15 da Portaria nº 888/2021, o responsável pelo SAC deve requerer, junto à autoridade municipal de saúde pública, autorização para o fornecimento de água tratada, especificando: responsável técnico habilitado pela operação da solução alternativa coletiva; comprovação de regularidade junto ao órgão ambiental e de recursos hídricos; laudo de análise de parâmetros de qualidade de água e plano de amostragem.

Segundo o Art. 29º da Portaria nº 888/2021, os sistemas de abastecimento de água que

utilizam mananciais superficiais, devem passar por monitoramento mensal de *Escherichia coli* no ponto de captação. Além disso, devem elaborar e submeter para análise da autoridade municipal de saúde pública o plano de amostragem de cada sistema e solução, respeitando os planos mínimos de amostragem.

Tabela 1 - Número mínimo e frequência mínima de amostragem para controle de qualidade de água de SAC para fins de análises físicas, químicas e microbiológicas em função do tipo de manancial e do ponto de amostragem.

Parâmetro	Tipo de manancial	Saída do tratamento	Número de amostras no ponto de consumo (para cada 1.000 hab.)	Frequência de amostragem
Cor aparente, pH, coliformes totais e <i>Escherichia coli</i>	Superficial	1	1	Semanal
	Subterrâneo	1	1	Mensal
	Superficial	1	1	Semanal
Turbidez	Subterrâneo	1	1	Semanal na saída do tratamento; mensal no ponto de consumo
Residual de desinfetante	Superficial ou subterrâneo	1	1	Diário
Demais parâmetros	Superficial ou subterrâneo	1		Semestral

Fonte: Anexo 15 da Portaria nº 888/2021

De acordo com Tubbs Filho (2019), são importantes as conquistas obtidas por legislações específicas seguras aos sistemas alternativos coletivos que permitem garantir a qualidade da água oferecida a população. No entanto, áreas periféricas rurais e periurbanas persistem com inexistência de planejamento e implementação das políticas públicas para o saneamento básico e segurança da potabilidade da água.

De acordo com Mastropaulo (2018), em análise de qualidade de água de soluções alternativas coletivas de abastecimento em uma prefeitura regional do município de São Paulo foi verificada presença de coliformes termotolerantes, *E. coli*, cistos de protozoários patogênicos *Cryptosporidium* spp. e *Giardia* spp. sendo que os padrões de potabilidade não foram atendidos para 41% das amostras, refletindo sobre o papel da vigilância sanitária quanto à qualidade da água distribuída à população a partir dos SAC.

De acordo com Morais (2014), soluções alternativas coletivas de Matelândia/PR apresentaram 75% das amostras fora dos padrões de potabilidade e contaminação por *E. coli* em 28,12% das amostras, sendo necessário trabalho intensivo da vigilância de qualidade de água no meio rural e ações de esclarecimento e mudança no comportamento da população para novas práticas de saúde.

Material e Métodos

Este estudo consistiu em análise de dados construídos e fundamentados com base no Diagnóstico de Sistemas Alternativos Coletivos (SAC) de abastecimento de água aplicados em área rural inclusos na Revisão do Plano Municipal de Saneamento Básico de Lages (PREFEITURA MUNICIPAL DE LAGES, 2020) e auxiliado por pesquisa bibliográfica em artigos científicos, manuais e portarias que embasam os procedimentos de controle e vigilância em saúde ambiental relacionada à qualidade da água para consumo humano e seu padrão potabilidade.

Local da Pesquisa

Este estudo foi realizado com Soluções Alternativas Coletivas de Abastecimento de Água para consumo humano na área rural do Município de Lages/SC.

O município de Lages está localizado no Planalto Catarinense, coordenadas geográficas: Latitude 27° 49' 0" Sul e Longitude: 50° 19' 35" Oeste, área de 2.632 km², altitude de 930 m, densidade demográfica de 59,56 hab./km² (BRASIL, 2010). Censo IBGE (2010) apresentou população de 156.727, sendo 153.348 habitantes (97,84%) na área urbana e 3.379 (2,16%) na área rural.

Com relação a população rural, o município acompanha tendência nacional de redução enquanto a população urbana aumentou significativamente ao longo de um período de 40 anos (1970 a 2010). Devido à grande extensão territorial do município de Lages, a população da área rural se apresenta cada vez mais dispersa, dificultando o fornecimento de serviços públicos à estas localidades (PREFEITURA MUNICIPAL DE LAGES, 2020).

A amostragem se refere a SAC implantados na área rural e operados pelas próprias comunidades (Figura 1).

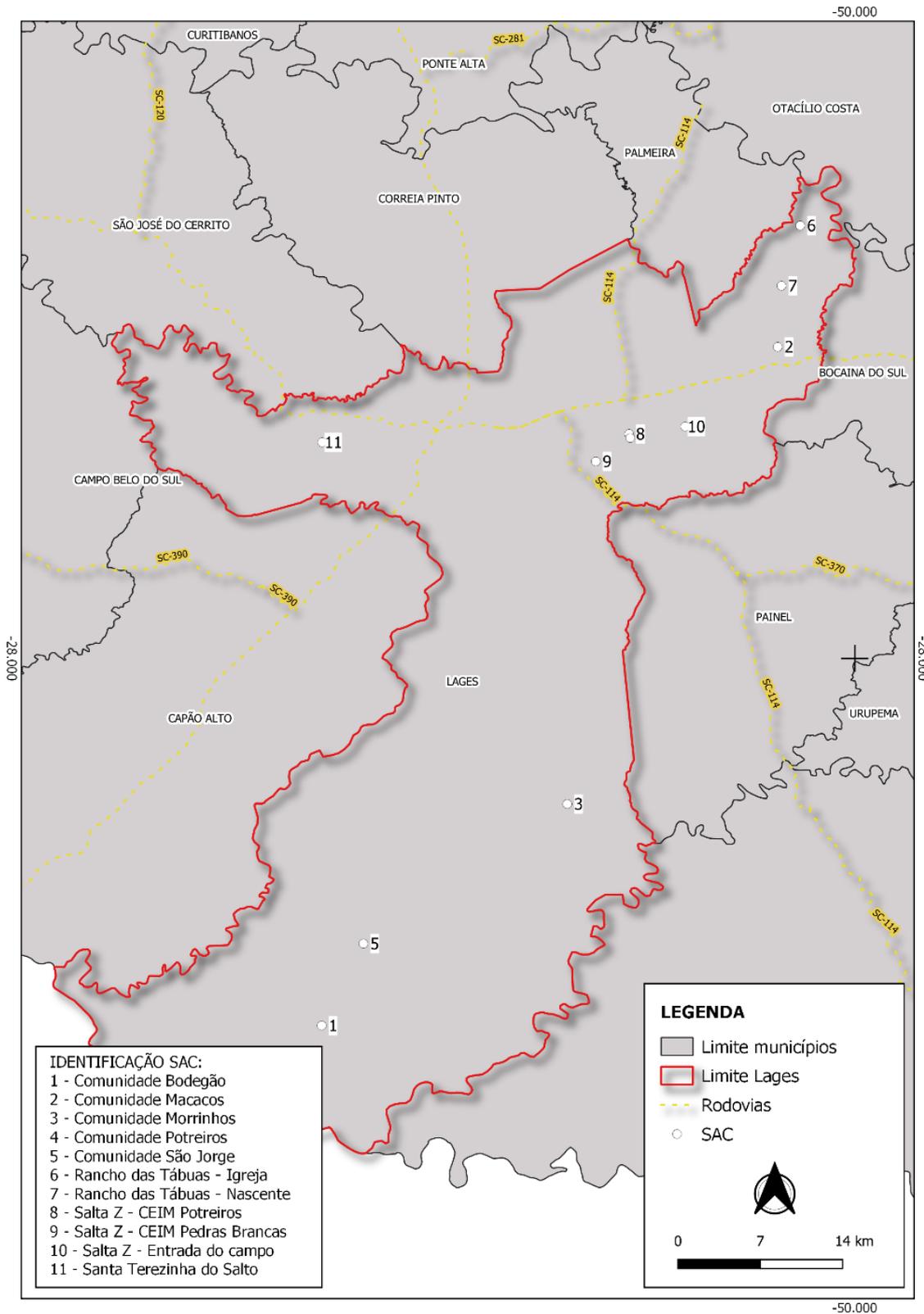


Figura 1: Mapa de Localização de SAC na área rural de Lages, SC.

Fonte: Centro de Pesquisa e Estudos Ambientais – CPEA/IPAT/UNESC, 2019.

A Tabela 2 detalha uma listagem de 13 SAC comunitários na área rural de Lages, com população estimada de 716 habitantes atendidos em aproximadamente 216 ligações.

Tabela 2 - Listagem de SAC Comunitários previstos em área rural.

SAC comunitários	Distrito	População	Ligações	Hidrometração	Desinfecção por cloração	Tipo captação	Reservação (PRFV) (m3)	Cobrança de taxa	Outorga de uso junto a SDS
Rancho de Tábuas - Igreja	Índios	100	26	não	não	Poço tubular 123 m	20	sim	não
Rancho de Tábuas - Nascente	Índios	9	3	não	não	Nascente	não	não	não
Macacos	Índios	96	29	sim	não	Poço tubular 162 m	20	sim	não
Distrito Índios - Igreja	Índios	139	42	sim	não	Poço tubular	20	sim	não
Distrito Índios	Índios	50	15	não	não	Ainda não instado poço tubular	não	sim	não
Potreiros	Índios	70	22	não	não	Nascente protegida Caxambu	15	sim	não
Rancho de Tábuas (Comunidade Santa Catarina)	Índios	109	33		não	Ainda não instado poço tubular		não	não
Santa Terezinha do Salto	Salto Caveiras	73	22	não	não	Nascente	10	não	não
Bodegão	Coxilha Rica	20	9	não	não	Nascente com proteção	5	não	não
Comunidade Raposo	Coxilha Rica	50	15	não	não	Nascente	5	não	não
Sistema Salta-Z: Comunidade Pedras Brancas	Índios	Escola	0	não	não	Nascente	5	não	não
Sistema Salta-Z: Comunidade Potreiros	Índios	Escola	0	não	não	Nascente protegida Caxambu	5	não	não
Sistema Salta-Z: Comunidade Estrada do Campo	Índios	NI	NI	não	não	Nascente	5	não	não
Total		716	216						

Fonte: adaptado de Revisão do PMSB Lages (2020)

Resultados e discussões

Algumas captações de SAC são feitas em nascentes e outras por poços tubulares profundos (alguns com mais de 100 m de profundidade), sendo a água armazenada em reservatórios em PRFV

locados em cotas mais elevadas, para posteriormente abastecer água por gravidade, por meio de mangueiras de borracha para residências das comunidades rurais.

Nesse levantamento foram listados dez SAC comunitários nos três distritos e mais três sistemas Salta-Z implantados pela Vigilância Sanitária no distrito de Índios. Ressalta-se que o SAC pode solicitar à Vigilância Sanitária Municipal para que se realize análises de pH, cor, turbidez, Cloro Residual Livre, Coliformes Totais e *Escherichia coli* na água de captação ou de distribuição, para averiguar qualidade para consumo humano. Segue descrições sucintas de cada SAC.

1. SAC – Rancho de Tábuas – Igreja: Atende a 23 famílias, posto de saúde, igreja, salão paroquial e escola, com captação e adução de água por recalque para reservatório elevado e distribuição para a comunidade. As residências não possuem hidrômetros, não sendo informado o valor de taxa cobrada por usuário. A comunidade não tem protocolo de outorga de uso junto à Secretaria de Desenvolvimento Sustentável (SDS), bem como poucos usuários pagam a taxa mensal, inviabilizando ações para melhoria do sistema. Embora não haja nenhum tipo de tratamento de desinfecção, foi verificado no local junto ao poço artesiano, uma casa de química desativada, provavelmente prevista para instalação de bomba dosadora de hipoclorito de sódio para tratamento de desinfecção por cloração, conforme Figura 2.



Figura 2 - A) Poço tubular e casa de química desativada; (B) Reservatório.

Fonte: Centro de Pesquisa e Estudos Ambientais – CPEA/IPAT/UNESC, 2019.

De acordo com alguns moradores da comunidade, haveria indícios de presença de alumínio, sendo providenciado análise de água com resultados na Tabela 3 apresentando parâmetros adequados, incluindo Alumínio, dentro dos padrões de potabilidade conforme exigência da Portaria nº 888/2021.

Tabela 3 - Resultados de análise de água no SAC Rancho de Tábuas - Igreja.

Parâmetro	Unidade	Resultado	VMP
Alumínio	mg/L	<0,1	0,2
Cálcio	mg/L	33,5	NC
Ferro total	mg/L	0,06	0,3
Magnésio	mg/L	10,8	NC
Manganês	mg/L	<0,01	0,1
Amônia	mg/L	<1,0	1,5
Cloretos	mg/L	<5,0	250
Cor aparente	UC Aparente	2	15
pH	-	8,0	6,0 a 9,5
Dureza total	mg/L	128	500
Fluoretos	mg/L	0,2	1,5
Nitrogênio Nitrato	mg/L	0,1	10
Nitrogênio Nitrito	mg/L	<0,1	1
Turbidez	NTU	0,5	5
Coliformes totais	NMP/100mL	<1,1	Ausente
Coliformes Termotolerantes	NMP/100mL	<1,1	NC

Fonte: Adaptado de Relatório de Ensaio Unificado N° 189777/2019, Laboratório de Águas e Efluentes Industrias/UNESC, 2020.

VMP: Valor Máximo Permitido de acordo com Portaria nº 888/2021.

NC: Não contemplado por esta legislação.

2. SAC - Rancho de Tábuas - Nascente: mais afastado, abastece apenas 3 residências, totalizando 9 pessoas.

A captação é composta de uma pequena barragem para acúmulo da água que vem de três nascentes rasas, com água conduzida por valas. Dessa barragem, a água é encaminhada por tubo PVC para uma caixa que atende duas residências por mangueiras de borracha. O transbordo desta caixa alimenta uma segunda barragem com uma bomba submersa que faz recalque de água para uma terceira residência. Não há tratamento de filtração/cloração ao longo da instalação de abastecimento das três residências, não atendendo a Portaria nº 888/2021.

Em uma das residências foi implantado sistema de tratamento por filtro de brita, areia e carvão antracitoso, em forma de leitos em pequeno tanque de PVC, seguindo para um reservatório, conforme modelo Funasa, através de apoio da Epagri (fornecimento dos reservatórios e consultoria) e Semasa (fornecimento do suporte de madeira e materiais do leito filtrante do filtro).

De acordo com morador local, a instalação de filtro trouxe melhoria significativa na qualidade de água, porém, há racionamento no consumo nos meses de verão, sendo necessário investimento para melhorias na captação por nascente ou pesquisa de captação subterrânea por poço tubular profundo.

3. SAC - Macacos: atende residências locais, posto de saúde, igreja e escola municipal, com captação de água subterrânea conduzido a reservatório e distribuição por rede de aproximadamente 10 km, não possuindo nenhum tipo de tratamento. Conforme Relatório de Ensaio/Lacen nº 172701000223 de 09/08/2017, foi acusada presença de coliformes totais, exigindo cloração para desinfecção.

Tabela 4 - Relatório de Ensaio - Lacen nº 172701000223 - 09.08.2017.

Parâmetros	Unidade	Resultado	VMP
Coliformes totais	NMP/100 mL	Presença	Ausência
Escherichia coli	NMP/100 mL	Ausência	Ausência
Turbidez	uT	0,36 uT	5

Fonte: Adaptado de Relatório de Ensaio Lacen (09.08.2017).

Os moradores da comunidade afirmam que a água é de excelente qualidade, mas notam que quando fervida, fica um tipo de resíduo no fundo da chaleira, sendo recomendável análise de ferro e manganês e dureza total.

4. SAC - Associação dos Moradores do Distrito de Índios - Igreja: atende residências, posto de saúde, igreja, escola com captação de água subterrânea de boa qualidade, embora não clorada, por poço tubular profundo, com adução para reservatório e distribuição por gravidade, sendo previsto recursos para implantar sistema de cloração no SAC.

Tabela 5 - Resultados da análise de água do SAC Índios - Igreja.

Parâmetro	Unidade	Resultado	VMP
Alumínio	mg/L	0,1	0,2
Cálcio	mg/L	4,4	NC
Ferro total	mg/L	0,12	0,3
Magnésio	mg/L	1,62	NC
Manganês	mg/L	<0,01	0,1
Amônia	mg/L	0,5	1,5
Cloretos	mg/L	<5,0	250
Cor aparente	UC Aparente	2	15
pH	-	7,9	6,0 a 9,5
Dureza total	mg/L	23	300
Fluoretos	mg/L	0,2	1,5
Nitrogênio Nitrato	mg/L	0,9	10
Nitrogênio Nitrito	mg/L	<0,1	1
Turbidez	NTU	0,5	5
Coliformes totais	NMP/100mL	5,1	Ausente
Coliformes Termotolerantes	NMP/100mL	5,1	NC

Fonte: Adaptado de Relatório de Ensaio Unificado N° 189778/2019, Laboratório de Águas e Efluentes Industrias/UNESC, 2020. (VMP: Valor Máximo Permitido de acordo com Portaria GM/MS N° 888/2021. NC: Não contemplado por esta legislação.)

Houve reclamação de usuários de que a água após fervida deixando resíduo preto no fundo de chaleira, sendo providenciado análise de água com parâmetros dentro dos padrões de potabilidade conforme exigência da Portaria nº 888/2021, com exceção da presença dos coliformes totais, exigindo processo de desinfecção por cloração na saída do poço tubular. A Tabela 5 mostra os resultados de qualidade da água de consumo no SAC Índios.

5. SAC - Associação dos Moradores do Distrito de Índios: sistema alimentado provisoriamente por manancial com nascente em propriedade particular, estando em andamento liberação de recursos financeiros para instalação de poço tubular com bomba, tubulação e reservatório.

6. SAC - Santa Terezinha do Salto: atende residências, posto de saúde e escola com captação em nascente, sendo executado recentes melhorias para proteção da nascente e recalque de água para reservatório, com trabalho em mutirão organizado pela comunidade, com apoio e parceria de Epagri, Secretaria de Agricultura e Semasa em 2019. A Secretaria de Agricultura forneceu motobomba, fios e reservatório de 5 m³ para recalque de água na captação, enquanto que a Semasa forneceu o reservatório de 10 m³ e a Epagri prestou assessoria para execução da melhoria da nascente. Segundo relato dos moradores, a qualidade da água melhorou depois da implantação do sistema, pois anteriormente utilizava-se a água da nascente sem nenhuma proteção. A estrutura de abastecimento conta com caixa de captação de 5 m³ perfurada para entrada e acúmulo de água da nascente. Dentro da caixa perfurada foi instalada uma bomba submersa, a qual é controlada por sistema de boia para recalque da água para um reservatório de 10 m³. Recalque de água é feito por mangueira de borracha DN 1" por cerca de 500 m e um desnível de cerca de 25m até o reservatório de 10 m³ para distribuição por gravidade de água para a comunidade. Para evitar invasão de gado e outros animais de grande porte na captação, foi construída uma cerca de arame farpado ao redor da mesma. O sistema não conta com nenhum tipo de tratamento de filtração/cloração, porém, segundo a Epagri, deverá ser instalado um sistema de dosagem de cloro líquido para desinfecção da água.

7. SAC - Bodegão: atende residências, escola e posto de saúde, com captação por proteção de nascente feito com caixa de concreto, tampada lacrada, conduzido por gravidade até reservatório de 5m³, por mangueira de 1", sendo a seguir distribuída para população através de rede de mangueira. Ao lado da nascente utilizada há uma outra nascente protegida com telhas de fibrocimento, sendo uma reserva para a comunidade. De acordo com moradores, a água é de boa qualidade, porém, não há tratamento de filtração/cloração ou análises de água com frequência determinada. Apenas são realizadas algumas análises de água esporádicas pela vigilância sanitária. Nos meses de verão é

necessário racionamento, pois a quantidade não é suficiente para atender a comunidade, havendo necessidade de alternativa de captação. Para esse objetivo, foi instalado um poço tubular fornecido pela Secretaria Municipal de Agricultura e Secretaria de Desenvolvimento Regional, após solicitação da comunidade para recalque até reservatório de 5 m³, e depois distribuindo para a comunidade por gravidade, porém ainda não concluído pois faltam instalações de rede de mangueiras até as residências, instalação elétrica, cercamento. Portanto, a comunidade continua a utilizar somente a água da nascente.

8. SAC - Comunidade de Potreiros: possui captação de água em nascente protegida por sistema Caxambu implantado pela Epagri em 2005, seguindo por gravidade para reservatório e distribuído para a comunidade por mangueiras. De acordo com morador, percebe-se que quando chove, ocorre uma leve turbidez na água, porém não há nenhum tipo de tratamento e as análises são realizadas esporadicamente pela Vigilância Sanitária.

9. SAC - Rancho de Tábuas (Comunidade Santa Catarina): ainda atendido por SAI, sendo previsto recursos financeiros do município para aquisição e instalação completa de poço tubular com bomba, tubulações e reservatório para SAC.

10. SAC - Comunidade Raposo: previsto sistema de proteção de nascente, reservatório, cloração e distribuição de água tratada para 15 residências.

11. Projetos Salta-Z

O Salta-Z é um projeto da Fundação Nacional de Saúde (Funasa) com objetivo de fornecer água tratada para comunidades mais isoladas, onde não é viável o abastecimento por SAA, se apresentando como uma solução alternativa coletiva simplificada de tratamento de água a ser destinada ao consumo humano e em conformidade com Art. 5º Inciso VI da Portaria n. 888/2011. Este projeto configura-se como uma tecnologia de interesse social, com baixo custo, além da viabilidade técnica e operacional, tornando-o tecnicamente exequível (SANTOS e CARVALHO, 2018). Utiliza processo convencional para tratar água por meio de uma estrutura física simplificada, fazendo uso de dosador de coagulante, decantação e separação de lodo através de dreno dos sedimentos em leito filtrante, dosador de cloro em pastilhas e filtro de zeólita com sistema de retrolavagem. Instalação simplificada e aplicável a comunidades rurais, com potencial transformador social e ambiental. A Figura 3 apresenta um croqui padrão do sistema de tratamento implantado pelo projeto Salta-Z, detalhando seus componentes.



Figura 3 - Padrão do sistema de tratamento Projeto Salta-Z.

Fonte: Brasil, 2017.

Por meio de uma ação integrada entre a Vigilância Sanitária Municipal de Lages e Fundação Nacional da Saúde (Funasa), foram contemplados cinco sistemas de tratamento (mini-ETA) simplificados modelo Salta-Z (Figura 4), sendo três modelos já instalados a partir de captação em nascentes, seguindo para o sistema com clorador de pastilhas, sedimentação em reservatório (5 m³) e filtração em leito de zeólita nas localidades de Pedras Brancas, Potreiros e Entrada do Campo, no distrito de Índios. Conforme Vigilância Sanitária do município, devido a uma percepção equivocada da população de que o cloro causa prejuízos à saúde, além do sabor característico na água, há resistência da população com a implantação desse projeto, devido ao uso de cloro para desinfecção da água. Sendo assim, em duas comunidades, onde houve muita resistência dos moradores quanto ao tratamento, o sistema foi implantado junto às escolas.

11.1 Sistema Salta-Z Comunidade Pedras Brancas: Instalado no CEIM (Centro de Educação Infantil Municipal) - Pedras Brancas, Distrito de Índios com captação por nascente não protegida com adução por mangueira. Operação sendo feita provisoriamente por funcionários/professores da CEIM Pedras Brancas, porém, sem haver adição de pastilhas de cloro para desinfecção e processo de retrolavagem do filtro de zeólitas.

11.2 Sistema Salta-Z Comunidade Potreiros: Instalado no EMEF Edson Pereira Machado, Distrito de Índios com captação por nascente protegida com Sistema Caxambu e adução por mangueira.

Operação sendo feita por responsável pela manutenção do sistema, sem dosagem de pastilhas de cloro para desinfecção e não havendo processo de retrolavagem do filtro de zeólitas. Instalação para atendimento somente para a escola.

11.3 Sistema Salta-Z Comunidade Entrada do Campo, Distrito Índios. Captação em nascente não protegida, adução por mangueira até Sistema Salta-Z e em sequência alimenta reservatório de 1.000 litros. Foi verificado que este Sistema Salta-Z não está operando, havendo um by-pass direto para uma caixa d'água de 1.000 litros para distribuição de água para reservatório na Igreja Entrada do Campo e comunidade. Também se verificou transbordamento pelo ladrão por excesso de água. Não há dosagem de cloro e/ou uso de filtro de Zeólita.



Figura 4 - A) Sistema Salta-Z; B) Clorador de pastilhas; C) Dosador de coagulante; D) filtro Zeólita Salta-Z.

Fonte: Centro de Pesquisa e Estudos Ambientais – CPEA/IPAT/UNESC, 2019.

Recomendações referentes aos SAC:

Atender todas as exigências da Portaria n. 888/2021, incluindo:

- Fazer cercamento do poço tubular ou nascente.
- Providenciar sistema de tratamento de cloração de mananciais subterrâneos por meio de alternativas: 1ª) com bomba dosadora de hipoclorito de sódio em linha com poço tubular, sendo acionada em conjunto com o motobomba do poço tubular ou 2ª) dosador de cloro em pastilhas em linha na saída do poço tubular.
- Verificação do sistema de boia do reservatório que deve acionar o liga/desliga da bomba do poço.
- Providenciar sistema de filtração/cloração para mananciais superficiais.
- Providenciar laudos de análises de água de captação do poço ou nascente para avaliar qualidade da água.
- Todos os usuários deverão pagar uma taxa para operação/manutenção do SAC.
- Instalação de hidrômetros nas residências.
- Inserção de pastilha de cloro granulado em caixa d'água de cada residência para prevenção de contaminação da água por microrganismos enquanto não se promove desinfecção no SAC, bem como limpeza de caixa d'água a cada 6 meses.

Considerações finais

Após descrição e discussão dos dados, verificou-se que os SAC não atendem às exigências da Portaria n. 888/2021, tais como não possuir responsável técnico, não executar plano de monitoramento através de quantidade mínima de análises exigidas e sem instalações adequadas para desinfecção de água em poços tubulares e filtração/desinfecção de água de nascentes. Os sistemas Salta-Z implantados, embora aparelhados com instalações adequadas, não são operados adequadamente. De acordo com Brasil (2006), ações de vigilância em saúde devem incluir cadastramento, inspeção, monitoramento de água e desenvolvimento de programas de educação em SAC, bem como atuação junto aos seus responsáveis, garantindo adoção de medidas corretivas quando identificados riscos à saúde. Já o Art. 13 da Portaria n. 888/2021 indica a competência das Secretarias de Saúde dos municípios para realizar ações de vigilância da qualidade da água para consumo humano em áreas rurais. Deve-se priorizar a Vigilância Sanitária a execução de programas de educação sanitária para população rural, conscientizando as pessoas para práticas mais saudáveis e seguras para abastecimento de água e atendimento às legislações vigentes, prevenindo riscos sanitários e impactos aos sistemas de saúde.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao apoio recebido da Secretaria Municipal de Águas e Saneamento (SEMASA) de Lages, EPAGRI, Vigilância Sanitária Municipal e Secretaria de Agricultura e Pesca do município de Lages.

Referências Bibliográficas

Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006. 212 p.

Brasil. IBGE. **Pesquisa nacional de Saneamento básico: esgotamento sanitário**. 2010. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/Acervo?nivel=6&unidade=4209300#/S/SB/A/149/T/Q>>. Acesso em: 20 ago. 2019.

Brasil. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de saneamento**. Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde. – 5.ed. Brasília: Funasa, 2019. 545 p.: il.

Brasil. Ministério da Saúde. **Portaria n. 888 de 04 de maio de 2021**. Dispõe sobre procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <https://brasilsus.com.br/index.php/pdf/portaria-gm-ms-no-888/> Acesso em 19.05.2021.

Brasil. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual da solução alternativa coletiva simplificada de tratamento de água para consumo humano em pequenas comunidades utilizando filtro e dosador desenvolvidos pela Funasa/Superintendência Estadual do Pará**. – Brasília: Funasa, 2017. 49 p.

Brasil. **Decreto nº 9.606, de 10 de dezembro de 2018**. Regulamenta o programa nacional de apoio à captação de água de chuva e outras tecnologias sociais de acesso à água - Programa Cisternas. Diário Oficial da União, Publicado em: 11/12/2018, Edição: 237, Seção: 1, Página: 29, Órgão: Atos do Poder Executivo. Disponível em: https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/54522297/do1-2018-12-11-decreto-n-9-606-de-10-de-dezembro-de-2018

Mastropaulo, A. A.; Razzolini, M. T. P. **Qualidade da Água de Sistema Alternativo Coletivo de Abastecimento para Consumo Humano: Ocorrência de Cistos de *Giardia* Oocistos de *Cryptosporidium* em Poços de São Paulo-SP**. Revista Brasileira de Ciências da Saúde. Vol 22 Nº 3 Páginas 237-246, 2018.

Morais, J. B. S. de. **Soluções alternativas coletivas de abastecimento de água: um desafio para a vigilância e o controle da qualidade da água no município de Matelândia/Pr**. Monografia de Especialização em Gestão Ambiental em Municípios. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2014. 47 p.

PREFEITURA MUNICIPAL DE LAGES. **Revisão do Plano Municipal de Saneamento Básico e Gestão Integrada de Resíduos Sólidos**. Diagnóstico do Sistema de Abastecimento de Água. Produto IV- Diagnóstico. Lages, 2019.

Santos, S. L. D. X.; Carvalho, E. B. de. **Solução alternativa coletiva simplificada de tratamento de água destinada ao consumo humano em pequenas comunidades**. Brasília: 2018. 7 p.

Tubbs Filho, D.; Schueler, A. S.; Pereira, S. Y. **A Água Obtida Através de Sistemas Alternativos Autoconstruídos em Comunidades Periurbanas: O Caso da Área de Atuação do Comitê Guandu, Rio de Janeiro**. UFRuralRJ, Instituto de Geociências - UNICAMP. Anais XVIII ENANPUR 2019, Natal.

OPTIMIZATION OF Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} AND Ba^{2+} ADSORPTION ONTO LIGHT EXPANDED CLAY AGGREGATE (LECA)

| ID 18987 |

1 Helen Sandra de Sousa Laet Mundim, 1,2 Brunno Borges Canelhas, 1 Fausto Pagan, 1 Júlio Cesar de Sousa Inácio Gonçalves, 1 Mário Sérgio da Luz, 1 Deusmaque Carneiro Ferreira

1 Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Rua Dr. Randolpho Borges Júnior 1250, Univerdecidade, Uberaba, Brazil

2 Instituto Federal do Triângulo Mineiro, Rua João Batista Ribeiro, 4000 – Distrito Industrial II, Uberaba, Brazil

Keywords: Adsorption, Toxic Metals, Light Expanded Clay Aggregate.

ABSTRACT

The possibility of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Ba^{2+} ions removal from aqueous solution using light expanded clay aggregate (LECA) was investigated in this work. The central composite design (CCD) in response surface methodology (RSM) was used to optimize the operating parameters (adsorbent granulometry, absorption time and initial metal ions concentration) to reach the maximum ions removal in single and multi-elemental solutions. After optimization, the results shows that the removal efficiency decrease following the ion sequence $Pb^{2+} > Ba^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ ions. The better efficiency is observed for the Pb^{2+} . The Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to the equilibrium data at room temperature. The results revealed that data on LECA was very well fitted with Langmuir equations. The real interest of this work is to demonstrate that a simple material such as LECA can be used to remove extremely small levels of toxic metals, such as those found in drinking water. So our results could be the starting point for the development of a low-cost filtration system to remove toxic metals.

Introduction

The release of industrial effluents and domestic wastewater, containing potentially toxic metals, into water bodies has become one of the major environmental concerns nowadays. The most commonly found toxic metals in wastewater include arsenic, barium, cadmium, chromium, copper,

lead, nickel, and zinc. Although a few metals are essential for human health, an excess amount of these materials can have negative effects, even at very low concentrations (AKPOMIE; DAWODU; ADEBOWALE, 2015; HANI, 2009; RAI and TRIPATHI, 2008). The main problem is that the human body cannot totally discharge these metals and they continue amassing inside it, which can cause harm to the brain, lungs, liver, kidneys, and other vital organs. In addition, heavy metals are also known as carcinogenic materials.

Unfortunately, the presence of these materials is not exclusive to domestic and industrial rejects and is often found in drinking water. Potable water sources, such as surface, groundwater and seawater, are likely to be polluted by toxic metals, which are not entirely removed by conventional treatment systems. Therefore, it is necessary to use advanced methods to remove these metals, even in very low concentrations.

In order to improve water quality for human supply, several treatment techniques has been used to remove these potentially toxic metals, such as filtration, ion exchange, membrane processes, electrocoagulation, biofiltration and biological oxidation (INCE and KAPLAN, 2019; GUNATILAKE and MULTIDISCIP, 2015). However, most of these methods are high operational and maintenance costs. Based on this, the use of adsorbent materials, for toxic metal removal, has been considered as a better alternative in water and wastewater treatment because of convenience, low cost and high efficiency.

In particular, natural adsorbent materials, such as biomass and mineral clays, are very promising due to their high ability to interact with chemical functional groups present in the polluting waste molecules.

The use of clay minerals as adsorbent materials has received a lot of attention due to their high efficiency, low cost, high cation exchange capacity, large specific contact area, chemical stability and non-toxicity. Several studies report the effectiveness of clay application in the adsorption of various contaminants compounds, such as in the removal of pesticides, potentially toxic metal ions, organic compounds and textile dyes (ASHIQ et al., 2021; El KASSIMI et al., 2021; DASGUPTA et al., 2021; ĐUKIĆ et al., 2013; ZAGHLOUL et al., 2021; HIRADE et al., 2021;).

In particular, light expanded clay aggregate (LECA) is a material widely used in gardening for soil moisture retention and has been also used for treating water, for human consumption, and wastewater (HAQUE et al., 2008; SHOJAEIMEHR et al., 2014; AMIRI et al., 2011; YAGHI and HARTIKAINEN H., 2018.; FERREIRA et al., 2017, SHARIFNIA ET AL., 2016). LECA is produced by burning clay aggregates in high temperatures, which causes them to expand, leading to a very porous material with high mechanical and thermal resistance (SHOJAEIMEHR et al., 2014). Expanded clay also has a characteristic to be very reactive, which is related to their surface charge and their pH

interdependence; at lower pH their charge is predominantly positive and at high pH is negative (AMIRI et al., 2011).

The use of LECA as adsorbents for water and effluents treatment has shown great relevance due to their high adsorption capacity and low maintenance costs (HAQUE et al., 2008; SHOJAEIMEHR et al., 2014; AMIRI et al., 2011; YAGHI and HARTIKAINEN H., 2018.; FERREIRA et al., 2017, SHARIFNIA ET AL., 2016). Based on this, in this article, we report the use of LECA as adsorbent for Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Ba^{2+} from aqueous solutions. The interest of this work is to demonstrate that a simple material such as LECA can be used to remove extremely small levels of toxic metals, such as those found in drinking water.

Experimental Procedure

The raw material used for adsorbent was commercial light expanded clay aggregate such as showed in the Figure 1.



Figure 1: Commercial light expanded clay aggregate.

Those balls were crushed with a subsequently attendant increase in surface area and population of particles. The particle size distribution of crushed granules was performed using an electromagnetic sieve shaker with the larger sieve on top from 4# to 100# sieve (4#, 10#, 16#, 30#, 40#, 48#, 50#, 80# and 100#). Each sieve, along with the retained particles was characterized individually after shaking.

The microstructural, chemical and mineralogical characterization of expanded clay were performed using a Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Spectroscopy (EDS) and X-ray Powder Diffraction (XRD), respectively.

The multi-elemental stock solution containing the metals ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Ba^{2+} at 125 mg.L^{-1} (each one) was prepared using chloride salts of these metals: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK, 99,98%), $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK, 99,95%), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (MERCK, 98,96%) and $PbCl_2 \cdot H_2O$ (MERCK, 99,95%) and ultra-pure water. An elementary stock solution at 125 mg.L^{-1} was also prepared for each individual metal ion. All stock solutions were prepared without adjusting the pH.

The central composite design (CCD) in response surface methodology (RSM) was used to optimize the operating parameters for the maximum removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Ba^{2+} ions. CCD was applied to investigate the effects of three independent variables, such as, adsorbent granulometry (X_1), absorption time (X_2) and initial metal ions concentration (X_3). The levels of each designed variable are illustrated in Table 1, selected based on preliminary experiments. Each significant variable was examined at five levels ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$).

Table 1: Designed variables and their coded and actual values used for experimental design ($\pm\alpha$: axial points)

Variable	Symbol	Actual value of coded level				
		$-\alpha$ (-2)	Low (-1)	Central (0)	High ($+1$)	$+\alpha$ ($+2$)
Adsorbent granulometry (#)	X_1	4	20	48	75	100
Absorption time (min)	X_2	10	20	35	50	60
Initial ions concentration (mg/L^{-1})	X_3	6	30	65	100	125

In Table 2, the 17 experiments are presented based on five levels and 3 variables, including eight orthogonal design points (23 full factorial design), 6 star points to form a CCD with $\alpha=2$. In order to define experimental error, three replications were made at the central values.

In this study, the Statistica 7.0 software, by StatSof was used to construct the experimental design. In order to refine our results, after running the 17 experiments listed below, we decide to fix the initial ion concentration at the central value of 65 mg/L^{-1} , varying the adsorbent granulometry (X_1) and the absorption time (X_2). The levels of each designed variable are shown in Table 3.

Table 2: CCD of three variables

Runs	Coded values of independent variables		
	X ₁ (#)	X ₂ (min)	X ₃ (mg L ⁻¹)
1	20 (-1)	20 (-1)	30 (-1)
2	75 (+1)	20 (-1)	30 (-1)
3	20 (-1)	20 (-1)	100 (+1)
4	75 (+1)	20 (-1)	100 (+1)
5	20 (-1)	50 (+1)	30 (-1)
6	75 (+1)	50 (+1)	30 (-1)
7	20 (-1)	50 (+1)	100 (+1)
8	75 (+1)	50 (+1)	100 (+1)
9	48 (0)	35 (0)	65 (0)
10	48 (0)	10 (-α)	65 (0)
11	48 (0)	60 (+α)	65 (0)
12	48 (0)	35 (0)	6 (-α)
13	48 (0)	35 (0)	125 (+α)
14	4 (-α)	35 (0)	65 (0)
15	100 (+α)	35 (0)	65 (0)
16	48 (0)	35 (0)	65 (0)
17	#48 (0)	35 (0)	65 (0)

Table 3: Designed variables and their coded and actual values used for experimental design (±α: axial points)

Variable	Symbol	Actual value of coded level		
		Low (-1)	Central (0)	High (+1)
Adsorbent granulometry (#)	X ₁	20	30	80
Absorption time (min)	X ₂	20	30	40

Table 4 shows the 11 experiments, including four orthogonal design points (23 full factorial design), four star points to form a CCD with α=1 and three replications at the central values.

The amount of Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ and Ba²⁺ adsorption per unit mass of adsorbent and removal efficiency were calculated using the equations 1 and 2, respectively:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

where q_e is the adsorption capacity (mg/g), C_0 is the initial concentration of ions (mg/L) in the solutions and C_e is final concentration of ions in the solutions (mg/L), V is the volume of solutions (L), and m is the mass of LEICA powder (g).

Table 4: CCD of two variables

Runs	Coded values of independent variables	
	X ₁ (#)	X ₂ (min)
1	20 (-1)	20 (-1)
2	80 (+1)	20 (-1)
3	20 (-1)	20 (-1)
4	80 (+1)	20 (-1)
5	12 (-1)	50 (+1)
6	100 (+1)	50 (+1)
7	30 (-1)	50 (+1)
8	30 (+1)	50 (+1)
9	30 (0)	35 (0)
10	30 (0)	10 (-α)
11	30 (0)	60 (-α)

The kinetic studies of Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ and Ba²⁺ adsorption on the LEICA powder were carried out to determine the influence of concentration and temperature on the rates of adsorption reaction. To do so, the data were analyzed using the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms in which mathematical equations are used to describe the relationship between the adsorbed and the adsorbent. Isotherms are also used to determine the required amount of adsorbent material. The Langmuir equation is the most widely used two-parameter model, commonly expressed by the equation:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{max}K_{ads}} + \frac{C}{q_{max}} \quad (3)$$

where C is the equilibrium concentration of metal ion remaining in the solution (mgL⁻¹), q is the amount of adsorbate adsorbed per mass unit of adsorbent at equilibrium (mgkg⁻¹), q_{max} and K_{ads} are Langmuir constants.

Freundlich isotherm is shown the following:

$$\log(q) = \frac{1}{n} \log(C) + \log(k_f) \quad (4)$$

where C and q have the same meaning as in equation 3; k_f and $1/n$ are constants that are considered to be relatively indicators of adsorption capacity and adsorption intensity, respectively.

The experiments were taken in different Erlenmeyer flasks, 50 mL of dye solution of known concentration with definite pH and known amount of adsorbent was taken at 25°C at fixed agitation speed.

The elemental ratio in all the experiments were analyzed using MP-AES (microwave plasma atomic emission spectroscopy, Agilent 4200, USA) after digestion with HNO₃ and HCl. Sample replicates, reagent blanks, and standard samples with known concentrations were included in each batch of analysis to ensure its quality.

Results

Figure 2 shows the SEM image of LECA powder. The images captured from LECA powder surface confirm the high porosity of the particles. Moreover, LECA composition was characterized using EDS analysis. Accordingly, the most part of LECA composition was O (58.68 %w), Mg (2.16%w), Al (9.96%w), Si (21.19%w) and Fe (5.01%w).

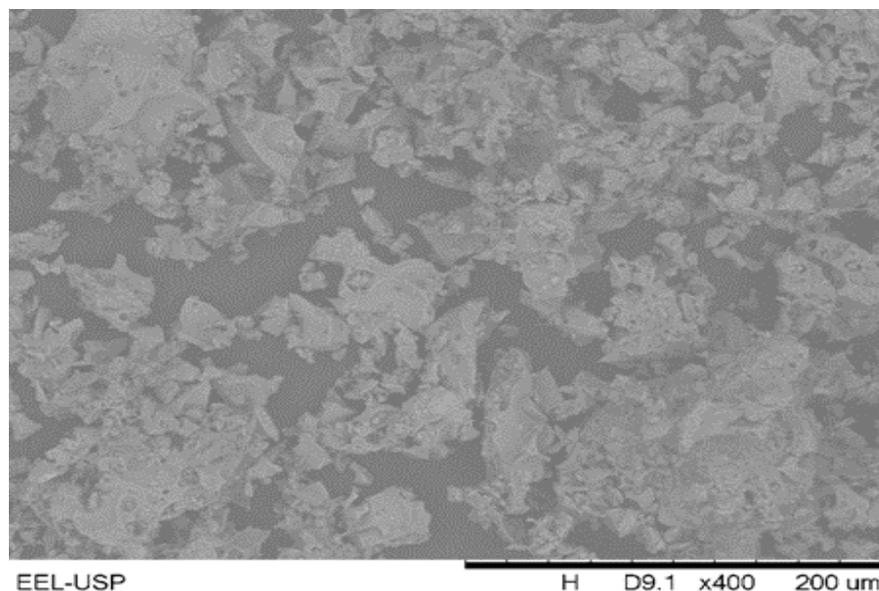


Figure 2: SEM image of LECA powder.

Figure 3 shows the X-ray Powder diffractogram and the main chemical phases of LECA, such as silica (SiO₂) in the α -quartz form, MgSiO₄ and the spinel MgAl₂O₄. In the diffractogram, an elevation of the line can be observed between approximately 15° and 30°, indicating the presence of amorphous phases in the expanded clay.

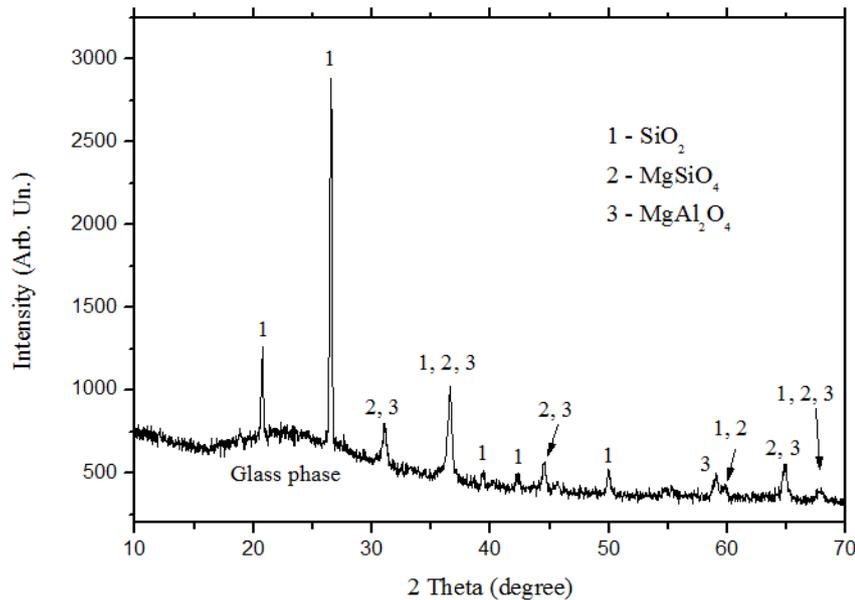


Figure 3: X Ray Powder Diffraction of LECA.

Table 5 shows the adsorption results for the 17 experiments, design in tables 2 and 4, for the multi-elemental and elementary solutions. It can be observed that the adsorption capacities vary strongly depending on the values of the influential factors.

Regarding to the analyzed multi-element solution, except for the Pb^{2+} , the values presented in Table 5 shows low removal efficiency. The Pb^{2+} ions showed the best removal rates, followed by the Ba^{2+} and Cd^{2+} ions, while the Ni^{2+} ion present the lower removal rate. As it is well known, the co-presence of metals led to a decrease in the sorption of ions due to competition for adsorption sites (HE et. al., 2020). So, the increased competition between metal ions for the available permanent negative sorption sites is responsible for the low removal efficiency. Although competition reduced sorption of the two metals, the magnitude of this effect was different for each one Ba^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions.

For elementary solutions, the removal efficiency increase for the Ba^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions, but still low. The better efficiency is observed for the Pb^{2+} , which reaches 100% in some experiments.

Based on the results of table 5, shown in the last section, an optimized batch of experiments was done fixing the initial ion concentration of 65 mg L^{-1} , following the CCD of two variables presented in Table 4.

Three dimensions (3D) surface plots are employed in order to show the interaction between two variables better. The combine effect of absorption time and granulometry in the Pb^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions is exhibited in Figure 4 and 5. To highlight the statistical significance of the two variables, these figures also shows the Pareto chart of all ions.

Table 5: Adsorption efficiency for the CCD of three variables

Runs	<i>Removal efficiency (%)</i> Multi-Elemental solution				<i>Removal efficiency (%)</i> Elementary solution			
	Ba ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺
	1	31.33	5.50	2.33	92.50	29.17	32.00	15.50
2	34.33	11.01	9.38	93.50	35.83	35.67	20.33	98.00
3	29.6	20.02	2.45	54.05	27.85	50.45	16.55	73.25
4	29.15	17.25	1.55	62.20	29.35	49.45	16.50	69.60
5	31.00	9.82	1.67	95.33	30.83	32.67	20.17	95.33
6	31.17	4.50	3.02	97.67	36.17	38.50	24.33	98.67
7	33.50	22.35	8.40	93.05	32.25	50.35	18.85	78.65
8	30.10	15.90	2.05	96.55	28.35	48.35	19.25	91.25
9	31.15	7.12	2.69	94.85	29.00	40.62	18.15	93.54
10	32.23	11.38	2.69	93.46	24.85	40.38	15.92	83.85
11	26.85	7.69	0.00	96.38	38.31	41.62	19.69	97.46
12	40.01	0.00	0.00	93.33	34.17	44.17	56.67	100
13	28.12	22.68	0.16	63.28	32.28	53.88	24.72	41.88
14	27.46	6.23	0.00	88.77	29.85	47.00	18.77	70.23
15	35.15	15.62	3.69	98.46	36.38	49.08	27.85	98.23
16	31.77	11.28	0.62	96.15	30.31	40.08	18.77	92.62
17	30.69	11.08	0.00	95.54	26.23	42.15	21.15	93.62

Figure 4 shows the 3D graphs plots of effect of absorption time and granulometry on Ba²⁺ (a), Cd²⁺ (b) Ni²⁺ (c) and Pb²⁺ (d), removal percentage, for the multi-elemental solution. Figure 4a indicates a quadratic behavior profiles for the absorption time and granulometry with a maximum Ba²⁺ removal in the central values of the variables. The negative quadratic behavior observed leads to a maximum removal rate for granulometry of #40 and ~36 minutes of adsorption. A similar effect was observed for Cd²⁺ removal, shown in figure 4b. The quadratic effect concentrates the highest levels of Ba²⁺ and Cd²⁺ removal, which can be verified in the Pareto diagram, in which the interactions of time and granulometry were significant at a confidence level of 95 % (P-value ≤ 0.05). For Ni²⁺ a maximum removal rate can be obtained for granulometry of #32 and ~38 minutes of adsorption (Figure 4c). As observed in the Pareto chart, granulometry × granulometry, time, and time ×time were significant at a confidence level of 95 %. In addition, a maximum removal of Pb²⁺ was found to #37 and ~36 minutes of adsorption time (Figure 4d). For Pb²⁺ only granulometry × granulometry is effective on its removal (confidence level of 95 %).

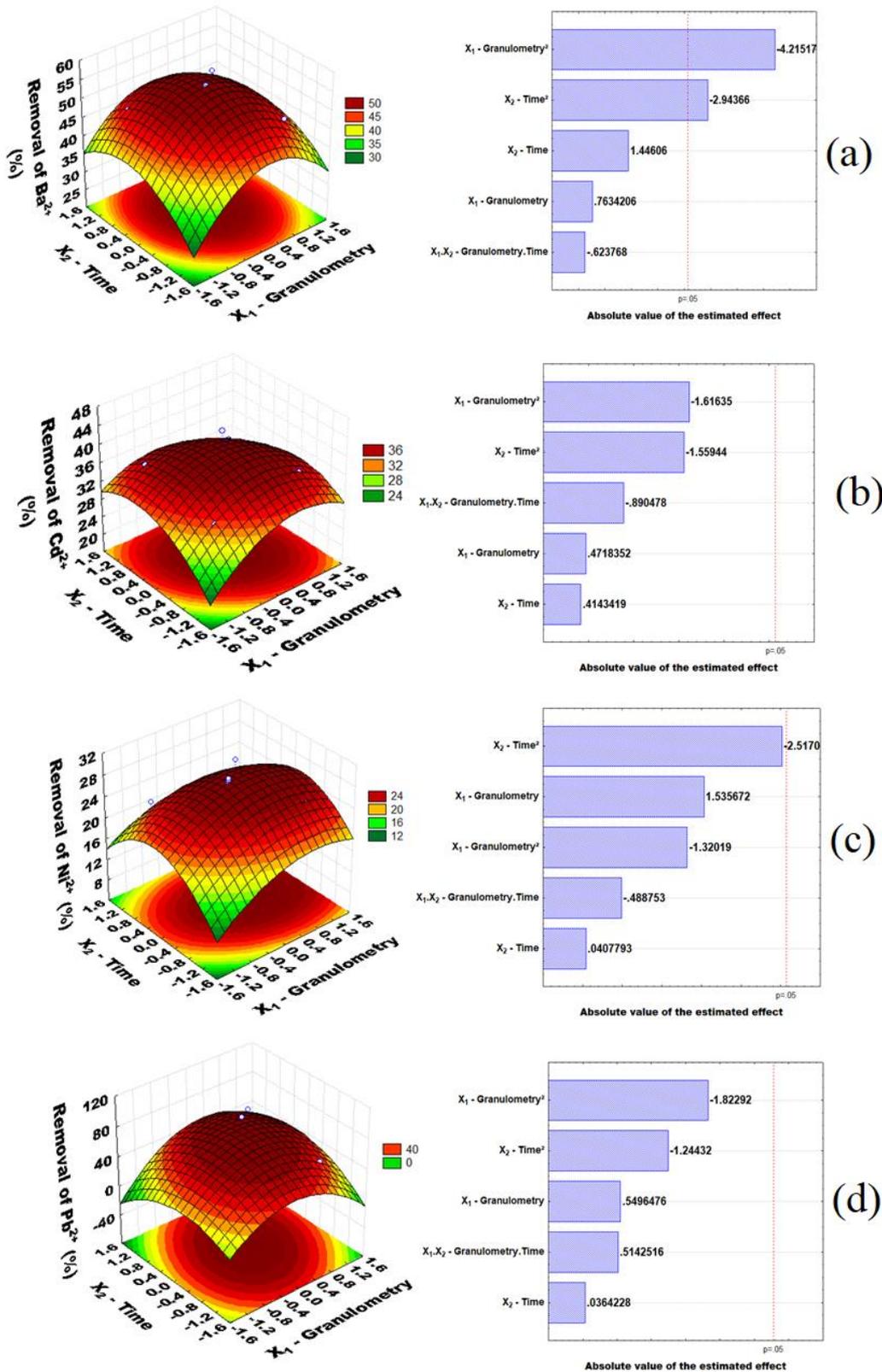


Figure 4: 3D graphs plots of effect of absorption time and granulometry on Ba^{2+} (a), Cd^{2+} (b) Ni^{2+} (c) and Pb^{2+} (d), removal percentage, for the multi-elemental solution. Pareto graphic analysis for the percentage effect of the investigated factors are also shown

Figure 5 shows the 3D graphs plots of effect of absorption time and granulometry on Ba²⁺ (a), Cd²⁺ (b) Ni²⁺ (c) and Pb²⁺ (d), removal percentage, for the elementary solution. Figure 5a indicates a quadratic behavior profiles for the absorption time and granulometry. The 3D graphs shows a maximum Ba²⁺ removal rates for granulometry of #50 and ~39 minutes of adsorption. According to the Pareto chart, granulometry × granulometry and time × time are the most effective on Ba²⁺ removal with confidence level of 95 %. For Cd²⁺ a maximum removal rate can be obtained for granulometry of #35 and ~29 minutes of adsorption, (see figure 5b). No significant interactions were observed into a confidence level of 95 %. The same can be observed, in the figure 5c, for Ni²⁺ removal. Finally, in Figure 5d, maximum removal of Pb²⁺ was found to #40 and ~31 minutes of adsorption time, with no significant interactions (see the Pareto chart).

The optimal results at different granulometry and adsorption times (last section) were used to obtain Langmuir and Freundlich adsorption isotherm by using the well- known equations 3 and 4 (HE et. al., 2020). Table 6 shows the result of adsorption isotherm for Ba²⁺, Cd²⁺ Ni²⁺ and Pb²⁺ using a low cost LECA as adsorbent at 25°C. Comparison of R² values in Table 6 reveals that, for all ions, the adsorption data on LECA was very well fitted with both Freundlich and Langmuir equations. However, Langmuir isotherm shows to be better face to the lower value of the Freundlich constant *n* and also *k_f*.

Table 6: Adsorption Isotherm Parameters using LECA as adsorbent material

Ions	Langmuir			Freundlich		
	q _{max}	K _{ads}	R ²	n	K _f	R ²
Ba ²⁺	1.08	4.01	0.95	1.18	0.04	0.84
Cd ²⁺	1.56	17.72	0.98	0.65	0.06	0.96
Ni ²⁺	1.45	13.66	0.97	1.08	0.02	0.95
Pb ²⁺	2.63	52.40	0.99	1.41	1.63	0.97

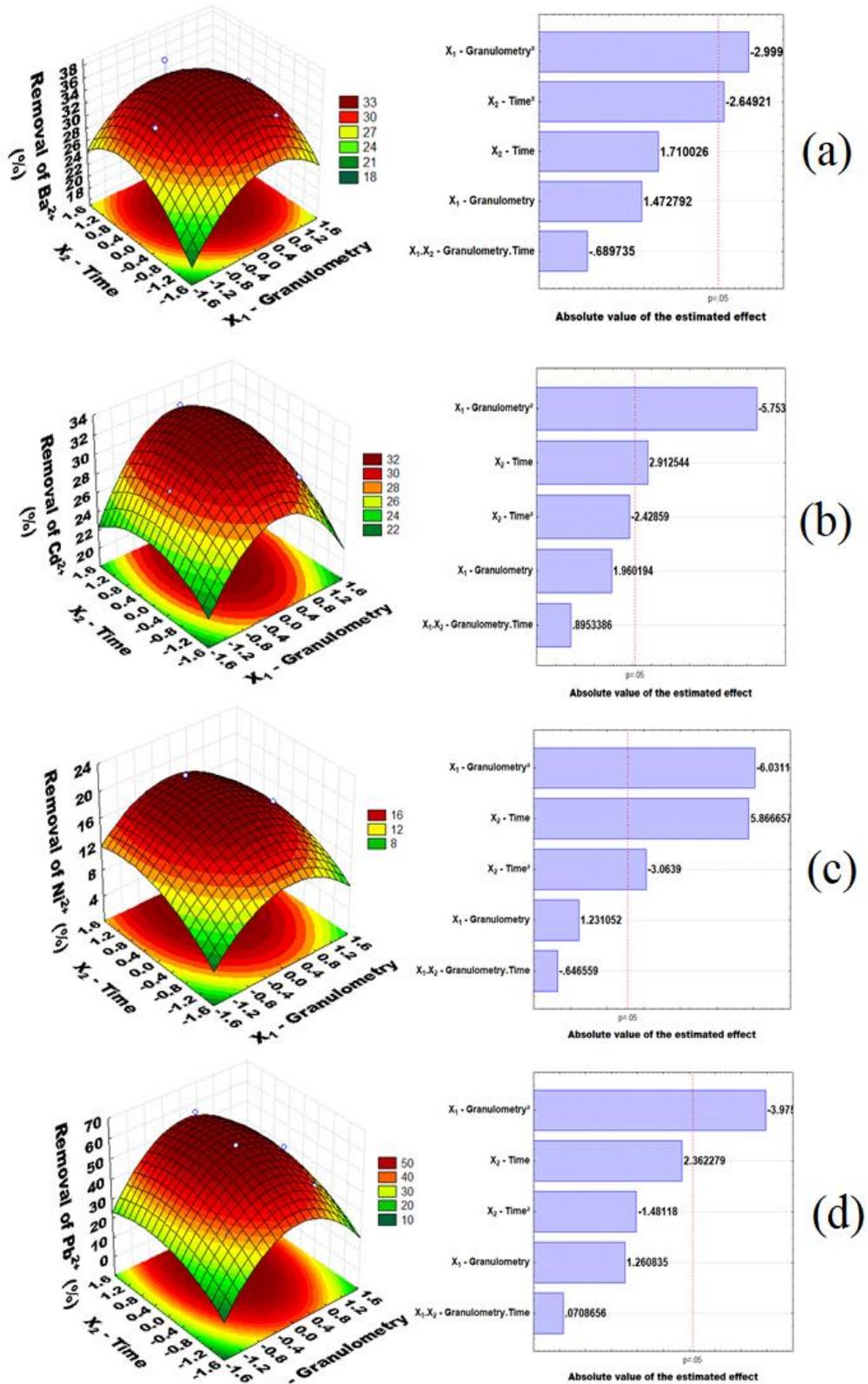


Figure 5: 3D graphs plots of effect of absorption time and granulometry on Ba²⁺ (a), Cd²⁺ (b) Ni²⁺ (c) and Pb²⁺ (d), removal percentage, for the elementary solution. Pareto graphic analysis for the percentage effect of the investigated factors is also shown.

Conclusions

The experimental investigation conducted here demonstrates that the Expanded Clay Aggregate is able to reduce concentrations of heavy metals in aqueous solutions concurrently. We recommend this material as an economical and efficient sorbent for heavy metals in uses related to the isolation of heavy metals derived from urban waste.

Acknowledgments

This material is based upon work supported by the FAPEMIG, CAPES and CNPq.

References

- Akpomie, K. G.; Dawodu, F. A.; Adebowale, K. O; 2015. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low-cost montmorillonite and its desorption potential. *Alexandria Engineering Journal*, v. 54, p. 757-767.
- Amiri H.; Jaafarzadeh N.; Ahmadi M.; Martinez S. S.; 2011. Application of LECA modified with Fenton in arsenite and arsenate removal as an adsorbent. *Desalination*, v. 272, p. 212-217.
- Ashiq A.; Walpita J.; Vithanage M.; 2021. Functionalizing non-smectic clay via methoxy-modification for enhanced removal and recovery of oxytetracycline from aqueous media. *Chemosphere*, v. 276, n. 130079.
- Dasgupta S.; Das M.; Klunk M. A.; Xavier S. J. S.; Caetano N. R.; Wander P. R.; 2021. Copper and chromium removal from synthetic textile wastewater using clay minerals and zeolite through the effect of pH. *Journal of Iranian Chemical Society*, DOI: 10.1007/s13738-021-02273-1.
- Đukić A., Jovanović U., Tuvic T., Andrić V., GrbovićNovaković J., Ivanović N., Matović L.; 2013. The potential of ball-milled Serbian natural clay for removal of heavy metal contaminants from wastewaters: Simultaneous sorption of Ni, Cr, Cd and Pb ions. *Ceram International*, v. 39, p. 7173-7178.
- El Kassimi A.; Achour Y.; El Himri M.; Laamari M. R.; El Haddad M.; 2021. High Efficiency of Natural Safiot Clay to Remove Industrial Dyes from Aqueous Media: Kinetic, Isotherm Adsorption and Thermodynamic Studies. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, v.11 , p.12717-12731 .
- Ferreira A. R.; Guedes P.; Mateus E. P.; Ribeiro A. B.; Couto N.; 2017. Comparative assessment of LECA and *Spartina maritime* to remove emerging organic contaminants from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 7208-7215.
- Gunatilake S. K., Multidiscip J.; 2015. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater *Eng. Sci. Stud.*, v. 1, p. 12-18.
- Hani H.; 2009. The analysis of inorganic and organic pollutants in soil with special regard to their bioavailability. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 39, p. 197-208.
- Haque N.; Morrison G.; Cano-Aguilera I.; Gardea-Torresdey J. L.; 2008. Iron-modified light expanded clay aggregates for the removal of arsenic (V) from ground water. *Microchemical Journal*, v. 88, p. 7-13.

- Hirade Y.; Ishida T.; Shimada T.; Takagi S.; 2021. Adsorption and absorption behavior of cationic porphyrin on titania and clay nanosheets. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 624, p. 126747.
- He G. D.; Zhang Z.M.; Wu X. L.; Cui M. Y.; Zhang J. C.; Huang X.F., 2020. Adsorption of Heavy Metals on Soil Collected from Lixisol of Typical Karst Areas in the Presence of CaCO₃ and Soil Clay and Their Competition Behavior. *Sustainability*, v. 12, n. 7315.
- Ince M. and Kaplan O.; 2019. Ince, in *Biochemical Toxicology – Heavy Metals and Nanomaterials*, pp. 1–20.
- Rai P. K. and Tripathi B. D.; 2008. *Toxicol. Environ. Chem.*, v. 90, p. 247–257.
- Sharifnia S.; Khadivi M. A.; Shojaeimehr T.; Shavisi Y., 2016. Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate (LECA). *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 20, p. S342-S351.
- Shojaeimehr T.; Rahimpour F.; Khadivi M. A.; Sadeghi M.; 2014. A modeling study by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) on Cu²⁺ adsorption optimization using light expanded clay aggregate (LECA). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 870-880.
- Yaghi N.; Hartikainen H.; 2018. Effect of oxide coatings, pH and competing anion on the sorption of arsenic species onto Light Expanded Clay Aggregates (LECA's). *Environmental Technology & Innovation*, v. 9, p. 30-37.
- Zaghloul A.; Ichou A. A.; Abali M.; Benhiti R.; Soudani A.; Carja G.; Chiban M.; Zerbet M.; Sinan F.; 2021. Removal and Comparative Adsorption of Anionic Dye on Various MgAl synthetic Clay. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, v.11 , p.14986-14997 .

REÚSO INDUSTRIAL DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS: UM ESTUDO DE CASO DA ULTRAFILTRAÇÃO E OSMOSE REVERSA

| ID 19080 |

1 Andréia Barros dos Santos, 2 Aline Silveira Barreto, 3 Luciano Ribeiro Gonçalves, 4 Alessandra Nogueira Pires, 5 Alexandre Giacobbo, 6 Marco Antônio Siqueira Rodrigues

1 Universidade Feevale, e-mail: andreia.cetel@gmail.com; 2 Universidade Feevale, alinebarreto84@gmail.com; 3 Universidade Feevale, lucianorg@hotmail.com; 4 Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, alenpires@gmail.com; 5 Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e-mail: alexandre_giacobbo@yahoo.com.br; 6 Universidade Feevale, e-mail: marcoantonio.marco@gmail.com

Palavras-chave: reúso industrial; efluente petroquímico; osmose reversa.

Resumo

A indústria petroquímica utiliza elevados volumes de água em seus processos produtivos e geram efluentes que apresentam grande potencial para a reutilização nos processos produtivos. Neste cenário o reúso destes efluentes é uma alternativa para o desenvolvimento sustentável do setor. Portanto este estudo teve como objetivo avaliar a aplicação da ultrafiltração (UF) e osmose reversa (OR) no tratamento dos efluentes petroquímicos para produção de água de reúso industrial reduzindo impactos ambientais com a disposição de efluentes no solo. Os experimentos foram realizados com os efluentes da Lagoa 1 (LE-1), efluente da Lagoa 8 (LE-8) e efluente inorgânico (INO) utilizados como água de alimentação na unidade piloto com capacidade de tratamento de 1 m³/h. Os parâmetros avaliados nos efluentes tratados foram o cálcio, magnésio, cloreto, sulfato, condutividade, carbono orgânico total, cor, demanda química de oxigênio, pH, sólidos suspensos totais, turbidez e foram determinados os fluxos dos permeados das membranas para avaliar o desempenho do sistema piloto. Após tratamento e caracterização de cada efluente, os resultados foram comparados para a definição do efluente mais adequado para alcançar a qualidade requerida para reúso industrial. Os resultados mostraram que o tratamento (UF/OR) proposto forneceu um fluxo estável para o efluente da LE-8, e para as demais correntes houve queda acentuada de fluxo que indicam processos de incrustação das membranas de UF e OR. Quanto à eficiência do tratamento, o processo apresentou a remoção de compostos de interesse como a DQO acima de 90%, remoção

de sais e condutividade acima de 92% para os efluentes da lagoa 1, efluente da lagoa 8 e efluente inorgânico. Assim, considerando todos os aspectos avaliados neste estudo, o efluente LE-8 foi o mais adequado para ser utilizado como alimentação no sistema piloto com UF e OR, de tal modo, que o permeado produzido apresentou a qualidade necessária para reúso nas indústrias do Polo Petroquímico do Sul, atingindo qualidade equivalente à água clarificada. Desta forma, o reúso de efluentes petroquímicos tratados poderá ser uma importante fonte alternativa de recursos hídricos frente às restrições de disponibilidade e escassez nas indústrias no Sul do Brasil.

Introdução

No Brasil, a indústria é responsável pela utilização de 9,1 % dos recursos hídricos (ANA, 2018). O segmento de derivados de petróleo e biocombustíveis corresponde a 11 % da produção industrial brasileira (CNI, 2017). Em 2016, o consumo absoluto de água em uma das maiores indústrias petroquímicas foi na ordem de 66 milhões de m³/ano, sendo o consumo específico de água para produção de derivados de petróleo de 4 m³/t e geração de efluentes líquidos de 1,11 m³/t (LIMA, 2018), demonstrando significativo consumo de água e geração de efluentes. Neste segmento processos como destilação, extração líquido-líquido, operações de lavagem e sistemas de refrigeração são alguns exemplos que utilizam intensivamente a água nessas indústrias (HANSEN, 2019). Assim, os efluentes gerados podem conter diferentes composições químicas, dependendo dos processos da refinaria de petróleo e do tipo de petróleo bruto utilizado (IEA, 2017).

O Polo Petroquímico do Sul utiliza como matérias-primas básicas a nafta, condensado, gás e etanol em sua cadeia produtiva (COFIP, 2021). Após o processo de craqueamento, petroquímicos básicos como eteno, propeno, butadieno, solventes e a gasolina são obtidos (SPEIGHT, 2019). Estes químicos podem ser vendidos a terceiros ou serem utilizados no processo de polimerização para a obtenção de resinas termoplásticas como polipropileno, polietileno e cloreto de polivinila que por sua vez servem de insumos para empresas transformadoras produzirem filmes plásticos, embalagens, copos, garrafas, borrachas entre outros para venda ao mercado (EPE, 2018).

A unidade de tratamento de água industrial capta cerca de 67.000 m³/dia de água bruta da Bacia do Rio Caí e produz água clarificada, desmineralizada e potável para abastecer o Polo Petroquímico do Sul. A água clarificada é utilizada na indústria para reabastecer o sistema de água de resfriamento, sistemas de tratamento de cinzas pesadas resultante da queima de carbono, além de ser empregada como água de combate a incêndio (HANSEN et.al, 2019).

As indústrias do Polo geram aproximadamente 18.000 m³/dia de efluentes líquidos

inorgânicos e orgânicos segregados na origem de acordo com a composição. Estes efluentes são recebidos na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) onde o afluente bruto inorgânico (ABI) dispõem de tratamento preliminar e primário (VENKZE et.al, 2018a). Já o afluente bruto orgânico (ABO) apresenta um sistema de tratamento composto de sistema de turbilhonamento e biofiltro Aeroferm® onde ocorre a degradação biológica de compostos orgânicos voláteis (SAPOTEC, 2021), tratamento preliminar, primário e secundário por lodos ativados com aeração prolongada (HANSEN et.al, 2019; SANTOS, 2020). Em seguida os efluentes se unificam no tratamento terciário composto por 8 lagoas de estabilização em série, para posterior lançamento no solo, onde ocorre os efeitos da evaporação, evapotranspiração e infiltração ou percolação no solo (HANSEN et.al, 2019). O fluxograma de tratamento é apresentado na Figura 1.

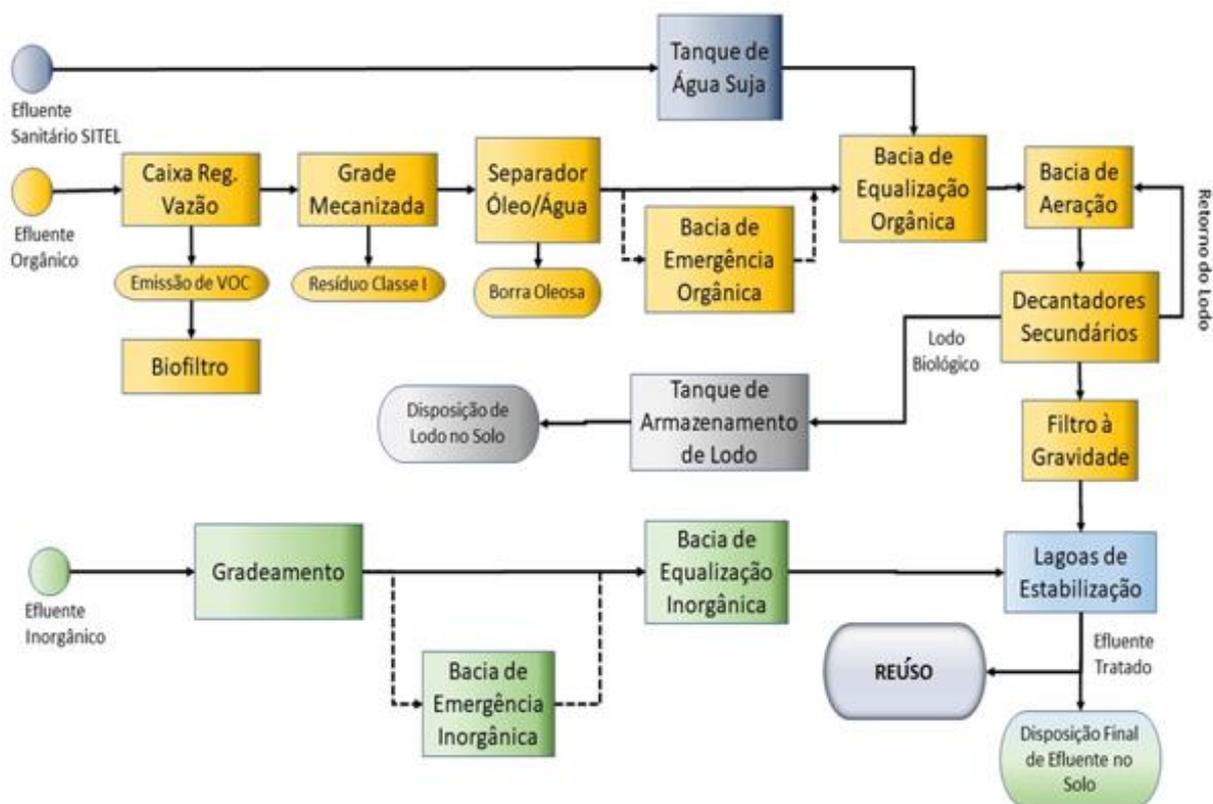


Figura 1: Fluxograma do Sistema Tratamento de efluentes inorgânicos, orgânicos e sanitários na ETE da Superintendência de Tratamento de Efluentes (CORSAN/SITEL).

O efluente terciário do Polo Petroquímico do Sul foi caracterizado e apresentou potencial para reúso industrial (HANSEN, 2016; HANSEN, 2018; VENKZE et al., 2018b) com a aplicação de tecnologias de tratamento como eletrodialise reversa e osmose reversa (VENKZE et.al, 2018a). Cientes da oportunidade, a indústria petroquímica estudada investiu na implantação de uma unidade

piloto instalada na ETE para tratamento contínuo do efluente tratado (BARRETO, 2020; GONÇALVES, 2020; SANTOS, 2020), visando avaliar a qualidade da água de reúso e o desempenho das membranas.

A caracterização do efluente tratado e a qualidade exigida para reúso são informações utilizadas para a definição das tecnologias a serem testadas. Devido aos requisitos da água empregada no Polo Petroquímico do Sul como a condutividade da água clarificada ($165 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e demanda química de oxigênio ($3,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a osmose reversa foi selecionada como a tecnologia mais adequada para alcançar a qualidade requerida para reúso (SANTOS, 2020).

Os processos de separação por membrana tem como característica possibilitar o tratamento de efluente fornecendo um efluente tratado com qualidade que possibilita o seu reúso. Entre estes processos, a osmose reversa têm sido empregada devido ao seu alto desempenho em dessalinização e produzir água adequada para reutilização na indústria do petróleo (TANG, 2014; JAFARINEJAD, 2019).

Entretanto, a osmose reversa precisa de um controle na água de alimentação a fim de minimizar a incrustação da membrana (VENZKE et al., 2018b). A turbidez da água de alimentação deve ser monitorada e controlada para manter um desempenho constante do sistema (QASIM et al., 2019). Assim, processos como microfiltração e ultrafiltração são utilizados como pré-tratamento da água de alimentação da OR em águas residuais (YU, 2017). Neste estudo, a UF foi usada para remover a matéria coloidal e substâncias orgânicas dissolvidas na água de alimentação e proteger as membranas de OR (QASIM et al. 2019) da incrustação causada por materiais inorgânicos e orgânicos presentes em efluentes petroquímicos (LUJAN-FACUNDO et al. 2017; ROMERO-DONDIZ et al. 2016).

O objetivo deste estudo foi caracterizar 3 correntes de efluentes e utilizá-los como água de alimentação na unidade piloto de tratamento de efluente composta de ultrafiltração seguida de osmose reversa e avaliar a qualidade da água de reúso produzida, comparando com os parâmetros limitantes estipulados pelas indústrias do Polo Petroquímico do Sul.

Material e Métodos

Este estudo foi realizado na unidade piloto instalada na ETE do Polo Petroquímico do Sul, que tem capacidade de tratamento contínuo de $1\text{m}^3/\text{h}$. Na Figura 2 é apresentada a visão geral da unidade.



Figura 2: Unidade piloto de reúso.

A unidade de tratamento é composta por 3 tanques de armazenamento com capacidade de armazenamento de 15 m³ cada, filtros de areia e carvão, UF e OR. A Figura 3 apresenta o esquema da unidade piloto.

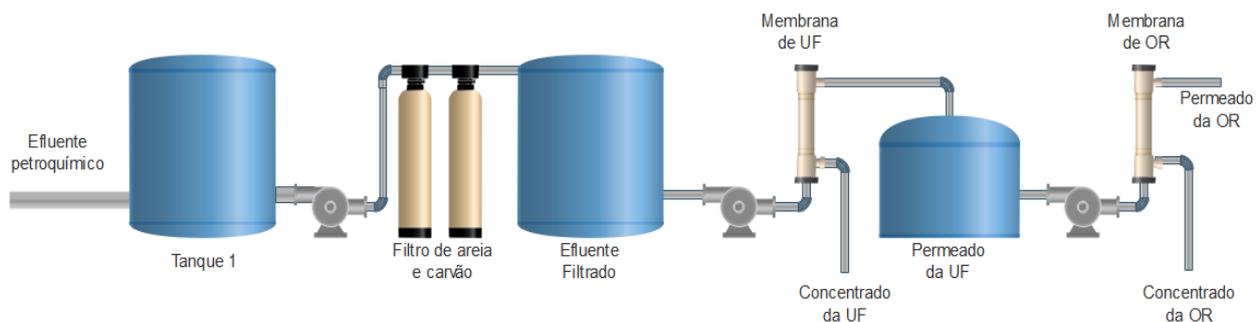


Figura 3: Fluxograma de tratamento na unidade piloto.

Correntes de efluentes petroquímicos tratados

Neste estudo, os efluentes utilizados como água de alimentação da unidade piloto foram captados em diferentes etapas do tratamento, conforme apresentado na Figura 4.



Figura 4: Pontos de captação dos efluentes testados.

Os pontos foram definidos conforme o tipo de efluente, origem e processo de tratamento, descritos na tabela 1.

Tabela 1: Tipos de água de alimentação (afluente) utilizadas no sistema piloto de reúso.

Tipo	Origem	Tratamento
Efluente inorgânico (INO)	Efluente inorgânico tratado	Preliminar e Primário.
Efluente da Lagoa 1 (LE-1)	Unificação do efluente secundário e efluente inorgânico tratado	Preliminar, Primário e Secundário por lodos ativados
Efluente da Lagoa 8 (LE-8)	Efluente terciário da última lagoa de estabilização da ETE.	Terciário Lagoas de Estabilização

Ultrafiltração

Os experimentos com o sistema de UF foram realizados por 45 dias, 6 horas por dia com cada um dos efluentes testados. O sistema piloto operou com pressão de 2,5 bar na UF e temperaturas na faixa de 18 a 22 °C, sendo composto de filtro bobinado de 20 µm e duas membranas de UF de polietersulfona com massa molecular de corte de 10.000 Da, modelo PW4040F30. A este equipamento foi instalado um sistema de limpeza automática da membrana, que injeta no sistema 10 litros de água potável por 6 minutos em intervalos de 30 minutos para prevenir incrustações. A dosagem de 1 mg.L⁻¹ de biocida Acticide DB 20 fornecido pela empresa Thor Brasil LTDA foi dosado no afluente e 3,2 L.h⁻¹ de hipoclorito de sódio 4 % após o filtro de areia. Para avaliar o desempenho da ultrafiltração foram considerados a frequência de limpeza e a estabilidade do fluxo do permeado da UF. Quando observada a redução do fluxo em 10 %, a limpeza química foi realizada para restabelecimento do fluxo do permeado da UF.

Osmose Reversa

O sistema piloto de OR é composto por quadro elétrico, bomba de alta pressão, medidores de vazão, manômetros, filtro de cartucho de 5 μm , trocador de calor, horímetro e membrana de poliamida BW30 (4040). Este sistema operou com pressão de 4 bar por 45 dias, 4 horas por dia, utilizando o permeado da ultrafiltração como água de alimentação, para cada uma das correntes de efluente testadas. A limpeza diária por 20 minutos com o permeado foi realizada durante os experimentos. Para o desempenho do sistema piloto de OR foram considerados a frequência de limpeza e estabilidade do fluxo do permeado da OR. A qualidade da água de reúso produzida foi avaliada comparando a qualidade do permeado da OR com os parâmetros limitantes estipulados pelas indústrias do Polo Petroquímico do Sul. Neste estudo a água de reúso produzida com as 3 correntes de efluentes serão comparadas com os padrões limitantes para reúso como água clarificada, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros da água clarificada requerida no Polo Petroquímico do Sul.

Parâmetro	Água clarificada	Parâmetro	Água clarificada
Cálcio (mg.L^{-1})	30	Magnésio (mg.L^{-1})	0,5
Cloreto (mg.L^{-1})	22	pH	7,0 - 8,0
Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	165	SST (mg.L^{-1})	2
Cor (mg. Pt-Co. L^{-1})	<10	Sulfato (mg.L^{-1})	22
DQO (mg.L^{-1})	3,5	Turbidez (NTU)	1
Ferro (mg.L^{-1})	0,1		

Na tabela 3 estão descritos os dados das membranas de ultrafiltração e osmose reversa utilizadas nos experimentos.

Tabela 3: Características das membranas de ultrafiltração e osmose reversa.

Modelo	PW4040F30 GE ^a UF	BW 30 (4040) FILMTEC ^b OR
Material	Polietersulfona	Poliamida
Configuração	Espiral	Espiral
Área de membrana (m^2)	7,3	7,2
pH de alimentação	4 - 11	2 - 11
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	50	45
Pressão (bar)	5 - 9,5	15,5
Limite de tolerância de cloro (mg.L^{-1})	5	< 0,1
Máximo de SDI (15 minutos)		5
Média de rejeição a sais (%)		99,5

a- Adaptado de GE - Lenntech (2015). b- Adaptado de FILMTEC™ (2018).

Métodos Analíticos

A caracterização das correntes de alimentação e permeados foi realizada de acordo com a metodologia descrita no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 22 ed.*, listada na tabela 4.

Tabela 4: Lista de parâmetros e respectivos métodos analíticos utilizados na caracterização dos efluentes.

Parâmetro	Metodologia ^a	Parâmetro	Metodologia ^a
Cálcio	SM 3111 D	Magnésio	SM 3111 B
Carbono Orgânico total (COT)	SM 5310 B	pH	SM 4500 H+
Cloreto	SM 4110 B	Sólidos Dissolvidos Totais	SM 2540 C
Condutividade	SM 2510 B	Sólidos Suspensos Totais	SM 2540 D
Cor	SM 2120 C	Sulfato	SM 4110 B
Demanda Química de Oxigênio	SM 5220 C	Turbidez	SM 2130 B
Ferro	SM 3111 B		

^a *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 22nd edition* (RICE et al., 2012).

Resultados e Discussão

Caracterização das correntes utilizadas no sistema piloto de reúso

Durante a operação da ETE, a concentração de poluentes nos efluentes petroquímicos apresentaram variações inerentes aos processos produtivos, devido à estação, clima e manutenção da planta, o que pode afetar o desempenho dos processos de tratamento e a qualidade dos efluentes utilizados como água de alimentação no sistema piloto de reúso. A variação dos parâmetros físico-químicos de interesse para reúso na água de alimentação dos 3 efluentes testados são apresentados na tabela 5.

A cor presente nos efluentes testados decorre da decomposição de substâncias húmicas naturais, presença de compostos orgânicos conjugados (STEVENSON, 1982) e algas. Desta forma, o efluente terciário LE-8 apresenta valores significativamente maiores decorrentes do tempo de detenção do efluente no sistema terciário da ETE. Além disso, ressalta-se que a cor presente no INO está associada à proliferação de algas no sistema de tratamento do efluente inorgânico durante o experimento.

Tabela 5: Caracterização das correntes de efluentes tratados utilizados como água de alimentação na unidade piloto.

Parâmetro	Unidade	LE-1	LE-8	INO	LQ
Cálcio	(mg.L ⁻¹)	25,16 ± 2,75	16,17 ± 0,79	49,58 ± 4,13	0,021
COT	(mg.L ⁻¹)	17,1 ± 1,55	8,45 ± 0,21	24,83 ± 5,55	-
Cloreto	(mg.L ⁻¹)	110,47 ± 25,27	43,01 ± 0,96	97,79 ± 37,46	1,297
Condutividade	(μS.cm ⁻¹)	1064,55 ± 84,7	868,84 ± 35,02	1916,8 ± 210	1 – 5000
Cor aparente	(mg. Pt-Co. L ⁻¹)	14,8 ± 3,04	57,35 ± 9,97	40,1 ± 36,2	6,4
DQO	(mg.L ⁻¹)	50,72 ± 13,1	35,24 ± 13,9	47,41 ± 4,55	45,07
Ferro	(mg.L ⁻¹)	0,204 ± 0,05	0,37 ± 0,07	0,14 ± 0,02	0,02
Magnésio	(mg.L ⁻¹)	9,66 ± 1,48	5,21 ± 0,195	13,31 ± 1,97	0,003
pH	-	7,40 ± 0,30	7,63 ± 0,01	8,48 ± 0,49	1-14
SST	(mg.L ⁻¹)	6,7 ± 5,23	2,55 ± 0,63	12,5 ± 6,53	2,1
Sulfato	(mg.L ⁻¹)	201,64 ± 19,85	220,3 ± 23,6	657,87 ± 46,76	1,139
Turbidez	(NTU)	5,15 ± 0,14	23,17 ± 6,1	11,02 ± 4,71	0,15

LQ: Limite de Quantificação

O carbono orgânico total presente nas 3 correntes estudadas é altamente dependente da massa molar dos compostos orgânicos, de forma que a rejeição destes compostos no sistema de UF poderá ser reduzida se apresentarem massa molar menor que a massa de corte da membrana de UF, causando incrustações na membrana de OR (WANG, 2011). Assim, o pré-tratamento com filtro de areia e carvão antes da UF, dosagem de Acticide DB 20 e hipoclorito de sódio 4 % foram utilizados como alternativas para aumentar o tempo de vida dos elementos de UF e prevenir incrustações na OR.

Verificou-se concentrações mais elevadas de cálcio, cloreto, magnésio e sulfato no efluente INO que, aliado ao pH básico do efluente, ocasionou incrustação inorgânica nas membranas de ultrafiltração e de osmose reversa, reduzindo os fluxos dos permeados. Este efluente apresentou maior variabilidade da carga de poluentes em relação às demais correntes testadas. Essas variações na água de alimentação contribuem para a formação de *fouling* e *biofouling* nas membranas de UF e OR, aumentando assim a frequência de limpeza no sistema para manter os fluxos dos permeados constantes.

Já o efluente da LE-8, apresentou maior turbidez dentre as correntes estudadas devido à presença de algas, material coloidal e biológico em suspensão no sistema terciário da ETE, sendo controlado pela dosagem de Acticide DB 20 e hipoclorito de sódio na unidade piloto. Desta forma, avaliando a caracterização e os resultados de cor, COT e turbidez nos 3 efluentes testados a ultrafiltração foi utilizada como pré-tratamento para a redução destes parâmetros na água de alimentação da OR.

Efeitos da composição do efluente nos fluxos de permeado da ultrafiltração

Durante a aplicação da ultrafiltração o fluxo de permeado é um fator crítico no que diz respeito à eficiência do tratamento, estabilidade de operação e incrustação da membrana (LI, 2017; TIN et al., 2017). A fim de definir a corrente mais adequada como água de alimentação da unidade piloto os 3 efluentes foram tratados no sistema de ultrafiltração para avaliar a eficiência de remoção e a incrustação da membrana. A frequência de limpeza para cada efluente testado foi registrada e utilizada como um indicador de incrustação na membrana. A UF operou com o efluente da LE-1 como água de alimentação e apresentou fluxo médio de $14,1 \pm 3,2 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Durante o período de realização dos testes a limpeza química com hidróxido de sódio 0,01 M, ácido clorídrico 0,01 M e hipoclorito de sódio 0,2 % foi realizada cinco vezes devido à queda do fluxo. O efluente apresentou significativa quantidade de material biológico, assim uma limpeza diária de 20 minutos com hipoclorito de sódio 0,2 % foi adotada para operação da UF.

Com o efluente da LE-8 como água de alimentação, a UF apresentou fluxo médio de $14,3 \pm 1,79 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. A limpeza diária com hipoclorito de sódio 0,2 % foi realizada para manter o fluxo de operação estável durante a realização do experimento. Realizada apenas uma limpeza química com hidróxido de sódio 0,01 M, ácido clorídrico 0,01 M e hipoclorito de sódio 0,2 % durante o período do teste.

Durante a operação da ultrafiltração utilizando o efluente INO como água de alimentação verificou-se fluxo médio de $9,1 \pm 3,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Após 40 dias de operação foi necessária a substituição do filtro cartucho que colmatou devido ao acúmulo de material biológico como algas, larvas e formação de material gelatinoso na superfície. Neste período foi observada a maior redução de fluxo da UF, a limpeza química com hidróxido de sódio 0,01 M, ácido clorídrico 0,01 M e hipoclorito de sódio 0,2 % foi realizada 4 vezes, porém o fluxo não foi recuperado. Além da limpeza diária por 20 minutos com hipoclorito de sódio 0,2 %, uma limpeza química com metabissulfito de sódio 0,1 % foi necessária para o reestabelecimento do fluxo da membrana.

Desta forma, o fluxo da UF foi um dos critérios utilizados para definição da corrente mais adequada para alimentar o sistema piloto. Portanto, analisando os resultados obtidos neste estudo, verificou-se que os fluxos da ultrafiltração para o efluente da LE-1 e INO foram reduzidos em mais de 10%, demandando frequentes paradas para limpeza química, o que ocasionou interrupções no processo de produção de permeado para alimentar o sistema de OR. Esta redução pode estar associada a maior concentração de sólidos suspensos totais e carbono orgânico total nos efluentes LE-1 e INO. Além disso, nestas correntes observou-se concentrações mais elevadas de cálcio e

magnésio quando comparadas com o efluente da LE-8. Assim, para o efluente da LE-8 apenas uma limpeza química na UF foi realizada no período dos testes.

Considerando os resultados de fluxos e a frequência de limpeza, o efluente LE-8 demonstrou ser o efluente com menor tendência a incrustação da membrana de UF, após a dosagem de Acticide DB 20 e hipoclorito de sódio 4%.

Caracterização dos Permeados da Ultrafiltração

Os permeados da UF com cada um dos efluentes foram analisados para investigar as contribuições de cada unidade do processo para a remoção de poluentes. Na tabela 6 estão descritos os resultados da UF.

Após filtrar os efluentes, o processo de UF diminuiu a turbidez e removeu sólidos suspensos totais. O incremento na concentração de cloreto e na condutividade dos permeados da ultrafiltração ocorreram devido à dosagem de hipoclorito de sódio para reduzir o *biofouling* (JIANG, 2017) causado por material biológico (matéria orgânica, microrganismos e algas) no efluente.

Tabela 6: Caracterização dos permeados dos efluentes INO, LE-1 e LE-8 após ultrafiltração.

Parâmetro	Permeado UF LE-1	Permeado UF LE-8	Permeado UF INO
Cálcio (mg.L ⁻¹)	20,87 ± 4,40	13,48 ± 1,17	38,75 ± 9,52
Carbono orgânico (mg.L ⁻¹)	13,8 ± 3,53	5,0 ± 1,13	16,7 ± 7,55
Cloretos (mg.L ⁻¹)	117,9 ± 35,3	70,8 ± 5,7	152,9 ± 53,2
Condutividade (µS.cm ⁻¹)		877,92 ± 51,35	2081,36 ± 482,4
Cor (mg. Pt-Co. L ⁻¹)	9,75 ± 4,73	<6,4	<6,4
DQO (mg.L ⁻¹)	21,5 ± 1,27	22,3 ± 1,34	22,7 ± 1,27
Ferro (mg.L ⁻¹)	0,159 ± 0,016	0,02 ± 0,01	0,06 ± 0,02
Magnésio (mg.L ⁻¹)	9,49 ± 1,04	5,16 ± 0,07	10,8 ± 3,01
pH	7,01 ± 0,04	7,44 ± 0,27	8,0 ± 0,42
SST (mg.L ⁻¹)	<2,1	<2,1	<2,1
Sulfato (mg. L ⁻¹)	185,93 ± 10,68	185,68 ± 21,13	647,63 ± 103,9
Turbidez (NTU)	0,183 ± 0,05	0,45 ± 0,46	0,18 ± 0,06

Para desempenho da UF foram avaliados os percentuais de remoção de COT, SST e turbidez. Os percentuais de remoção foram 19,3 %, 68,6 % e 96,4 % para o efluente LE-1, 40,8 %, 17,6 % e 98,1 % para o efluente LE-8 e 32,8 %, 83,2% e 98,4 % para o efluente INO. Os resultados indicam que o sistema de UF apresentou remoção de sólidos suspensos totais e turbidez para todas as correntes testadas. Entretanto, as concentrações de COT no permeado da UF podem causar queda de fluxo no sistema de OR. Segundo Malaeb e Ayoub (2011), a incrustação orgânica da membrana ocorre devido

a elevadas concentrações de COT em águas residuais, na faixa de 10 a 20 mg.L⁻¹. Dentre as correntes testadas apenas o permeado da UF da LE-8 apresentou carbono orgânico total igual a 5 mg.L⁻¹, abaixo da referida faixa, valor este adequado para alimentar o sistema piloto de OR.

Caracterização dos permeados da osmose reversa e comparação com padrões para reúso

Para avaliar o desempenho da OR a qualidade dos permeados gerados no sistema piloto de reúso foram comparados com os parâmetros estabelecidos para água clarificada na indústria estudada. Estes parâmetros são relevantes para garantir a confiabilidade dos processos de produção da indústria (HANSEN et.al, 2019). Considerando a caracterização dos permeados da OR, observou-se eficiência na remoção dos compostos de interesse. Os valores são apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Caracterização dos permeados dos efluentes LE-1 e LE-8 e INO após osmose e padrão limitante para reúso como água clarificada.

Parâmetro	Permeado OR LE-1	Permeado OR LE-8	Permeado OR INO	Padrão da Água Clarificada
Cálcio (mg.L ⁻¹)	0,43 ± 0,32	0,10 ± 0,01	0,21 ± 0,12	30
Cloreto (mg.L ⁻¹)	3,77 ± 0,78	3,23 ± 0,16	4,25 ± 3,77	22
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	44,04 ± 1,53	23,15 ± 1,51	40,52 ± 30,86	165
Cor (mg. Pt-Co. L ⁻¹)	<6,4	<6,4	<6,4	<10
DQO (mg.L ⁻¹)	<2,85	<2,85	3,76 ± 1,29	3,5
Ferro (mg.L ⁻¹)	0,024 ± 0,004	0,02 ± 0,003	0,030 ± 0,01	0,1
Magnésio (mg.L ⁻¹)	0,06 ± 0,018	0,05 ± 0,001	0,06 ± 0,03	0,5
pH	6,25 ± 0,26	6,81 ± 0,17	8,21 ± 1,18	7,0 - 8,0
SST (mg.L ⁻¹)	<2,1	<2,1	<2,1	2
Sulfato (mg. L ⁻¹)	<1,139	<1,139	1,18 ± 0,07	22
Turbidez (NTU)	<0,15	0,2 ± 0,06	0,11 ± 0,01	1

O efluente INO apresentou DQO acima do limite estabelecido para reúso, e todas as correntes testadas necessitam de ajuste de pH para atender os padrões de reutilização da indústria. Avaliando a condutividade requerida para reúso (165 µS.cm⁻¹), verificou-se após tratamento com a OR que todos os permeados atingiram os padrões estabelecidos para reutilização. As concentrações de COT (mg.L⁻¹) nos permeados foram de 8,07 ± 6,96; 1,3 ± 0,85 e 2,0 ± 0,4, respectivamente para INO, LE-1 e LE-8, demonstrando menor eficiência de remoção no permeado do INO devido à caracterização deste efluente. Estudos mostraram que os orgânicos podem passar através da membrana de OR (DRAŽEVIĆ et al. 2017).

O processo combinado de ultrafiltração e osmose reversa tem recebido cada vez mais atenção no tratamento de águas residuais petroquímicas, devido a sua alta eficiência para remoção de

compostos orgânicos e sais presentes nos efluentes industriais secundários e terciários (HAIDARI, 2018, KAMALI, 2019). Na figura 5, foram apresentadas as variações dos fluxos dos permeados da osmose reversa no período dos testes.

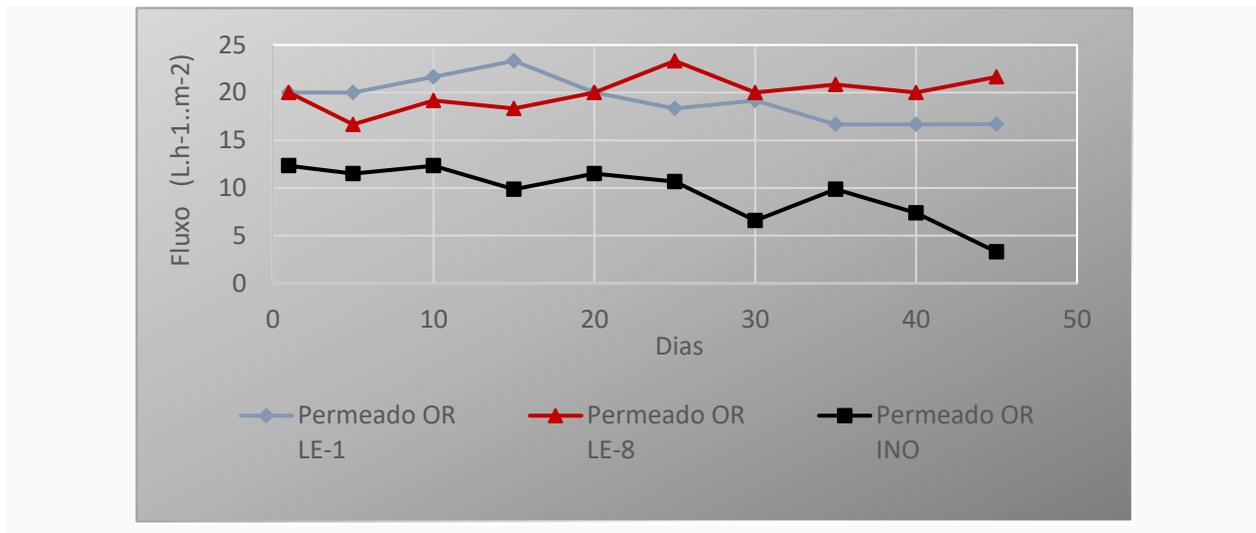


Figura 5: Fluxo dos permeados da OR com os efluentes LE-1, LE-8 e INO.

Observou-se durante a operação da OR com o permeado da LE-1 como água de alimentação, uma estabilidade do fluxo nos primeiros 15 dias e após este período houve queda do fluxo devido a *biofouling*, causado por algas e demais materiais biológicos presentes no permeado da UF da LE-1, ocasionado a proliferação de microrganismos na superfície da membrana devido compostos orgânicos adsorvidos e nutrientes solúveis na água de alimentação (JIANG, 2017). O fluxo médio da OR durante a realização do experimento foi de $19,6 \pm 2,1$ L.h⁻¹.m⁻².

Já o permeado da LE-8 apresentou fluxo estável nos primeiros 20 dias de operação e redução do fluxo no restante do período, que se manteve em média $20,8 \pm 2,5$ L.h⁻¹.m⁻². Por apresentar a menor concentração de carbono orgânico total no permeado da UF da LE-8, esta corrente apresentou menor tendência a incrustação e manteve o fluxo estável no período avaliado.

Por fim, o INO, apresentou fluxo médio de $9,14 \pm 3,8$ L.h⁻¹.m⁻² e queda acentuada do fluxo durante o experimento. Para esta corrente foi necessário uma limpeza química com hidróxido de sódio 0,01 M e ácido clorídrico 0,01 M após 35 dias de operação que aumentou o fluxo, porém nova redução foi observada. O desempenho desses sistemas de tratamento de OR depende de vários fatores, incluindo os parâmetros de operação como taxa de fluxo de alimentação, tempo de retenção, pH, temperatura e características da água de alimentação. Considerando os resultados da caracterização do permeado da UF do INO, com concentrações de sais, metais e pH mais elevados

que as demais correntes testadas, pode ter ocasionado durante a operação da OR o fenômeno de polarização de concentração (QASIM et al. 2019).

Assim, o efluente da LE-8 apresentou fluxo estável durante o período avaliado e demonstra ser a corrente mais adequada para reúso.

Considerações Finais

Este estudo utilizou um processo combinado de ultrafiltração e osmose reversa para o tratamento de efluente petroquímico. A ultrafiltração mostrou-se capaz de minimizar incrustações, depósitos e degradação da membrana, otimizando a produção de permeado, além de garantir os requisitos mínimos para alimentação da OR.

Os resultados mostraram que o processo proposto forneceu um fluxo estável para o efluente da LE-8, porém para as demais correntes houve queda acentuada de fluxo que indicam processos de incrustação das membranas de UF e OR. Quanto à eficiência do tratamento, o processo apresentou desempenho para a remoção de compostos de interesse como a DQO acima de 90 %, remoção de sais e condutividade acima de 92% para os efluentes da LE-1, LE-8 e INO.

Considerando a caracterização dos permeados, observou-se a eficiência da OR na remoção dos compostos de interesse para reutilização. Assim, considerando todos os aspectos avaliados neste estudo, o efluente LE-8 foi o mais adequado para ser utilizado como alimentação no sistema piloto com UF e OR, de tal modo, que o permeado produzido apresentou a qualidade necessária para reúso nas indústrias do Polo Petroquímico do Sul, atingindo qualidade equivalente à água clarificada.

Agradecimentos

Os autores agradecem a parceria firmada entre Comitê de Fomento Industrial do Polo Petroquímico (COFIP) e Companhia Riograndense de Saneamento CORSAN e a todos os profissionais envolvidos neste projeto que proporcionaram a realização da pesquisa. Agradecemos também o suporte técnico durante a operação da unidade piloto fornecido pela Superintendência de Tratamento de Efluentes Líquidos (SITEL).

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. 2018. Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil. Brasília: ANA, 2018. Disponível em: <http://arquivos.ana.gov.br/porta/publicacao/Conjuntura2018.pdf>. Acesso em: 22 de jun. 2019.

BARRETO, A.S. 2020. Avaliação do pré-tratamento para processos de separação por membranas no tratamento de efluente petroquímico. Dissertação - Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais. Feevale, Novo Hamburgo - RS.

CNI, Indústria em número. 2017. Brasília. Disponível em: <http://www.portaldaindustria.com.br/publicacoes/2017/7/a-industria-em-numeros/#aindustria-em-numeros-dezembro-2017>. Acesso em: 24 junho 2020.

COFIP. 2021. Disponível em: <http://www.cofiprs.com.br/distrito-cofip-comite-de-fomento-industrial-do-polo>. Acesso em 21 de janeiro de 2021.

DRAŽEVIĆ, Emil et al. 2017. Permeability of uncharged organic molecules in reverse osmosis desalination membranes. *Water Research*, v. 116, p. 13-22.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. 2018. Panorama do Refino e da Petroquímica no Brasil. Rio de Janeiro. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-/topico-412/NT%20Refino%20e%20Petroqu%C3%ADmica_2018.11.01.pdf. Acesso em: 21 de fevereiro 2021.

FILMTEC™. 2018. Formulário N.º- 609-00071-1009, Technical Manual, Filmtec™. Reverse Osmosis Membranes. Disponível em: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Filmtec-Reverse-Osmosis-Membranes-L.pdf>. Acesso em: 20 julho 2018.

GE. 2015. Lenntech Fact sheet, GE-PW-Series-Industrial-Ultrafiltration-Post-treatment-RO-NF-Lenntech. Disponível em: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/GE-PW-Series-L.pdf>. Acesso em: 21 de fevereiro 2021.

GONÇALVES, L. R. 2020. Avaliação do Processo de eletrodíálise reversa aplicado no tratamento de efluentes petroquímicos. Dissertação - Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais. Feevale, Novo Hamburgo - RS.

H Aidari, A. H.; Heijman, S. G. J.; Van der Meer, W. G. J. 2018. Optimal design of spacers in reverse osmosis. *Separation and purification technology*, v. 192, p. 441-456.

Hansen, Everton; Rodrigues, Marco Antônio Siqueira; De Aquim, Patrice Monteiro. 2016. Wastewater reuse in a cascade based system of a petrochemical industry for the replacement of losses in cooling towers. *Journal of environmental management*, v. 181, p. 157-162.

Hansen, Everton; Rodrigues, Marco Antônio Siqueira; De Aquim, Patrice Monteiro. 2019. Characterization of aqueous streams in a petrochemical industry: A study for the reuse of industrial effluents. *Journal of water process engineering*, v. 27, p. 99-109.

IEA, Oil Market Report: World Oil Supply. 2017. International Energy Agency (IEA). Disponível em <https://www.iea.org/OILMARKETREPORT/OMRPUBLIC/>. Acessado em 19 de março, 2018.

Jafarinejad, Shahryar; Jiang, Sunny C. 2019. Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 5, p. 103326.

Jiang, Shanxue; Li, Yuening; LadeWig, Bradley P. 2017. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *Science of the Total Environment*, v. 595, p. 567-583.

Kamali, Mohammadreza et al. 2019. Sustainability considerations in membrane-based technologies for industrial effluents treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 368, p. 474-494.

- LI, Wende et al. 2017. Reverse osmosis membrane, seawater desalination with vibration assisted reduced inorganic fouling. *Desalination*, v. 417, p. 102-114.
- LIMA, Eduardo Pedrosa da Cunha. 2018. Água e indústria: experiências e desafios. Brasília: Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (MDIC)/Infinita Imagem, p. 57-60.
- LUJÁN-FACUNDO, María-José et al. 2017. Membrane fouling in whey processing and subsequent cleaning with ultrasounds for a more sustainable process. *Journal of cleaner production*, v. 143, p. 804-813.
- MALAEB, Lilian; AYOUB, George M. 2011. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. *Desalination*, v. 267, n. 1, p. 1-8.
- QASIM, Muhammad et al. 2019. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*, v. 459, p. 59-104.
- RICE, E.W; Baird, R.B.; Eaton, A.D; Clesceri L.S. (Eds.). 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd ed, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. American Water Works Association, Washington, D.C.
- ROMERO-DONDIZ, Estela María et al. 2016. Comparison of the performance of ultrafiltration and nanofiltration membranes for recovery and recycle of tannins in the leather industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 135, p. 71-79.
- SANTOS, A.B. 2020. Reúso de efluente petroquímico empregando osmose reversa. Dissertação - Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais. Feevale, Novo Hamburgo - RS.
- SAPOTEC. 2021. Disponível em: <https://www.sapotecsul.com.br/#7>. Acesso em: 12 janeiro 2021.
- SPEIGHT, James G. 2019. Handbook of industrial hydrocarbon processes. 2 Edição. Gulf Professional Publishing, p.173-181.
- STEVENSON, F. J. 1982. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions, p. 26-54.
- TANG, Fang et al. 2014. Fouling of reverse osmosis membrane for municipal wastewater reclamation: autopsy results from a full-scale plant. *Desalination*, v. 349, p. 73-79.
- TIN, Moe Ma Ma et al. 2017. Membrane fouling, chemical cleaning and separation performance assessment of a chlorine-resistant nanofiltration membrane for water recycling applications. *Separation and Purification Technology*, v. 189, p. 170-175.
- YU, L.; HAN, M.; HE, F. 2017. A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S1913-S1922.
- WANG, Yi-Ning; TANG, Chuyang Y. 2011. Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes the role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties. *Journal of Membrane Science*, v. 376, n. 1-2, p. 275-282.
- VENZKE, Carla Denize et al. 2018a. Integrated Membrane Processes (EDR-RO) for Water Reuse in the Petrochemical Industry. *Journal of Membrane Science and Research*, v. 4, n. 4, p. 218-226.
- VENZKE, Carla Denize et al. 2018b. Increasing water recovery rate of membrane hybrid process on the petrochemical wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 117, p. 152-158.

SISTEMA SODIS PARA DESINFECÇÃO DA ÁGUA

| ID 19216 |

1 Danilo Cesar Cazú, 2 Edilaine Regina Pereira, 3 José Euclides Stipp Paterniani, 4 Fellipe Jhordã Ladeia Janz, 5 Dandley Vizibelli, 6 Amanda Silva Nunes, 7 Thais Ribeiro

1Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina, e-mail: danilo_cazu@hotmail.com;

2Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina, e-mail:

edilainepereira@utfpr.edu.br; 3 Universidade Estadual de Campinas, e-mail: jpaterniani@gmail.com;

4Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina, e-mail: fellipejanz@hotmail.com; 5

Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina, e-mail: dandley.22@hotmail.com; 6

Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina, e-mail:

amanda_nunes1@hotmail.com; 7 Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina, e-

mail: thaisribeiro@alunos.utfpr.edu.br

Palavras-chave: *Moringa oleifera*; sustentabilidade; concentrador solar.

Resumo

O crescimento acentuado da população mundial conduziu a um aumento considerável no consumo de água potável, no entanto significativa parcela desta população reside em localidades nos quais o saneamento básico é precário ou até mesmo inexistente.

O emprego da tecnologia no tratamento da água com o uso de coagulante orgânico como a extração da semente da *Moringa oleifera*, busca novas alternativas ao tratamento da água uma vez que o uso destes possuem menor custo e tem uma eficiência equiparada ao dos coagulantes inorgânicos no tratamento da água. Tal técnica associado ao desenvolvimento de um sistema SODIS (Solar Water Desinfection) de desinfecção torna-se uma alternativa atraente para a desinfecção de água, tendo em vista a sua grande eficiência e poder de sustentabilidade quando utilizado em propriedades rurais. O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência da desinfecção da água com a utilização da radiação solar associado ao uso de coagulante orgânico extraído da semente de *Moringa oleifera*. Com isso foi coletado 75 litros de água do Ribeirão Três Bocas em Londrina-PR, para a realização dos ensaios de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Os ensaios foram conduzidos em 3 dias (ensaios 1, 2 e 3), em duplicata, e foram construídos dois concentradores solar utilizando material de baixo custo, onde foram posicionadas garrafas PET de 1 L no interior dos concentradores e foram utilizados os seguintes tratamentos: Garrafa 100% pintada (G1),

Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltado pra cima (G2), Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltado pra baixo (G3) e Garrafa sem aplicação de tinta (G4) e após 4 horas de exposição ao sol foram coletadas as amostras de água e analisados os parâmetros temperatura, cor verdadeira, turbidez, coliformes totais e *Escherichia coli* para cada ensaio. Após a desinfecção, a temperatura apresentou um aumento entre os tratamentos em função da radiação solar, mantendo uma média de 29°C. A cor verdadeira mostrou uma eficiência de 100% de remoção após a desinfecção da água pelo SODIS. Para turbidez os valores alcançados de eficiência de remoção foram acima de 96% tendo os resultados satisfatórios para todos os tratamentos. Para coliformes totais e coli. o concentrador solar foi muito eficiente, mostrando a eliminação de 100% para todos os tratamentos para os ensaios 1 e 3, na qual ocorreu em dias de sol com temperaturas superior a 60°C. Já para o ensaio 2 não houve a eliminação suficiente devido a condição meteorológica presente no dia, no entanto houve mesmo assim uma diminuição nos seus valores, demonstrando que o tratamento completo da água com uso do sistema SODIS no final do processo não foi satisfatório. Em relação a análise de variância entre os ensaios 1 e 3 não houve diferença significativa entre os tratamentos para todos os parâmetros. A ação do SODIS apresentou uma eficiência de 100% de remoção de coliformes em dias de alta radiação solar, e para dia com nebulosidade teve uma diminuição do número de coliformes, mas não houve eliminação, sendo um processo eficaz, alternativo e barato para o processo de desinfecção da água.

Introdução

Em muitas regiões a água além de ser escassa possui um padrão de qualidade impróprio ao consumo humano, devido ao despejo de esgotos sanitários e industriais nos mananciais, o que se faz necessário o tratamento da água para o uso (SILVA, 2010). A qualidade da água é essencial para uma vida saudável, pois é um dos principais veículos de transmissão de doenças, como bactérias, vírus e protozoários, sendo considerada uma das maiores preocupações das populações.

O 6º objetivo de desenvolvimento sustentável (ODS 6) da Organização das Nações Unidas (ONU) diz respeito a “garantir a disponibilidade e a gestão sustentável da água e do esgotamento sanitário para todos”, ou seja, à água é um direito humano (CASTRO, 2016). Dentre os objetivos, até 2030, alcançar o acesso universal e equitativo a água potável para todos; o acesso a saneamento; melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição; aumentar substancialmente a eficiência do uso da água em todos os setores e assegurar retiradas sustentáveis e o abastecimento de água doce para enfrentar a escassez e implementar a gestão integrada dos recursos hídricos.

De acordo com o relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS) e do Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF) de 2017, cerca de 2 bilhões de pessoas não possuem acesso a água potável, mais de 800 milhões não possuem serviço de básico de água potável e quase 160 milhões bebem água não tratada de fontes superficiais como rio e lagos. Entre as principais conclusões do relatório é que muitos países não tem um monitoramento sobre a qualidade dos serviços de água e saneamento e existem grandes lacunas entre áreas urbanas e rurais, de 160 milhões de pessoas que utilizam águas superficiais não tratadas, 150 milhões vivem em zonas rurais (UNICEF, 2017).

O emprego da tecnologia no tratamento da água com o uso de coagulante orgânico como a extração da semente da *Moringa oleifera*, busca novas alternativas ao tratamento da água uma vez que o uso destes possuem menor custo e tem uma eficiência equiparada ao dos coagulantes inorgânicos, buscando uma distribuição de água tratada com a remoção dos parâmetros de turbidez, cor e sólidos dissolvidos.

Os produtos químicos mais comum utilizados na desinfecção para a produção de água potável são o gás cloro (Cl_2), o hipoclorito de sódio (NaClO) ou de cálcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$), o ozônio (O_3) e outros, onde todos os agentes químicos utilizados na desinfecção tem a função de veiculação hídrica e inativação de organismos patogênicos na potabilização das águas.

Já a desinfecção com os agentes físicos tem como objetivo substituir a desinfecção química, na qual a radiação atua por meio físico atingindo os ácidos nucleicos dos microrganismos onde promovem reações fotoquímicas que inativam os vírus e as bactérias, como por exemplo a radiação ultravioleta (UV) (DANIEL, 2001).

A utilização do sistema Solar Water Desinfection (SODIS), na qual com a utilização de energia solar associada a alta temperatura (superior a 60°C) promove a eliminação dos microrganismos presentes na água é comprovada por CANGELA (2014). O SODIS é um processo simples de desinfecção, utilizando radiação solar ultra violeta tipo a (UV-A) para a eliminação dos microrganismo patogênicos entre eles a *Escherichia coli*, onde o procedimento consiste em expor a água à radiação para a eliminação dos microrganismos, sendo utilizado em regiões com alta radiação solar, com baixo poder aquisitivo e com materiais de baixo custo (MEIERHOFER; WEGELIN, 2002).

Diante disso, este trabalho tem como propósito avaliar a eficiência da desinfecção da água com a radiação solar (SODIS) com a utilização do coagulante orgânico utilizado no processo de coagulação e floculação, com a finalidade de atender os padrões de potabilidade da água.

Material e Métodos

A água utilizada no experimento foi coletada no Ribeirão Três Bocas, localizado na região Sul da cidade de Londrina ao Norte do Estado do Paraná e os ensaios foram realizados no Laboratório de Recursos Hídricos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Londrina-PR.

Foram simulados em equipamento jar test os processos de coagulação/floculação/sedimentação de acordo com adaptações de Theodoro (2012), onde as amostras da água foram submetidas a uma agitação rápida duração de 3 minutos a uma rotação de 150 rpm; uma agitação lenta, com duração de 10 minutos a uma rotação de 15 rpm e por fim, o equipamento foi desligado a fim de que ocorresse o processo de sedimentação. Após 30 minutos do processo de sedimentação, foi realizada a filtração, onde utilizou-se filtros montados de garrafas PET com dimensões de 10 centímetros de diâmetro interno e volume de 2 litros, estando amparado em uma estrutura metálica posicionada abaixo do equipamento Jar Test, facilitando assim o fluxo de coleta das amostras do equipamento aos filtros. Segundo Janz et al. (2018), para o preparo da solução coagulante retirada da semente de *Moringa oleifera*, utilizou-se uma solução salina de concentração de 1M de NaCl para a extração do princípio ativo e 10g da semente descascada e através de pré ensaios definiu-se a solução final de 2 mgL⁻¹ de solução coagulante a ser aplicado nos ensaios.

Para a construção dos filtros de areia, o meio filtrante foi dividido em duas camadas de granulometria diferentes, sendo a primeira granulometria de 0 a 0,425mm, e a segunda disposta logo em seguida com a granulométrica de 0,425 a 0,850mm, na qual cada uma ocupou uma altura de 7,5 cm (adaptado de DI BERNARDO et al., 2003). Por fim, a água coletada na saída dos filtros foi adicionada em garrafas plásticas tipo PET no volume de 1L, na qual foram em seguida submetidas ao efeito do SODIS no concentrador solar.

Foram utilizados 2 concentradores solares idênticos (C1 e C2) para fins de repetição e foram construídos com base nas indicações do IMTA (HERRERA, 2003). Na concepção do sistema foram utilizados materiais como madeiras, papel alumínio e garrafas plásticas tipo PET, com volume de 1L, sendo estes materiais de baixo custo conforme recomendação. As 4 garrafas que foram utilizadas no concentrador foram do tipo PET, incolores, sendo que 3 dessas garrafas foram pintadas com tinta esmalte na cor preto fosco e uma garrafa sem pintura para devidas comparações no processo de desinfecção (Figura 1). Dessa forma, os tratamentos se deram da seguinte forma: G1 – Garrafa 100% pintada de preto; G2 – Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltada para cima; G3 – Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltada para baixo; G4 – Garrafa sem aplicação de tinta. Os ensaios foram desenvolvidos em 2 dias ensolarados (ensaio 1 e 3) e em 1 dia nublado (ensaio 2).



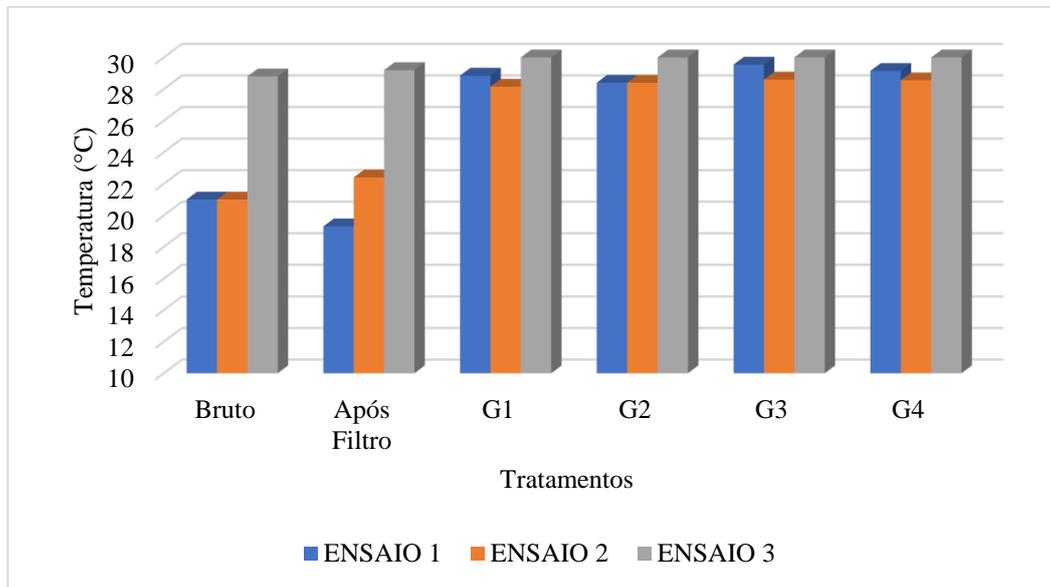
Figura 1: Garrafas expostas a radiação no concentrador solar SODIS.

Segundo Gonzales et al. (2007) para uma maior eficiência de captação de raios solares o concentrador também pode ser inclinado de acordo com a latitude do local, no caso o concentrador foi inclinado a uma angulação aproximada de 22° , de acordo com a cidade de Londrina onde sua latitude corresponde a $23^\circ 17' 34''$ Sul. Este também deve ser recoberto por papel alumínio para intensificar a ação dos raios solares.

A temperatura foi monitorada de 15 em 15 minutos durante 4 horas, com início às 10 horas da manhã e término às 14 horas, período em que a incidência da radiação é maior. Para a leitura da temperatura foi utilizado termômetro espeto e para a temperatura ambiente foi utilizada a estação meteorológica presente no campus. Para o estudo, foram analisados os parâmetros turbidez, temperatura e cor verdadeira seguindo a metodologia de APHA (2012); já para os parâmetros de coliformes totais e coli foram seguidas a metodologia de Collilert, na qual utilizou o sistema Quanti-Tray/2000, que fornece métodos de quantificação semiautomatizados com base no modelo Número Mais Provável por 100mL. Os ensaios foram realizados em duplicata e analisados estatisticamente por meio da análise de variância (ANOVA), fator único, com auxílio do programa Past.

Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra a variação de temperatura média de C1 e C2 das amostras durante todo o processo de tratamento da água para os ensaios.



G1 – Garrafa 100% pintada de preto; G2 – Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltada para cima; G3 – Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltada para baixo; G4 – Garrafa sem aplicação de tinta.

Figura 2: Variação de temperatura média (°C) das amostras antes e após a exposição solar.

Através da análise dos dados, verifica-se que para os tratamentos G1, G2, G3 e G4 houve um aumento da temperatura em todos os ensaios em comparação com a amostra do bruto e do pós filtro sendo esse aumento em razão da ação da radiação solar. Já entre os tratamentos no SODIS observa-se que não houve uma diferença brusca nos valores, onde as temperaturas mantiveram uma média de 29°C.

A Tabela 1 mostra a análise de variância para temperatura entre os tratamentos, onde o valor de F encontrado é menor que o F crítico e o valor – p obtido maior que o valor de significância de 0,05, indicando que não houve diferenças significativas entre os valores de temperatura para cada tratamento não tendo sido realizado o teste de Tukey.

Tabela 1: Análise de variância para temperatura.

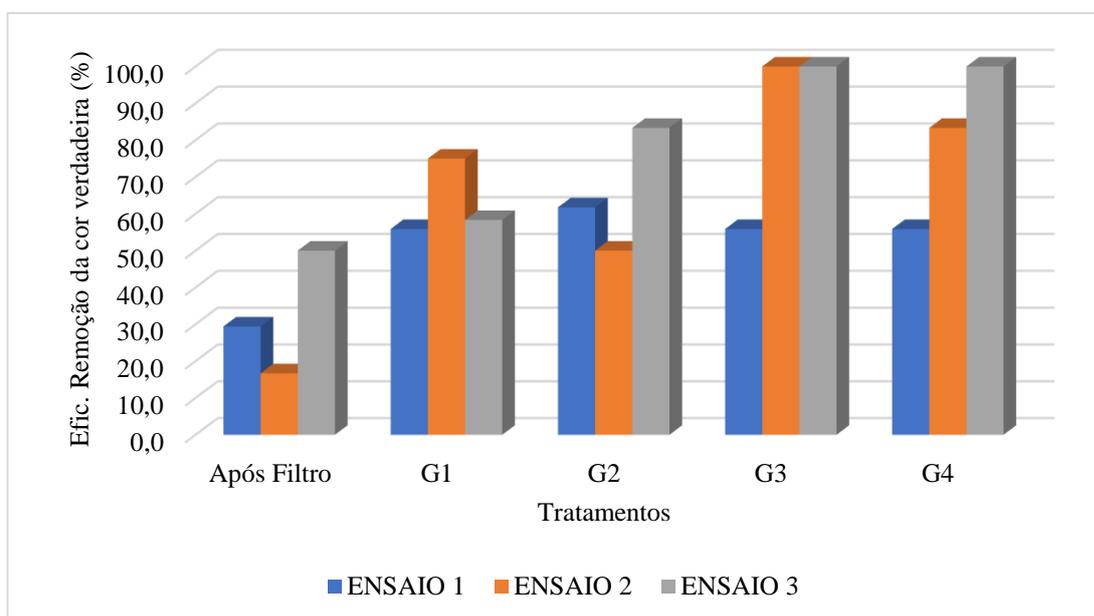
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,39	3,00	0,13	0,21	0,88	6,59
Dentro dos grupos	2,47	4,00	0,62			
Total	2,86	7,00				

A Tabela 2 mostra os valores médios de cor verdadeira das amostras após a passagem da água pelo filtro e dos tratamentos dos três dias de ensaio realizados, comparados com o valor bruto.

Tabela 2: Valores da cor verdadeira das amostras (m PtCo.L⁻¹) antes e após a exposição solar.

Amostras	Bruto	Após Filtro	G1	G2	G3	G4
Ensaio 1	17	12	7,5	6,5	7,5	7,5
Ensaio 2	6	5	1,5	3	0	1
Ensaio 3	6	3	2,5	1	0	0

Por meio desses resultados, pode-se calcular a eficiência de remoção de cor verdadeira a partir do valor bruto, podendo assim construir a Figura 3.



G1 – Garrafa 100% pintada de preto; G2 – Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltada para cima; G3 – Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltada para baixo; G4 – Garrafa sem aplicação de tinta.

Figura 3: Eficiência de Remoção da cor verdadeira (%) antes e após a exposição solar.

Após a filtração a eficiência de remoção de cor verdadeira chegou a 50% de remoção para o ensaio 3, demonstrando uma boa eficiência no tratamento. A eficiência chegou a 100% de remoção de cor verdadeira para G3 e G4, sendo os melhores resultados encontrados para a ação do

concentrador solar, mostrando que o sistema SODIS apresentou um resultado satisfatório na remoção deste parâmetro. A Portaria da Consolidação N°5 (BRASIL, 2017), não apresenta valores máximos e/ou mínimos para o parâmetro cor verdadeira.

Pela análise da Tabela 3, pode-se observar que o valor de F é menor que o valor F crítico, e o valor - P é maior que 0,05 indicando que não há diferença significativa entre os tratamentos e não sendo apresentado o teste de Tukey.

Tabela 3: Análise de variância para cor verdadeira.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	2,34	3,00	0,78	0,04	0,99	6,59
Dentro dos grupos	83,88	4,00	20,97			
Total	86,22	7,00				

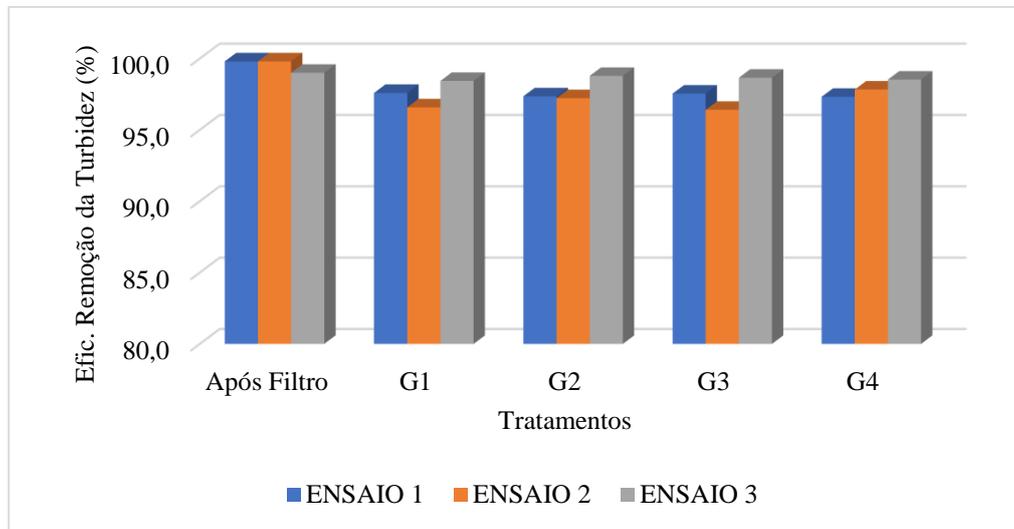
Com os resultados obtidos de turbidez, pode-se calcular a média após o filtro e nos tratamentos com o concentrador solar de cada ensaio (Tabela 4) assim como a eficiência de remoção de turbidez representada na Figura 4.

Tabela 4: Valores de turbidez das amostras em (NTU) antes e após a exposição solar.

Amostras	Bruto	Após Filtro	G1	G2	G3	G4
Ensaio 1	42,3	0,1	1,0	1,1	1,0	1,1
Ensaio 2	40,3	0,1	1,4	1,1	1,5	0,9
Ensaio 3	54,2	0,5	0,9	0,7	0,7	0,8

Pela Portaria da Consolidação n°5 (BRASIL, 2017) o limite permitido para turbidez pós filtração lenta e desinfecção é de 1,0 NTU e pela Tabela 4 pode-se observar que os filtros foram eficientes em todos os ensaios e que o sistema SODIS no ensaio 3 apresentou valores aceitáveis para este parâmetro.

Pela análise gráfica, os tratamentos foram eficientes, alcançando uma eficiência de remoção de acima de 96% em todos os ensaios após o filtro. A ação da *Moringa oleífera* também trouxe uma redução bastante expressiva para este parâmetro no pós filtração uma vez que apresentou média de remoção de 99% para os 3 dias de ensaio. Todos os tratamentos foram satisfatórios, não ocorrendo nenhuma variação brusca nos valores encontrados, tendo sua variação entre 96,6 a 98,8% de eficiência no concentrador solar.



G1 – Garrafa 100% pintada de preto; G2 – Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltada para cima; G3 – Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltada para baixo; G4 – Garrafa sem aplicação de tinta.

Figura 4: Eficiência de Remoção da turbidez (%) antes e após a exposição solar.

Segundo Di Bernardo (2003), os valores de remoção de turbidez encontrados em seus estudos foram acima de 82% para serem considerados satisfatórios, sendo assim, todos os resultados obtidos corroboraram com tal autor. De acordo com a Portaria da Consolidação nº5 (BRASIL, 2017), o valor máximo permitido para turbidez é de 5 uT, sendo os valores encontrados de acordo com a legislação quando utilizados o sistema SODIS.

Com a análise de variância para turbidez como mostra a Tabela 5, foi possível observar que o valor de F é bem menor que o valor do F crítico e o valor - p bem maior que o valor de significância de 0,05, podendo-se dizer que não houve diferença significativa entre os tratamentos.

Tabela 5: Análise de variância para turbidez.

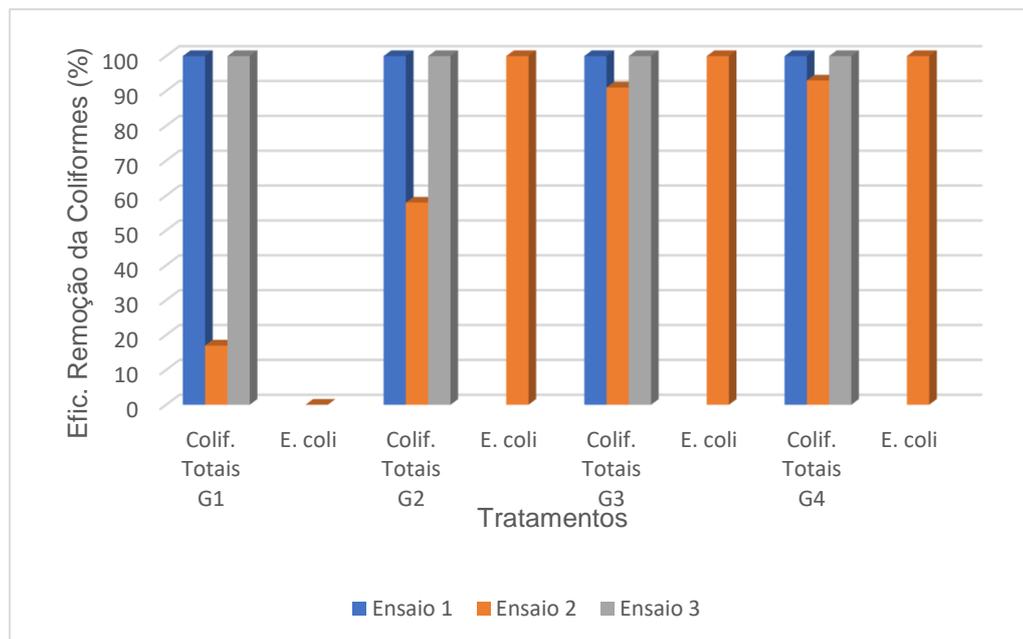
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,009	3,000	0,003	0,055	0,981	6,591
Dentro dos grupos	0,224	4,000	0,056			
Total	0,234	7,000				

Com os resultados obtidos pela análise microbiológica, pode-se construir a Tabela 6 mostrando os valores dos resultados obtidos de Coliformes Totais e *E. coli* das amostras de cada ensaio.

Tabela 6: Valores de Coliformes totais e E. coli por (VMP) em cada ensaio antes a após a exposição solar.

Amostras	Após Filtro	G1	G2	G3	G4	
Ensaio 1	Colif. Totais	20,9	0	0	0	0
	E. coli	0	0	0	0	0
Ensaio 2	Colif. Totais	166,4	137,4	70,3	15,1	10,9
	E. coli	1	1	0	0	0
Ensaio 3	Colif. Totais	2419,6	0	0	0	0
	E. coli	0	0	0	0	0

Com os dados tabelados, foi possível a construção da Figura 5, mostrando a eficiência de remoção de Coliformes Totais a partir dos valores de coliformes do após o filtro para cada tratamento e ensaio.



G1 – Garrafa 100% pintada de preto; G2 – Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltada para cima; G3 – Garrafa 50% pintada no sentido horizontal voltada para baixo; G4 – Garrafa sem aplicação de tinta.

Figura 5: Eficiência de Remoção de Coliformes (%)

Pela análise de dados, observou-se que nos ensaios 1 e 3 houve uma eficiência de remoção de 100% para Coliformes Totais quando comparado a amostras após o filtro, indicando ausência em 100 mL. Já para *E.coli*, não foi possível calcular a eficiência pois não apresentou indicador na amostra do pós filtro.

De acordo com a Portaria de Consolidação N°5 (BRASIL, 2017), para o consumo da população a água deve apresentar ausência em 100 mL de Coliformes Totais e *Escherichia coli*. Sendo assim o sistema SODIS para os ensaios 1 e 3 apresentaram um ótimo desempenho, pois devido a condição climática, os ensaios ocorreram em dias de céu sem coberturas de nuvens fazendo com que as temperaturas das garrafas fossem superior a 60°C, podendo assim atender a Portaria da Consolidação n°5 de 2017, indicando a ausência de coliformes em suas amostras.

Através das análises microbiológicas, os tratamentos no SODIS nos ensaios 1 e 3, não obtiveram diferença, ou seja, todos os tratamentos indicaram um bom desempenho na desinfecção, a diferença está na temperatura em que a água alcançou nos tratamentos em que as garrafas eram pintadas com as que não foram pintadas.

Para o ensaio 2, houve uma remoção do número de Coliformes Totais de 17 a 93% de eficiência de remoção, e eliminação de 100% da *E. coli* nos tratamentos G2, G3 e G4 quando comparado após a filtração. O fato de não haver a eliminação dos Coliformes Totais foi o fato da temperatura das garrafas não apresentarem temperaturas superiores a 60°C, devido a condição climática do dia, estando o céu com cobertura de nuvens, afetando assim a incidência de radiação solar sobre as garrafas e conseqüentemente diminuindo a sua eficiência de remoção (SILVA, 2004). Sendo assim o ensaio 2, não atendeu a Portaria da Consolidação n°5 de 2017, pois apresentou Coliformes Totais nos 4 tratamentos e *E. coli* apenas no tratamento 1

Considerações Finais

A partir dos resultados analisados nesse trabalho, a ação do sistema SODIS associado ao concentrador solar após o tratamento da água com a ação de coagulante orgânico *Moringa oleifera* foi eficiente para os ensaios 1 e 3 onde houve maiores valores de radiação solar e temperatura com resultados que atenderam a Portaria da Consolidação N° 5 de 2017.

Em relação aos diferentes tratamentos, a garrafa G3 (50% pintada voltada para baixo) apresentou uma maior eficiência em relação ao aumento da temperatura quando comparada aos tratamentos com garrafas pintadas G1 (100% pintada) e G2 (50% pintada voltada para cima). A garrafa G4 (sem pintura) apresentou uma temperatura inferior quando comparado aos outros tratamentos. A extração coagulante da semente de *Moringa oleifera* apresentou-se eficiente ao reduzir os valores dos parâmetros analisados como auxiliar ao processo de filtração e o processo de filtração em areia precedido da desinfecção foi primordial para o bom andamento do sistema SODIS em concentrador solar com a redução da turbidez e da cor verdadeira.

Agradecimentos

O autores gostariam de agradecer a Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR campus Londrina e ao Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto de Ibitiporã – SAMAE pela parceria e apoio recebido no desenvolvimento desta pesquisa.

Referências Bibliográficas

- APHA. 2012. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater. 22nd Ed.: American Public Health. Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC. 1935p.
- BRASIL. 2017. Portaria do Ministério da Saúde. Resolução nº 5, de 28 de setembro de 2017, Dispõe sobre a consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Diário Oficial da União. Brasília. 923p.
- CANGELA, G. L. C. de. 2014. Tratamento de água para consumo humano em comunidades rurais com utilização de Moringa oleifera e desinfecção solar. Dissertação de mestrado (Curso de Recursos Hídricos), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/00971612.pdf;sequence=1>>. Acesso em: 17 Abr. 2019. 153p.
- CASTRO, J. E. 2016. O acesso universal a água é uma questão de democracia. Brasília: Ipea. Disponível em: <http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/1102/1/BRU_n15_Acesso.pdf>. Acesso em: 07 Abr. 2019. 8p.
- DANIEL, L. A. 2001. Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável. São Carlos: Rima Artes e Textos. 149 p.
- DI BERNARDO, L. 2003. Tratamento de água para abastecimento por filtração direta. Rio de Janeiro: ABES. 491p.
- GONZÁLEZ, A., MARTIN, A., FONSECA, O. 1991. Desinteción solar del agua en México usando un concentrador solar de paredes planas. Seminario Internacional: Visión Integral en el Mejoramiento de la Calidad del Agua, pp. 1-7.
- HERRERA, A. G. 2003. Desinfeción Solar Del Agua, IMTA – Instituto Mexicano de Tecnologia del Agua, Mexico.
- JANZ, F. J. L. 2018. Coagulantes orgânicos e inorgânicos aplicados no tratamento de efluente de indústria cervejeira. 2018. Graduação (Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Disponível em: < http://repositorio.roca.utfpr.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/10851/1/LD_COEAM_2018_2_11.pdf>. Acesso em: 05 Mai. 2019. 60p.
- MEIERHOFER, R.; WEGELIN, M. 2002. Sodis Manual: Guidance on solar water disinfection. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology. Disponível em: < https://www.sodis.ch/methode/anwendung/ausbildungsmaterial/dokumente_material/manual_p.pdf>. Acesso em: 05 Mai. 2019. 88p.
- SILVA, L. B. 2017. Coagulante orgânico Moringa oleifera como alternativa ao uso do coagulante inorgânico sulfato de alumínio no tratamento de água. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina. 60p.

THEODORO, J. D. P. 2012. Estudo dos mecanismos de coagulação/floculação para a obtenção de água de abastecimento para o consumo humano. Tese de doutorado (Engenharia Química, área de desenvolvimento de processos), Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 184p.

UNICEF. 2017. Relatório Nacional Voluntário Sobre os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. Brasil: Secretária de Governo da Presidência da República e Ministério do Planejamento, Desenvolvimento e Gestão. Disponível em: <https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/15801Brazil_Portuguese.pdf>. Acesso em: 22 Jun. 2019.

FOTOBIORREACTORES COM MICROALGAS PARA A REMOÇÃO E O REAPROVEITAMENTO DE FÓSFORO DE ESGOTO SANITÁRIO: REVISÃO BIBLIOMÉTRICA

| ID 19258 |

1Shirley Silva Bezerra; 2Tatiane Araujo de Jesus

1Universidade Federal do ABC, e-mail: shirley.bezerra@aluno.ufabc.edu.br; 2Universidade Federal do ABC, e-mail: tatiane.jesus@ufabc.edu.br

Palavras-chave: eutrofização; nutrientes; tratamento de esgoto.

Resumo

O uso ineficiente de um recurso não renovável como o fósforo tem posto em risco o futuro da segurança alimentar e hídrica global ao comprometer a disponibilidade do insumo agrícola e a qualidade das águas devido à intensificação da eutrofização artificial de ecossistemas aquáticos. O Brasil é altamente dependente da importação de fósforo, que é essencial para o desenvolvimento agrícola nacional, todavia, possui um alto potencial de produção de bioinsumos secundários, como o fósforo recuperado de esgotos sanitários. O emprego de microalgas no tratamento avançado de esgotos tem se destacado dentre outros métodos de recuperação de fósforo por sua sustentabilidade e eficiência. Apesar da existência de tecnologias de tratamento avançadas para remoção de nutrientes de efluentes, as estações de tratamento de esgoto (ETEs) brasileiras, compostas majoritariamente por tratamento primário e secundário, não atingem a eficiência desejada na remoção de nutrientes, pois as atuais tecnologias ainda são inacessíveis financeira e operacionalmente, pondo em evidência a necessidade do desenvolvimento de pesquisas. O objetivo desse trabalho é identificar, por meio de revisão bibliométrica, as tendências atuais no que se refere à aplicação de fotobiorreatores com microalgas no tratamento de esgotos com vistas à remoção e recuperação de fósforo, a fim de subsidiar futuras pesquisas experimentais. Foram realizadas buscas na base de dados *Scopus* para o período de 2016 a 2021 utilizando as palavras-chave: “*photobioreactor*” and “*microalgae*” and “*wastewater*” and “*treatment*” and “*nutrient recovery*” or “*phosphorus recovery*”. Os resultados foram organizados em gráficos, incluindo a elaboração de mapas cientométricos no *software VOSviewer*. Para este trabalho, a investigação empregou o método cientométrico com uso de técnicas bibliométricas de *co-occurrence* para inferir sobre o que vem sendo discutido e as teorias relacionadas e o *bibliographic coupling* para perceber as tendências em

torno do tema. Os resultados indicaram que tais sistemas de tratamento de águas residuárias vêm ganhando destaque ao longo dos anos como tecnologia de alto potencial de biorremediação e recuperação de produtos de alto valor como nutrientes e insumos para a produção de biocombustíveis. O tema vem crescendo no meio acadêmico e apresenta tendência de alta para os próximos anos. Constatou-se que os estudos têm contemplado os parâmetros para o cultivo de microalgas, a remoção e reaproveitamento de nutrientes, e, por fim, a produção de biocombustíveis. No que se trata a aspectos gerais, se destacaram as espécies de microalgas *Chlorella sorokiniana* e *Chlorella vulgaris* e, entre fotobiorreatores híbridos, o de membrana é o mais comum, mas não se sobressai às versões não híbridas de fotobiorreatores. Quanto a linhas de pesquisa de maior expressividade, identificou-se o tratamento e aplicação da biomassa da microalga; efeitos na produtividade de microalgas e na remoção de nutrientes por microalgas cultivadas em fotobiorreatores, principalmente no que se refere à iluminação; recuperação de nutrientes por microalgas cultivadas em fotobiorreatores a partir de água negra pré-tratada anaerobicamente, fato que nos remete ao uso da tecnologia estudada como tratamento terciário de esgoto; e co-culturas de microalgas e outros microrganismos em fotobiorreatores para o tratamento de efluentes modificados por enriquecimento de nutrientes ou por mistura de mais de um tipo de esgoto. Dado que a Espanha é o país com maior número de publicações a respeito do tema, e ainda possui a maior força de associações e número de citações, podemos inferir que é o país com maior influência dentro deste ramo de pesquisa. Ao analisar a produção nacional, o Brasil vem contribuindo com pesquisas na área e se posicionando dentro do cenário científico global, sendo os principais resultados oriundos da Universidade de São Paulo, Universidade Estadual Paulista e Universidade Federal de Minas Gerais.

Introdução

O fósforo é um nutriente essencial e insubstituível em vários processos fisiológicos e biológicos, muito demandado pelo setor agrícola, mas de disponibilidade finita na natureza (Syers, Johnston, 2008; Green, 2015; Gross, 2017; Baldovi et al., 2021). Na agricultura, alia-se ao nitrogênio e potássio para garantir alta produtividade em plantações, visando suprir a demanda populacional (Pantano et al., 2016).

A intervenção humana, por meio principalmente da intensa agricultura e do excessivo despejo de efluentes em corpos hídricos, tem desequilibrado a ciclagem natural do fósforo, comprometendo o futuro da segurança alimentar e hídrica. Ademais, instabilidades no mercado, desperdícios ao longo da cadeia produtiva de alimentos, impactos do acúmulo nos solos e corpos hídricos e a falta de

tecnologias de recuperação de nutrientes em alta escala contribuem para o uso ineficiente do recurso (Cordell; White, 2014; Withers et al., 2019).

O provimento de fósforo tem dependido fortemente da extração de rochas fosfáticas, cujas reservas se limitam a poucos países e estão fadadas à depleção dentro dos próximos 50 – 100 anos (Steen, 1998; Cordell; Drangert; White, 2009; Pantano et al., 2016). O sistema produtivo de alimentos em países dependentes de importações fica vulnerável às instabilidades do mercado e de relações geopolíticas, e, no futuro, globalmente, pelo esgotamento de reservas de fósforo (Pantano et al., 2016; Withers et al., 2019).

Em contrapartida, o descarte irrestrito de nutrientes como nitrogênio e fósforo em ambientes aquáticos têm causado problemas ambientais de escala global, como a eutrofização artificial (Vollenweider, 1968; Huisman et al., 2018). A eutrofização é um fenômeno caracterizado pelo aumento da biomassa fotossintetizante devido ao excesso de nutrientes presentes na água (González; Rondán, 2019; Baldovi et al., 2021). A presença e degradação dessa biomassa diminui a quantidade de oxigênio dissolvido, a biodiversidade e a qualidade da água, enquanto aumenta afloramentos de cianobactérias, o custo do tratamento de água e as emissões de gases de efeito estufa (Huisman et al., 2018; Beaulieu; Delsontro; Downing, 2019; González; Rondán, 2019; Baldovi et al., 2021; Benassi et al., 2021). O uso excessivo de fertilizantes na agricultura e o esgoto lançado nos corpos hídricos, inclusive os tratados, já que a maioria não possui etapa de remoção de fósforo, são os principais responsáveis pela eutrofização de ecossistemas aquáticos (Pantano et al., 2016). Assim, o controle do aporte de fósforo tem sido identificado como a medida de maior eficácia no combate à eutrofização (Grizzetti; Bouraoui; Aloe, 2012; Schindler, 2012; Huisman et al., 2018; Baldovi et al., 2021).

O uso de fertilizantes no Brasil é imprescindível para a atual produção agrícola já que a maioria dos solos são ricos em ferro e alumínio, resultando na rápida imobilização do fósforo inorgânico (Rodrigues et al., 2016; Withers et al., 2018). O país importa cerca de 73% da matéria-prima fosfatada consumida (GlobalFert, 2020), visto que a produção nacional é limitada pela baixa qualidade do minério, que é pouco solúvel, e pelo alto custo de processamento. Em 2018, apenas o setor agrícola consumiu cerca de 5,1 Mt de fósforo na forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5) para a produção de fertilizantes no Brasil (FAOSTAT, 2021). A Figura 1 apresenta o consumo e importação de P_2O_5 e a área plantada no Brasil desde 1961, colocando em evidência a tendência de aumento no consumo e importação de P_2O_5 . Em contrapartida, o país tem grande potencial para produzir bioinsumos secundários provenientes de esgotos domésticos e industriais: se 80% dos esgotos fossem coletados, tratados e transformados em biomassa, 0,01 Mt de fósforo seria produzido anualmente (Withers et al., 2018). Assim, o desenvolvimento de biotecnologias aplicadas ao

tratamento de esgotos para remoção de fósforo é essencial para o contínuo fornecimento do nutriente.

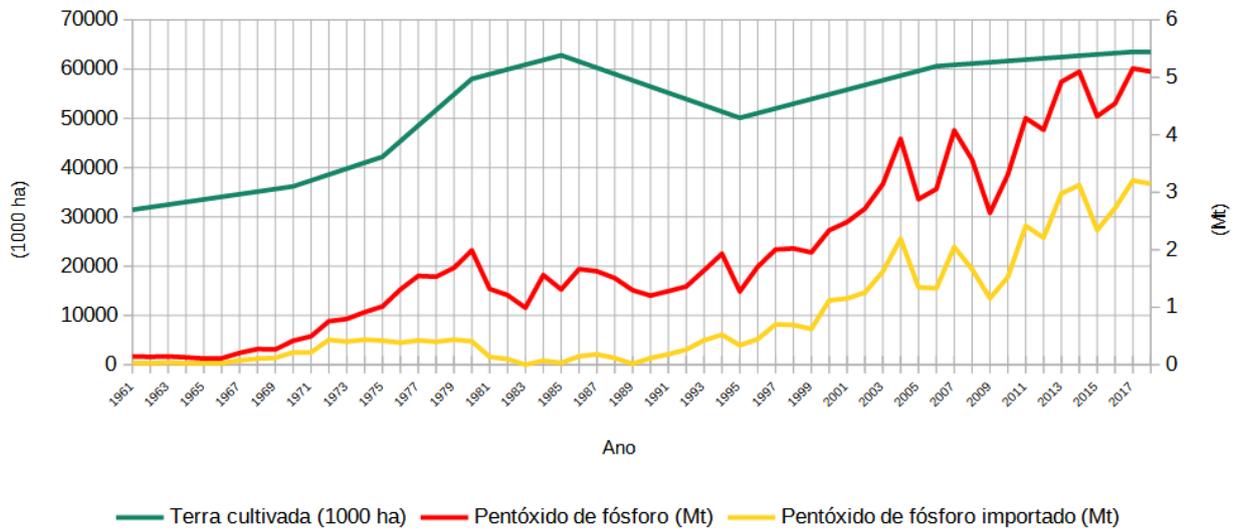


Figura 1: Consumo e importação de pentóxido de fósforo (P_2O_5) (Mt) e a área (1000 ha) plantada no Brasil desde 1961. Fonte: Adaptado de FAOSTAT (2021).

As estações de tratamento de esgoto (ETEs) brasileiras são, em sua maioria, compostas pelos tratamentos preliminar, primário e secundário, com boa eficiência de remoção de carga orgânica (Von Sperling; Chernicharo, 2015). Entretanto, estas etapas não se destinam a remover nutrientes, como o fósforo e o nitrogênio, acarretando a eutrofização artificial dos corpos d'água receptores (Kurade et al., 2020; Wang; Higgins, 2020; Fallahi et al., 2021). Desse modo, tecnologias avançadas de tratamento de esgotos com vistas à remoção e recuperação de nutrientes, em especial do fósforo, são necessárias. Em geral, essa etapa se dá por tecnologias baseadas em precipitação, acidulação e processos termoquímicos, que permitem maior eficiência na recuperação do fósforo (Withers, 2019). Entretanto, as atuais tecnologias precisam superar alguns entraves operacionais, como o alto consumo de energia, emissão de carbono, descarte excessivo de lodo e perda de nutrientes recuperáveis, que minam a eficiência da remoção de nutrientes e elevam os custos (Qu; Fan, 2010; Jin; Zhang; Tian, 2014; Kumar; Pal, 2015; Whitton et al., 2015; Sun et al., 2016; Li et al., 2019).

Como uma alternativa mais sustentável para o tratamento avançado de esgotos, o emprego de microalgas, que já é conhecido há bastante tempo (Oswald et al., 1957; Oswald, 1988), tem sido apontado como saída promissora para a recuperação de fósforo (Pizarro; Kebede-Westhead; Mulbry, 2002; Craggs et al., 2003; Godos et al., 2009; Park; Craggs, 2010; Johansen, 2012; Cai; Park; Li, 2013;

Gikonyo, 2013; Huang; Lee; Lai, 2015; Whitton et al., 2015; Li et al., 2019). Por volta de 1900 já se observava que as microalgas aumentavam a eficiência do tratamento de águas residuais aerando a água e consumindo nutrientes e matéria orgânica (Bischoff; Knauff, 1883; Frankland, 1897; Paddock, 2019). Na segunda metade do século XX, estudos com microalgas cultivadas em águas residuais avançaram visando a produção de biomassa para alimentos, combustível e outros biomateriais (Paddock, 2019). Microalgas são organismos unicelulares e fotossintéticos capazes de se desenvolverem em *habitats* variados conquanto haja umidade e disponibilidade de nutrientes (Jia; Yuan, 2016; Zhou, 2016). Esgotos são tipicamente sustanciosos em fósforo e nitrogênio, ambos necessários para o crescimento das microalgas. A presença de carbono em diferentes formas nos efluentes possibilita o desenvolvimento de microalgas heterotróficas ou mixotróficas (Gouveia et al., 2016; Nagarajan et al., 2020).

Para otimizar os processos de tratamento de esgotos por microalgas, são utilizados os biorreatores, os quais são projetados para proporcionar condições ideais para que as reações biológicas sejam ótimas (Mandenius, 2016; Cavaco; Ribeiro, 2020). Os modelos e configurações de biorreatores disponíveis são classificados em suspenso e imobilizado, com subcategorias de aberto ao ambiente ou fechado (Christenson; Sims, 2011; Zittelli et al., 2013; Mohsenpour et al., 2021). Sistemas suspensos permitem o livre deslocamento da microalga no biorreator (Whitton et al., 2015; Zeng et al., 2015). Já nos sistemas imobilizados, ocorre passivamente a autofixação da microalga em uma superfície de contato, formando um biofilme. A imobilização também pode ocorrer ativamente através do aprisionamento das microalgas mediado por matrizes de gel e agentes flocculantes ou químicos (Moreno-Garrido, 2008; De-Bashan; Bashan, 2010; Kesaano, 2015; Ting et al., 2017; Mohsenpour et al., 2021).

A escolha do tipo do biorreator e da configuração mais adequada depende da composição do meio, da espécie de microalga selecionada e do produto desejado. Entretanto, o desenvolvimento de um biorreator eficiente deve considerar a iluminação, temperatura, pH, concentração de CO₂ e O₂ dissolvido, disponibilidade de nutrientes, razão entre área superficial e volume (A/V), agitação do meio e frequência de colheita (Posten, 2009; Mata; Martins; Caetano, 2010; Zittelli et al., 2013; Pires; Alvim-Ferraz; Martins, 2017; Santiago et al., 2019). Os sistemas mais comuns em escala piloto ou de larga escala relatados no tratamento de esgotos baseados em microalgas são lagoas de algas de alta taxa, fotobiorreatores e sistemas híbridos como, por exemplo, fotobiorreatores de membrana ou de biofilme (Norsker et al., 2011; Posadas et al., 2014; Van Den Hende et al., 2014; Vo et al., 2019; Zhou et al., 2014; De Vree et al., 2015; Koller, 2015; Li et al., 2019).

Fotobiorreatores (*"Photobioreactor"* - PBR) são sistemas de cultivo suspensos abertos ou fechados produzidos com plástico transparente ou vidro, que podem ser iluminados com luz natural

ou artificial (Chisti, 2007; Ugwu; Aoyagi; Uchiyama, 2008; Whitton et al., 2015; Lee, 2016; Mohsenpour et al., 2021). Dentre as diferentes configurações disponíveis, os fotobiorreatores mais comuns são tubulares, de coluna vertical, de placa plana e flexíveis (Pires; Alvim-Ferraz; Martins, 2017; Li et al., 2019). O uso de fotobiorreatores permite o controle das condições de crescimento, podendo ser adaptada a qualquer espécie, reduz a probabilidade de contaminação (Tredici; Chini; Zittelli; Rodolfi, 2010; Zittelli et al., 2013; Gupta; Lee; Choi, 2015), aumenta a concentração da biomassa, previne a evaporação da água (Singh; Sharma, 2012) e melhora o aproveitamento da iluminação devido à maior razão A/V (Carvalho; Meireles; Malcata, 2006; Jorquera et al., 2010; Mohsenpour et al., 2021).

Além dos benefícios significativos, há um consenso entre diversos estudos da necessidade do desenvolvimento de pesquisas para viabilizar o tratamento de esgotos com microalgas em larga escala e a um custo viável (Posten, 2009; Singh; Sharma, 2012; Zittelli et al., 2013; Whitton et al., 2015; Li et al., 2019; Mohsenpour et al., 2021). Apesar de muitos modelos de fotobiorreatores já alcançarem padrões de eficiência elevados no cultivo de microalgas (Lardon et al., 2009; Clarens et al., 2011; Borowitzka; Moheimani, 2013; Zittelli et al., 2013) e na remoção de nutrientes (Li et al., 2019), a aplicação em larga escala é limitada devido aos altos custos na construção e manutenção (Jorquera et al., 2010; Gupta; Lee; Choi, 2015; Ación et al., 2017; Mohsenpour et al., 2021).

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivo identificar, por meio de revisão bibliométrica da literatura, as tendências atuais no que se refere à aplicação de fotobiorreatores com microalgas no tratamento de esgotos com vistas à remoção e recuperação de fósforo, a fim de subsidiar futuras pesquisas experimentais.

Material e Métodos

O levantamento bibliométrico foi dividido em duas etapas de busca, ambas realizadas no dia 19/06/2021 na base de dados *Scopus* da *Elsevier*. O *Scopus* reúne pesquisas relevantes e confiáveis, identifica especialistas e fornece acesso a dados, métricas e ferramentas analíticas, gerando percepções que conduzem a melhores decisões, ações e resultados (Elsevier, 2021).

A primeira busca teve como finalidade investigar o quantitativo já produzido e desde quando o uso de fotobiorreatores com microalgas no tratamento de esgoto tem sido objeto de pesquisa. Através do campo “título, resumo, palavras-chave”, os termos “*photobioreactor*” and “*microalgae*” and “*wastewater*” and “*treatment*” foram pesquisados. Para a segunda busca, selecionaram-se termos que orientassem o uso de microalgas e fotobiorreatores no tratamento de esgoto para recuperação de nutrientes como o fósforo em um cenário mais atual e, desse modo, auxiliar na identificação de

tendências. Os termos de busca pesquisados foram “*photobioreactor*” and “*microalgae*” and “*wastewater*” and “*treatment*” and “*nutrient recovery*” or “*phosphorus recovery*” no período compreendido entre 2016 e 2021. Ainda no *Scopus*, gráficos do número de documentos por ano, região, autor e tipo foram gerados para representar graficamente um quadro geral da produção científica a partir dos dados pesquisados.

Mapas cientométricos foram elaborados no *VOSviewer* (Versão 1.6.16), “*software*” livre destinado principalmente à análise de redes bibliométricas. Para este trabalho, a investigação empregou o método cientométrico com uso de técnicas bibliométricas de *co-occurrence* para inferir sobre o que vem sendo discutido e as teorias relacionadas e o *bibliographic coupling* para perceber as tendências em torno do tema.

Para a produção do mapa de *co-occurrence*, coocorrência em português, contabilizaram-se apenas os termos presentes nos campos título, resumo e palavras-chaves com frequência maior ou igual a 4 no modo binário, ou seja, por publicação, considerou-se a presença do termo e não o número de ocorrências. Dentre esses termos, alguns foram removidos manualmente por não apresentarem relevância para a análise. Os mapas de acoplagem bibliográfica, vulgo *bibliographic coupling*, contabilizaram com o mesmo peso todos os dados das variáveis de análise independentemente do número de documentos ou citações.

Na análise do levantamento bibliométrico, a leitura dos resumos possibilitou melhor compreensão das conexões apresentadas nos mapas cientométricos. É importante ressaltar que o número de produções científicas e citações podem variar de acordo com a base utilizada, contudo, as redes de relações apresentadas neste trabalho são representações estatisticamente amparadas e fidedignas aos parâmetros observados nos trabalhos científicos. A técnica de mapeamento do *VOSviewer* usa a força de associação como medida de similaridade (Van Eck et al., 2006; Van Eck; Waltman, 2007), que também pode ser referida como índice de proximidade (Rip; Courtial, 1984; Peters; Van Raan, 1993) ou como índice de afinidade probabilística (Zitt et al., 2000; Van Eck; Waltman, 2010).

Resultados e Discussão

A primeira busca resultou em 451 trabalhos. As pesquisas relacionadas ao tratamento de esgotos por fotobiorreatores com microalgas iniciaram em 1987, com aumento expressivo na última década (Figura 2).

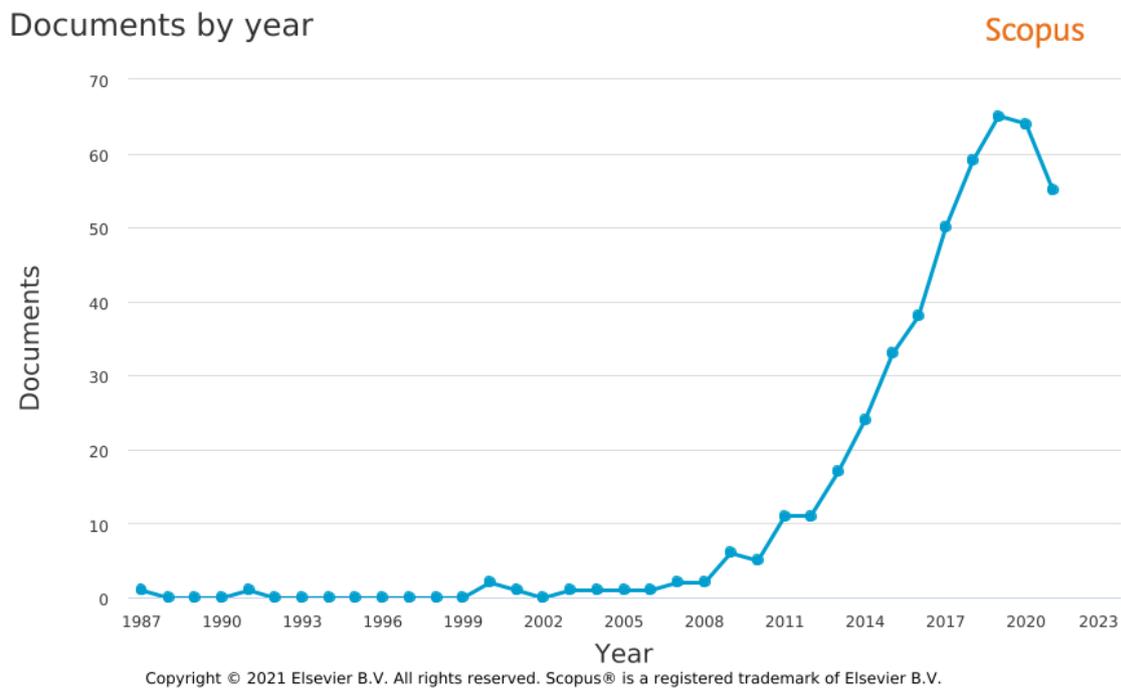


Figura 2: Estudos sobre tratamento de esgotos por fotobiorreatores com microalgas (Número de documentos por ano). Fonte: Scopus (consulta realizada em 19/06/2021).

A segunda busca resultou 45 documentos publicados originalmente na língua inglesa, sendo que 84,4% são artigos científicos, 11,1%, artigos de revisão, capítulos de livros e artigos de conferência foram menos representativos totalizando menos de 5%. (Figura 3d). Entre 2017 e 2020, o número de publicações por ano quase triplicou e, em 2021, nota-se somatório superior de publicações dentro do mesmo período em 2020, que até junho, tinha um total de 8 publicações. Em vista disso, sistemas com microalgas cultivadas em fotobiorreatores vêm se destacando ao longo dos anos como tecnologia de alto potencial no tratamento de esgotos e recuperação de nutrientes e apresenta tendência de alta para os próximos anos.

A Espanha deteve o maior número de publicações dentro do período investigado na base escolhida, 31,11%, reflexo de anos de estudos e investimentos que coloca o país como principal produtor científico do tema abordado neste estudo não apenas nos últimos 5 anos, mas também na busca mais abrangente que contabiliza documentos desde 1987. Em seguida, a China foi responsável pela publicação de 15,56% dos trabalhos e o terceiro lugar do *ranking* é compartilhado pela Austrália, Brasil, Índia e Países Baixos (Figura 3b). Observa-se que o grupo de países listados na Figura 3b é bastante heterogêneo no que se refere às características socioeconômicas, climáticas e geográficas, e, apesar de todos estarem no *ranking* de 75 países da “*Scimago Journal & Country Rank*”, que avalia a qualidade da produção científica de um país pela quantidade de citações, há também

uma diferença considerável quanto à produção científica de cada um desses países. Independente da heterogeneidade observada, podemos inferir que existe amplo interesse e viabilidade no desenvolvimento e aplicação de tecnologias sustentáveis de tratamento de esgoto com microalgas.

Considerando os dez autores que mais contribuíram em termos de número de publicações na área, destacam-se, com 5 publicações, I. Ferrer, e com 4 publicações cada, M. V. Ruano e A. Seco. Os demais autores destacados contribuíram com 3 ou 2 publicações entre 2016 e 2021 (Figura 3c). Os três autores brasileiros que mais produziram nesta área foram: Fabiana Passos (Universidade Federal de Minas Gerais), Gustavo R. H. da Silva (Universidade Estadual Paulista) e Luiz A. Daniel (Universidade de São Paulo).

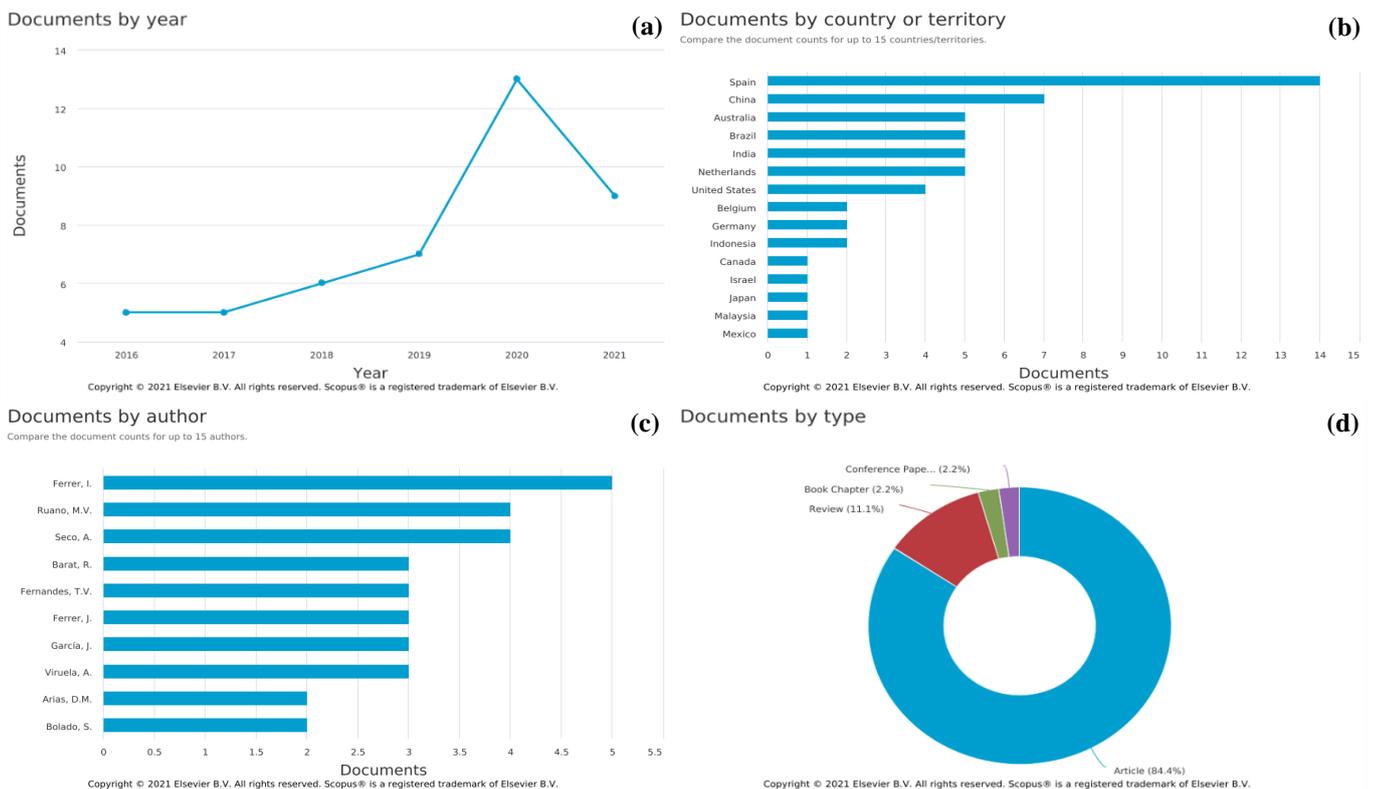


Figura 3: Estudos sobre tratamento de esgotos e recuperação de nutrientes por fotobiorreatores com microalgas (a) Número de documentos por ano (b) Número de documentos por país ou território (c) Número de documentos por autor (d) Tipos de documentos. Fonte: Scopus (consulta realizada em 19/06/2021).

A partir do mapa cientométrico notou-se a formação de 3 clusters, terminologia usada pelo VOSviewer para grupos (Figura 4). O primeiro cluster, que está destacado em vermelho, distingue parâmetros importantes para o cultivo de microalgas, influentes na produção de biomassa e na

eficiência da recuperação de nutrientes: tempo de detenção hidráulica, disponibilidade e intensidade da luz, temperatura e cultura. Fotobiorreatores (PBR), com ocorrência igual a 41, e fotobiorreatores de membrana (MPBR), com 4 ocorrências, aparecem no mapa, indicando que entre os sistemas de tratamento de esgoto com fotobiorreatores são os mais estudados no momento. Os termos mais frequentes que não eram termos de busca foram: “concentration” (16), “microalgae cultivation” (14), “condition” (14) e “culture” (12). O parâmetro tempo de detenção hidráulica entra na lista dos termos mais frequentes se somarmos as ocorrências da forma abreviada e não abreviada: “HRT” (8) e “hydraulic retention time” (7).

O segundo *cluster* representado em verde teve enfoque na remoção e reaproveitamento de nutrientes (nitrogênio e fósforo). As espécies de microalgas *Chlorella sorokiniana* e *Chlorella vulgaris* aparecem 5 vezes no mapa cientométrico, indicativo de quais espécies de microalgas são mais utilizadas no momento. Os termos mais frequentes foram: “recovery” (22), “nitrogen” (19), “removal” (17), e “phosphorus” (14).

Por fim, os termos destacados em azul formam o terceiro *cluster*. Esse grupo destaca o uso da biomassa formada a partir do cultivo de microalgas na produção de biocombustíveis atrelado ao tratamento de esgotos. Os termos mais comuns foram: “biomass” (23), “production” (17), “biofuel” (7) e “biogas” (6).

O tamanho dos ícones no mapa cientométrico de acoplagem bibliográfica por autor representado na Figura 5 representa a força de associação entre os autores a linhas de pesquisa. Verifica-se na Figura 5a, o acoplamento de 13 *clusters*, os mais significativos são representados pelos autores Ferrer, Ruano, Fernandes e Chen. A linha de pesquisa da autora Ivet Ferrer (*Universitat Politècnica de Catalunya*) até o período analisado está voltada para o tratamento e aplicação da biomassa da microalga cultivada em diferentes tipos de esgoto e sistemas, destacam-se recuperação de nutrientes e de pigmentos e produção de biogás. O núcleo de investigação da autora María V. Ruano (*Universitat de València*) pesquisa acerca dos efeitos principalmente do parâmetro luz na produtividade de microalgas e na remoção de nutrientes por microalgas cultivadas em fotobiorreatores com ou sem membrana. Já o *cluster* da autora Tânia V. Fernandes (*Netherlands Institute of Ecology*) investiga a recuperação de nutrientes por microalgas cultivadas em fotobiorreatores a partir de água negra pré-tratada anaerobicamente. Por fim, as pesquisas do autor Zongbao Chen (*Shangrao Normal University*) são direcionadas ao uso de co-culturas de microalgas e outros microrganismos em fotobiorreatores para o tratamento de efluentes modificados por enriquecimento de nutrientes ou por mistura de mais de um tipo de esgoto.

No período pesquisado, dentre esses pesquisadores, Ruano tem publicado regularmente e Chen começou a publicar sobre o assunto nos últimos dois anos (Figura 5b). Os autores representados em cores mais escuras na Figura 5b representam os trabalhos menos recentes, no entanto, verifica-se uma estreita relação entre as temáticas abordadas em 2016 e no presente, fortalecendo o aspecto de continuidade no desenvolvimento das pesquisas no que se trata ao tema abordado. Os países relacionados aos autores com maior significância estatística quanto às citações foram: Espanha, Austrália, Estados Unidos, China e Brasil (Figura 6). A Espanha e a China são os países de origem dos autores mencionados no que se diz a respeito aos principais *clusters* de autores na rede. Interessante observar que mesmo o país estando entre os principais *clusters* de autores de rede, Países Baixos não aparece entre os resultados mais significativos quanto aos países mais relacionados.

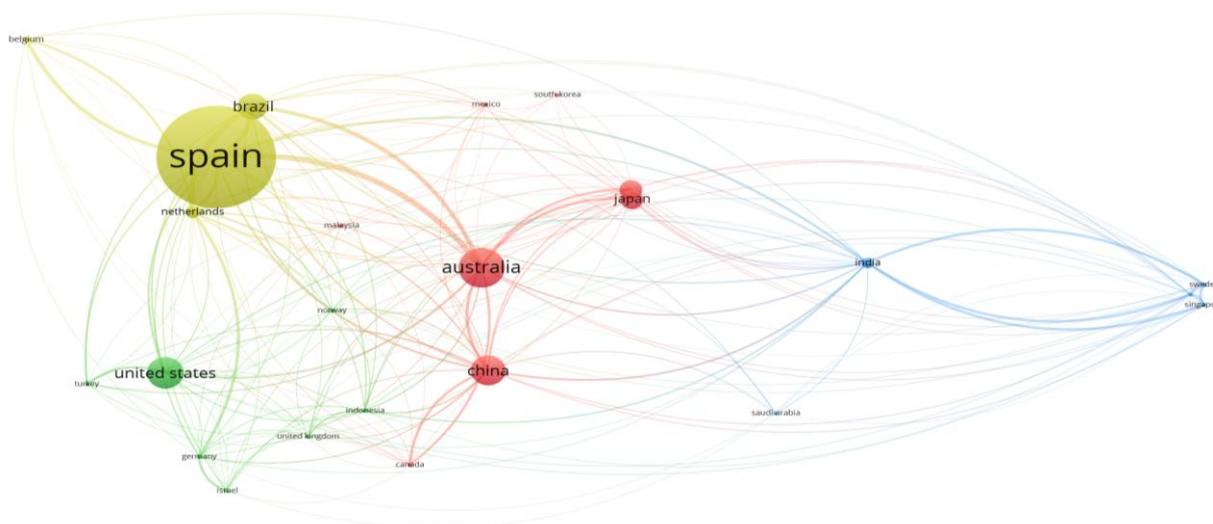


Figura 6: Estudos sobre tratamento de esgotos e recuperação de nutrientes por fotobiorreatores com microalgas. Mapa centométrico de acoplamento bibliográfico de países.

Fonte: Autoras (2021).

Ao verificar as redes ligadas ao Brasil, o país possui *links* fortes com a Espanha, Países Baixos e Austrália. Pesquisadores brasileiros têm co-autoria em trabalhos com as autoras já citadas Ferrer e Fernandes, que representam duas das maiores redes de linha de pesquisa, possível justificativa de o país estar entre os 5 países com publicações mais citadas mesmo tendo poucos trabalhos publicados na área se analisarmos proporcionalmente. As instituições públicas de ensino Universidade de São Paulo (USP), Universidade Estadual Paulista (UNESP) e Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) contribuem em duas publicações cada, em colaboração com outras

instituições, sendo algumas delas locadas em outros países, enquanto a Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC-USP) possui uma única publicação sem afiliações.

Ao analisar a produção nacional, o Brasil tem despontado na área de enfoque e feito afiliações importantes a fim de posicionar-se dentro de um cenário global de pesquisa. Entretanto, vale salientar a necessidade de articulação, colaboração e fortalecimento da produção científica brasileira diante dos dados apresentados na área em enfoque.

Considerações Finais

O problema de pesquisa norteador do estudo teve como questionamento constatar as tendências atuais no que se refere à aplicação de fotobiorreatores com microalgas no tratamento de esgotos com vistas à remoção e recuperação de fósforo. Para isso, foram utilizadas as ferramentas bibliométricas coocorrência e acoplamento bibliográfico para subsidiar a análise do levantamento bibliométrico.

Os resultados indicam que sistemas de tratamento de águas residuárias com microalgas cultivadas em fotobiorreatores vêm ganhando destaque ao longo dos anos como tecnologia de alto potencial de biorremediação e recuperação de produtos de alto valor como nutrientes e insumos para a produção de biocombustíveis, o que faz dessa tecnologia sustentável e parte de uma economia circular. O tema vem crescendo dentro do meio acadêmico e apresenta tendência de alta para os próximos anos.

No conjunto de termos mais frequentes nos resultados sintetizados, constatou-se que há um *cluster* relacionado aos parâmetros para o cultivo de microalgas, outro grupo associado à remoção e reaproveitamento de nutrientes, e, por fim, o *cluster* mais associado à produção de biocombustíveis. No que se trata a aspectos gerais, se destacaram as espécies de microalgas *Chlorella sorokiniana* e *Chlorella vulgaris* e, entre fotobiorreatores híbridos, o de membrana é o mais comum, mas não se sobressai às versões não híbridas de fotobiorreatores.

Quanto às linhas de pesquisa de maior expressividade, em linhas gerais, identificou-se o tratamento e aplicação da biomassa da microalga; efeitos na produtividade de microalgas e na remoção de nutrientes por microalgas cultivadas em fotobiorreatores, principalmente no que se refere à iluminação; recuperação de nutrientes por microalgas cultivadas em fotobiorreatores a partir de água negra pré-tratada anaerobicamente, fato que nos remete ao uso da tecnologia estudada como tratamento terciário de esgoto; e co-culturas de microalgas e outros microrganismos em fotobiorreatores para o tratamento de efluentes modificados por enriquecimento de nutrientes ou por mistura de mais de um tipo de esgoto.

Dado que a Espanha é o país com maior número de publicações a respeito do tema, e ainda possui a maior força de associações e número de citações, podemos inferir que é o país com maior influência dentro deste ramo de pesquisa. O Brasil vem contribuindo com pesquisas na área, sendo os principais resultados oriundos da Universidade de São Paulo, Universidade Estadual Paulista e Universidade Federal de Minas Gerais.

Referências Bibliográficas

- Acién, F. G. et al.; 2017. Photobioreactors for the production of microalgae. In: Microalgae-based biofuels and bioproducts: from feedstock cultivation to end-products. [S. l.]: Elsevier Inc. p. 1-44.
- Baldovi, A. A. et al.; 2021. Phosphorus removal in a pilot scale free water surface constructed wetland: hydraulic retention time, seasonality and standing stock evaluation. *Chemosphere*, [s. l.], v. 266.
- Beaulieu, J. J.; Delsontro, T.; Downing, J. A.; 2019 Eutrophication will increase methane emissions from lakes and impoundments during the 21st century. *Nature Communications*, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 3-7.
- Benassi, R. F. et al.; 2021. Eutrophication effects on CH₄ and CO₂ fluxes in a highly urbanized tropical reservoir (Southeast, Brazil). *Environmental Science and Pollution Research*, [s. l.].
- Bischoff, C., Knauff, H.; 1883. The petrie sewage disposal system. *The Sanitarian* (1873- 1904), 11(132), 226.
- Borowitzka, M. A.; Moheimani, N. R.; 2013. Algae for biofuels and energy. *Algae for Biofuels and Energy*, [s. l.], p. 1-288.
- Cai, T.; Park, S. Y.; Li, Y.; 2013. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 19, p. 360-369.
- Carvalho, A. P.; Meireles, L. A.; Malcata, F. X.; 2006. Microalgal reactors: A review of enclosed system designs and performances. *Biotechnology Progress*, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 1490-1506.
- Cavaco, M.; Ribeiro, L.; 2020. Desenvolvimento de um Modelo Matemático em CFD Caracterizante de uma Cultura de Células em Biorreatores. 89 f. 2020. - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, [s. l.].
- Chen, P. et al.; 2016. Utilization of municipal solid and liquid wastes for bioenergy and bioproducts production. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 215, p. 163-172.
- Chisti, Y.; 2007. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, [s. l.], v. 25, n. 3, p. 294-306.
- Christenson, L.; Sims, R.; 2011. Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts. *Biotechnology Advances*, [s. l.], v. 29, n. 6, p. 686-702.

- Clarens, A. F. et al.; 2011. Response to comment on “environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstocks”. *Environmental Science and Technology*, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 834.
- Cordell, D.; Drangert, J. O.; White, S.; 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, [s. l.], v. 19, n. 2, p. 292–305.
- Cordell, D.; White, S.; 2014. Life’s bottleneck: Sustaining the world’s phosphorus for a food secure future. *Annual Review of Environment and Resources*, [s. l.], v. 39, p. 161–188.
- Craggs, R. J. et al.; 2003. Advanced pond system: Performance with high rate ponds of different depths and areas. *Water Science and Technology*, [s. l.], v. 48, n. 2, p. 259–267.
- De-Bashan, L. E.; Bashan, Y.; 2010. Immobilized microalgae for removing pollutants: Review of practical aspects. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 101, n. 6, p. 1611–1627. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.043>
- De Vree, J. H. et al.; 2015. Comparison of four outdoor pilot-scale photobioreactors. *Biotechnology for Biofuels*, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1–12.
- Fallahi, A. et al.; 2021. Interactions of microalgae-bacteria consortia for nutrient removal from wastewater: A review. *Chemosphere*, [s. l.], v. 272. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129878>
- FAOSTAT. c2021. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data>>. Acesso em: 08 mai. 2021.
- Frankland, P.; 1897. The bacterial purification of water. *Minutes of the Proceedings of The Institution of Civil Engineers*, 127, 83-111.
- Elsevier; 2021. Disponível em: <https://www.elsevier.com/solutions/scopus?dgcid=RN_AGCM_Sourced_300005030>. Acesso em: 03 jul. 2021.
- Gikonyo, B.; 2020. *Advances in Biofuel Production: Algae and Aquatic Plants*. Toronto: CRC Press, 2013.
- GlobalFert. Outlook GlobalFert. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <https://www.globalfert.com.br/outlook-globalfert/#topo>.
- Godos, I. de et al.; 2009. Long-term operation of high rate algal ponds for the bioremediation of piggery wastewaters at high loading rates. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 100, n. 19, p. 4332–4339.
- Gouveia, L. et al.; 2016. Microalgae biomass production using wastewater: Treatment and costs. Scale-up considerations. *Algal Research*, [s. l.], v. 16, p. 167–176.
- Green, B. W.; 2015. Fertilizers in aquaculture. In *Feed and Feeding Practices in Aquaculture* (pp. 27–52). Elsevier.
- Grizzetti, B.; Bouraoui, F.; Aloe, A.; 2012. Changes of nitrogen and phosphorus loads to European seas. *Global Change Biology*, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 769–782.

- Gross, M. (2017). Where is all the phosphorus? <https://doi.org/10.1016/j.cub.2017.10.046>
- Gupta, P. L.; Lee, S. M.; Choi, H. J.; 2015. A mini review: photobioreactors for large scale algal cultivation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, [s. l.], v. 31, n. 9, p. 1409–1417.
- Huang, L. Y.; Lee, Duu Jong; Lai, Juin Yih; 2015. Forward osmosis membrane bioreactor for wastewater treatment with phosphorus recovery. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 198, p. 418–423.
- Huisman, J. et al.; 2018. Cyanobacterial blooms. *Nature Reviews Microbiology*, [s. l.], v. 16, n. 8, p. 471–483.
- Jia, H.; Yuan, Q.; 2016. Removal of nitrogen from wastewater using microalgae and microalgae–bacteria consortia. *Cogent Environmental Science*, [s. l.], v. 2, n. 1.
- Jin, L.; Zhang, G.; Tian, H.; 2014. Current state of sewage treatment in China. *Water Research*, [s. l.], v. 66, p. 85–98.
- Johansen, M. N.; 2012. *Microalgae: Biotechnology, Microbiology, and Energy*. S.l.: Nova Science Publishers.
- Jorquera, O. et al.; 2010. Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 101, n. 4, p. 1406–1413.
- Kesaano, M.; 2015. *Characterization and Performance of Algal Biofilms for Wastewater Treatment and Industrial Applications*. 171 f. 2015. - Utah State University, [s. l.].
- Koller, M.; 2015. *Design of Closed Photobioreactors for Algal Cultivation*. In: *ALGAL BIOREFINERIES*. Cham: Springer International Publishing. v. 2, p. 133–186.
- Kumar, R.; Pal, P.; 2015. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, [s. l.], v. 22, n. 22, p. 17453–17464.
- Kurade, M. B et al.; 2020. Development of Digital Image Processing as an Innovative Method for Activated Sludge Biomass Quantification. [s. l.].
- Lardon, L. et al.; 2009. Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environmental Science and Technology*, [s. l.], v. 43, n. 17, p. 6475–6481.
- Lee, Y. Kun; 2016. *Microalgae Cultivation Fundamentals*. In: [S. l.: s. n.]. p. 1–19.
- Li, K. et al.; 2019. Microalgae-based wastewater treatment for nutrients recovery: A review. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 291, n. July. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121934>
- Mandenius, Carl-Fredrik (org.). 2016. *Bioreactors*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Mata, T. M.; Martins, A. A.; Caetano, N. S.; 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 217–232.

- Mohsenpour, S. F. et al.; 2021. Integrating micro-algae into wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment*, [s. l.], v. 752.
- Moreno-Garrido, I.; 2008. Microalgae immobilization: Current techniques and uses. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 99, n. 10, p. 3949–3964.
- Nagarajan, D. et al.; 2019. Current advances in biological swine wastewater treatment using microalgae-based processes. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 289, n. May, p. 121718.
- Nagarajan, D. et al.; 2020. Resource recovery from wastewaters using microalgae-based approaches: A circular bioeconomy perspective. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 302, p. 122817. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122817>
- Norsker, N. H. et al.; 2011. Microalgal production - A close look at the economics. *Biotechnology Advances*, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 24–27.
- Oswald, W J et al.; 1957. Algae in Waste Treatment [with Discussion] All use subject to JSTOR Terms and Conditions IN WASTE. *Sewage and Industrial Wastes*, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 437–457.
- Oswald, W. J.; 1988. Micro-algae and waste-water treatment. In: BOROWITZKA, M. A.; BOROWITZKA, L. J. (Ed.). *Micro-algal biotechnology*. Cambridge: Cambridge University Press, p. 305-328.
- Paddock, M. B. (2019). *Microalgae Wastewater Treatment: A Brief History*.
- Pantano, G. et al.; 2016. Sustainability in phosphorus use: a question of water and food security. *Química Nova*, [s. l.], v. 39, n. 6, p. 732–740.
- Park, J. B. K.; Craggs, R. J.; 2010. Wastewater treatment and algal production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition. *Water Science and Technology*, [s. l.], v. 61, n. 3, p. 633–639.
- Peters, H. P. F.; van Raan, A. F. J.; 1993. Co-word-based science maps of chemical engineering. Part I: Representations by direct multidimensional scaling. *Research Policy*, 22(1), 23–45.
- Pires, J. C.M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Martins, F. G.; 2017. Photobioreactor design for microalgae production through computational fluid dynamics: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 79, n. May, p. 248–254.
- Pizarro, C.; Kebede-Westhead, E.; Mulbry, W.; 2002. Nitrogen and phosphorus removal rates using small algal turfs grown with dairy manure. *Journal of Applied Phycology*, [s. l.], v. 14, n. 6, p. 469–473.
- Posadas, E. et al.; 2014. Enclosed tubular and open algal-bacterial biofilm photobioreactors for carbon and nutrient removal from domestic wastewater. *Ecological Engineering*, [s. l.], v. 67, p. 156–164.
- Posten, C.; 2009. Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae. *Engineering in Life Sciences*, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 165–177. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elsc.200900003>
- Qu, J.; Fan, M.; 2010. The current state of water quality and technology development for water pollution control in China. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, [s. l.], v. 40, n. 6, p. 519–560.

Rezvani, F.; Sarrafzadeh, M. H.; Oh, H. M.; 2020. Hydrogen producer microalgae in interaction with hydrogen consumer denitrifiers as a novel strategy for nitrate removal from groundwater and biomass production. *Algal Research*, [s. l.], v. 45, n. March 2019, p. 101747.

Rip, A.; Courtial, J. P.; 1984. Co-word maps of biotechnology: An example of cognitive scientometrics. *Scientometrics*, 6(6), 381–400.

Rodrigues, M. et al; 2016. Legacy phosphorus and no tillage agriculture in tropical oxisols of the Brazilian savanna. *Science of the Total Environment*, [s. l.], v. 542, p. 1050–1061.

Santiago, R. S. et al; 2019. Estudo tecnológico de sistemas de cultivo de microalgas. in: energia solar e eólica 2. [S. l.]: Antonella Carvalho de Oliveira. v. 2, p. 359–375.

Schindler, D. W.; 2012. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, [s. l.], v. 279, n. 1746, p. 4322–4333.

Singh, R. N.; Sharma, S.; 2012. Development of suitable photobioreactor for algae production - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 2347–2353. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.026>

Steen, I.; 1998. Phosphorus availability in the 21st century: Management of a non-renewable resource. *Phosphorus Potassium*, [s. l.], v. 217, n. Cl, p. 25–31.

Sun, Y. et al; 2016. Characteristics of water quality of municipal wastewater treatment plants in China: Implications for resources utilization and management. *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 131, p. 1–9.

Syers, J. K.; Johnston, A. E. 2008. Efficiency of soil and fertilizer phosphorus use. [S. l.: s. n.]. E-book.

Ting, H. et al; 2017. Progress in microalgae cultivation photobioreactors and applications in wastewater treatment: A review. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–29.

Tredici, M. R.; C. Z., Graziella; Rodolfi, L.; 2010. Photobioreactors. In: *Encyclopedia of industrial biotechnology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., p. 49–66.

Ugwu, C. U.; Aoyagi, H.; Uchiyama, H.; 2008. Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 99, n. 10, p. 4021–4028.

Unnithan, V. V.; Unc, A.; Smith, G. B.; 2014. Mini-review: A priori considerations for bacteria-algae interactions in algal biofuel systems receiving municipal wastewaters. *Algal Research*, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 35–40.

Van Den Hende, S. et al; 2014. Up-scaling aquaculture wastewater treatment by microalgal bacterial flocs: From lab reactors to an outdoor raceway pond. *Bioresource Technology*, [s. l.], v. 159, p. 342–354.

Van Eck, N. J.; Waltman, L.; 2010. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. *Scientometrics*, 84(2), 523–538.

Van Eck, N. J.; Waltman, L.; 2007. Bibliometric mapping of the computational intelligence field. *International Journal of Uncertainty, Fuzziness and Knowledge-Based Systems*, 15(5), 625–645.

- Van Eck, N. J.; Waltman, L.; Van Den Berg, J.; Kaymak, U; 2006. Visualizing the computational intelligence field. *IEEE Computational Intelligence Magazine*, 1(4), 6–10.
- Vo, H. N. P. et al.; 2019. A critical review on designs and applications of microalgae-based photobioreactors for pollutants treatment. *Science of the Total Environment*, [s. l.], v. 651, p. 1549–1568.
- Vollenweider, Richard A.; 1968. *Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication*. Paris: [s. n.].
- Von Sperling, M.; de Lemos Chernicharo, C. (2015). *Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions Volume I*. *Water Intelligence Online*, 4, 9781780402734–9781780402734.
- Wang, Q.; Higgins, B.; 2020. Biomass production and Nitrification in an algal-bacterial wastewater treatment system. *ASABE 2020 Annual International Meeting*, [s. l.].
- Whitton, R. et al.; 2015. Microalgae for municipal wastewater nutrient remediation: mechanisms, reactors and outlook for tertiary treatment. *Environmental Technology Reviews*, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 133–148.
- Withers, Paul J. A.; 2019 Closing the phosphorus cycle. *Nature Sustainability*, [s. l.], v. 2, n. 11, p. 1001–1002. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0428-6>
- Withers, Paul J. A. et al.; 2020. Towards resolving the phosphorus chaos created by food systems. *Ambio*, [s. l.], v. 49, n. 5, p. 1076–1089.
- Withers, Paul J. A. et al.; 2018 Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture. *Scientific Reports*, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1–13.
- Zeng, X. et al.; 2015. Bioprocess considerations for microalgal-based wastewater treatment and biomass production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 42, p. 1385–1392.
- Zhou, W. et al.; 2014. Environment-enhancing algal biofuel production using wastewaters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [s. l.], v. 36, p. 256–269.
- Zhou, W.; 2016. Recent Advances in Microalgal Biotechnology. In: GERKEN, Henri; SUN, Dr Zheng; Liu, Jin (org.); 2020. *Biotechnology Advances*. [S. l.]: OMICS International. v. 8, p. 1–8.
- Zitt, M., Bassecoulard, E.; Okubo, Y.; 2000. Shadows of the Past in International Cooperation: Collaboration Profiles of the Top Five Producers of Science. *Scientometrics* 47, 627–657.
- Zittelli, G. C. et al.; 2013. Photobioreactors for Microalgal Biofuel Production. In: *Algae for biofuels and energy*. Dordrecht: Springer Netherlands. p. 115–131.

REVISÃO BIBLIOMÉTRICA ACERCA DA REMOÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÊNIO EM SISTEMAS DE ALAGADOS CONSTRUÍDOS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

| ID 19290 |

1Guilherme Augusto de Souza Oliveira, 2 Luciane Fontana, 3 Tatiane Araujo de Jesus

1Universidade Federal do ABC, e-mail: guilherme.oliveira@aluno.ufabc.edu.br; 2Universidade Federal do ABC, e-mail: lucianefontana@gmail.com; 3Universidade Federal do ABC, e-mail: tatiane.jesus@ufabc.edu.br

Palavras-chave: controle da eutrofização; engenharia ecológica; nutrientes.

Resumo

A eutrofização artificial de ecossistemas aquáticos é um dos principais problemas ambientais da atualidade. É caracterizada pelo aumento da biomassa de organismos fotossintéticos, desencadeada pelo aumento exacerbado das concentrações de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Esse processo ocorre naturalmente, de forma contínua e lenta, ou artificialmente, de maneira acelerada como consequência das ações humanas, como o despejo de esgotos ricos em nutrientes em ecossistemas aquáticos. A eutrofização artificial permanece como o problema mais importante para neutralização de um estado ambiental favorável. Com o aumento da demanda de água para uso humano, desencadeada pelo aumento populacional, a construção de reservatórios tem sido acelerada, modificando os ecossistemas naturais. Uma das principais fontes de nutrientes para os ambientes aquáticos são os despejos de esgotos brutos e efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETEs), visto que as ETEs convencionais, em geral, não possuem etapa específica de remoção de nutrientes. O fósforo (P), em especial, é um dos principais controladores de eutrofização, pois, influencia no aumento da abundância e diminuição da variedade dos micro-organismos aquáticos, especialmente favorecendo os tolerantes a elevados níveis desse nutriente. Em geral, poucos micro-organismos serão capazes de proliferar nessas condições, mas se tornarão muito competitivos. Por essa vantagem, outros organismos serão excluídos, reduzindo muito a diversidade biológica, favorecendo a ocorrência de *blooms* de algas tóxicas em reservatórios, como as cianobactérias, por vezes tóxicas, tornando-se hipereutróficos no futuro. Há, portanto, uma demanda crescente para a restauração de reservatórios e uma visão de gestão sustentável sobre eles. Essa problemática está

longe de ser solucionada no Brasil e até mesmo em nível global, tornando-se urgente a necessidade de medidas de mitigação da eutrofização, bem como pelo desenvolvimento de tecnologias ambientais que visem mitigar ou minimizar os impactos negativos causados no ambiente, além da preferência por metodologias que sejam economicamente viáveis e com eficiência semelhante ou superior às metodologias convencionais. Nesse contexto, os sistemas de alagados construídos (SACs) são tecnologias ambientais delineadas para realizar o tratamento de efluentes com base na simulação de processos de purificação que ocorrem em alagados naturais, sendo eficientes na remoção de nutrientes. Assim, o presente estudo teve como objetivo quantificar as principais métricas relacionadas à remoção de fósforo total (PT) e nitrogênio total (NT) em SACs a partir do levantamento bibliométrico recente (5 anos). Foi utilizada a base de dados Scopus[®] utilizando o campo “título, resumo, palavras-chave” com os termos de busca “*constructed and wetlands*” and “*phosphorus or nitrogen or nutrients removal*” and “*tropical regions*”. O desafio básico para a cienciometria é de como apresentar os resultados da pesquisa acadêmica em métricas e análises para que usuários possam usar para avaliação dentro seu campo. Para isso, as informações apresentadas devem desenhar substancialmente os dados e melhor implantado com o uso de visualizações. As análises bibliométricas foram realizadas com o *software VOSviewer*, sendo que os mapas de visualização de rede gerados são geralmente apresentados como um rótulo e através de balões, sendo o tamanho determinado pela importância de cada tema no levantamento. O levantamento bibliométrico resultou em 309 documentos, fornecendo uma visão geral sobre sistemas de alagados construídos e a remoção de nutrientes, identificando pontos relevantes durante todo o período investigado de 2016 a 2020. O mapa cientométrico dividiu e classificou os termos de busca em cinco grupos, dividido por diferentes cores aleatoriamente. Verificou-se que os itens mais frequentes no levantamento (balões maiores) foram: “*wetlands, wetland, constructed wetlands, wastewater treatment, nitrogen, water quality, sewage e waste disposal*”. Também foi possível estabelecer as principais métricas que devem ser analisadas nos estudos, sendo estas a restauração de ecossistemas, como o impacto ambiente e o controle da poluição; as características físicas, químicas e biológicas dos efluentes, como condições anóxicas e presença de nitrato; os estudos relativos à remoção de poluentes, bem como alguns tipos de macrófitas utilizadas nas SACs, como *Typha dominigensis* e *Typha latifolia*; os processos relacionados à remoção de matéria orgânica, como biodegradação e digestão anaeróbica; e por fim, os aspectos de construção do SAC e suas condições de operação, como o tipo de fluxo empregado.

Introdução

A eutrofização é caracterizada pelo crescimento excessivo de algas e macrófitas aquáticas, ou seja, quando um ecossistema se torna cada vez mais produtivo devido ao enriquecimento excessivo, principalmente de fósforo e nitrogênio, bem como a disponibilidade de um ou mais fatores de crescimento limitantes necessários para a fotossíntese, como dióxido de carbono, luz solar e fertilizantes nutritivos. Esse processo ocorre naturalmente, de forma contínua e lenta, ou artificialmente, de maneira acelerada como consequência das ações humanas, como o despejo de efluentes ricos em nutrientes em ecossistemas aquáticos (SCHINDLER, 2012; WIEGAND et al., 2016).

A eutrofização artificial permanece como o problema mais importante para neutralização de um estado ambiental favorável. Com o aumento da demanda de água para uso humano, desencadeada pelo aumento populacional, a construção de reservatórios tem sido acelerada, modificando os ecossistemas naturais (KELMAN et al., 2002; ISHII & SADAWSKY, 2008).

Reservatórios altamente eutróficos manifestam maior florescimento de cianobactérias, por vezes tóxicas, tornando-se hipereutróficos no futuro. Pode ocorrer maior dominância de peixes onívoros, maior predação do zooplâncton, menos pastejo no fitoplâncton, maior dominância e florescimento de cianobactérias, maior área de carregamento de fósforo e, em sistemas com maiores índices pluviométricos, maior carregamento de nutrientes. Há, portanto, uma demanda crescente para a restauração de reservatórios e uma visão de gestão sustentável sobre eles (JEPPESEN et al., 2017).

Essa problemática está longe de ser solucionada no Brasil e até mesmo em nível global, tornando-se urgente a necessidade de medidas de mitigação da eutrofização, bem como pelo desenvolvimento de tecnologias ambientais que visem mitigar ou minimizar os impactos negativos causados no ambiente, além da preferência por metodologias que sejam economicamente viáveis e com eficiência semelhante ou superior às metodologias convencionais, devendo ser focadas além da remoção, na ciclagem desses nutrientes, especialmente porque interfere nos serviços ecossistêmicos oferecidos pelos ambientes aquáticos, como abastecimento de água e melhoria da qualidade da água (PINTO, 2019).

O fósforo (P), em especial, é um dos principais controladores de eutrofização, pois, influencia no aumento da abundância e diminuição da variedade dos micro-organismos aquáticos, especialmente favorecendo os tolerantes a elevados níveis desse nutriente. Em geral, poucos micro-organismos serão capazes de proliferar nessas condições, mas se tornarão muito competitivos. Por essa vantagem, outros organismos serão excluídos, reduzindo muito a diversidade biológica, favorecendo a ocorrência de *blooms* de algas tóxicas, como as cianobactérias (HUISMAN et al., 2018).

O nitrogênio em excesso também contribui para o processo de eutrofização nos corpos hídricos, o qual degrada a qualidade da água e compromete o ecossistema aquático e seus usos múltiplos (VON SPERLING, 2014). As formas do nitrogênio encontradas em Sistemas de Alagados Construídos (SACs) variam de compostos orgânicos, como ureia, proteínas e ácidos nucléicos, até a compostos inorgânicos em variados estágios de oxidação, como, nitrito (NO_2^-), amônia (NH_3 ou NH_4^+), nitrato (NO_3^-) e como nitrogênio gasoso (N_2). Estas formas nitrogenadas estão continuamente relacionadas a transformações de compostos orgânicos para inorgânicos e vice-versa, sendo que muitas ocorrem por intermédio de bactérias como as do gênero *Nitrossomas*, *Nitrobacter* e *Pseudomonas* (KADLEC e KNIGHT, 1996). Quando ele está em sua forma de amônia livre (NH_3) ainda é tóxico para os peixes (VON SPERLING, 2014).

A exposição materna a elevados níveis de nitrato pela água pode ocasionar retardamento do crescimento intrauterino durante a gestação e aumento dos riscos de alterações no sistema nervoso (USEPA, 2007).

Crianças menores de 4 meses ainda apresentam a hemoglobina fetal, a metemoglobinemia, a qual é uma forma de hemoglobina não-ligante ao oxigênio e mais susceptível que a hemoglobina dos adultos. Além disso, bebês possuem trato gastrointestinal mais alcalino, favorecendo o crescimento de micro-organismos redutores de nitratos a nitritos a partir da ingestão de água contaminada. A ocorrência da síndrome do bebê azul é uma das grandes preocupações relacionadas à exposição a nitratos (ATSDR, 2011; USEPA, 2007). Portanto, é essencial a sua remoção a níveis adequados para preservar a qualidade ecológica da água e dos corpos receptores.

Sistemas de tratamento convencionais centralizados são constituídos por equipamentos para realizar a coleta, transporte, tratamento e disposição de efluentes industriais, comerciais e residenciais no ambiente, realizando a coleta por meio de tubulações que convergem a pontos em cotas baixas, onde estações elevatórias irão recalcar o efluente para o tratamento em área mais afastada do centro urbano. Sistemas de tratamento descentralizados possuem uma diferença primordial para a sua concepção: a necessidade de separação de efluentes industriais. Nesses sistemas, o efluente é captado e tratado próximo à fonte de geração de esgoto e reúso, sendo enviado para o tratamento em tanques sépticos, seguidos de filtros anaeróbios e disposição em solo (valas de infiltração e sumidouros), córregos, lagos ou outros corpos hídricos receptores, requerendo infraestrutura de coleta e transporte mais reduzidos e com especificações de acordo com o tipo de efluente encontrado em determinada região (JÚNIOR, 2013; SUBTIL et al., 2016; TONETTI et al., 2018).

Já os sistemas descentralizados vêm ganhando mais espaço nos últimos 20 anos na infraestrutura sanitária em áreas urbanas e rurais nos países em desenvolvimento. Demonstram

viabilidade técnica, econômica e operacional, já que o custo de implantação é consideravelmente inferior aos de estações de tratamento de esgotos (ETEs) centralizadas. Estas oneram o investimento nas estruturas sanitárias em ligações prediais, redes emissários, interceptores e estações elevatórias, com um acréscimo de custos podendo chegar a 60% quando comparado aos sistemas descentralizados, prejudicando investimentos em bairros localizados na periferia ou nas zonas rurais (JÚNIOR, 2013).

Assim, a fim de contribuir com a manutenção da qualidade ecológica dos corpos hídricos, especialmente àqueles destinados aos usos humanos múltiplos, os SACs tornam-se uma opção interessante por possibilitarem o retorno de nutrientes como o fósforo e o nitrogênio a seus ciclos naturais e por apresentarem baixo custo de construção, operação e manutenção.

Os SACs são sistemas descentralizados elaborados para realizar o tratamento de águas residuárias, principalmente de esgotos sanitários. Pode ser considerada uma alternativa de pós-tratamento para aumentar o atendimento ao saneamento ambiental, de maneira a ser facilmente implantado em comunidades afastadas, na qual se beneficiam da capacidade de assimilação de nutrientes e matéria orgânica, simulando os processos de purificação encontrados em alagados naturais. A técnica utiliza macrófitas aquáticas emergentes ou flutuantes, sedimentos, micro-organismos e/ou material suporte para a remoção de poluentes, promovendo a melhoria da qualidade da água e da saúde dos seres vivos existentes no local (USEPA, 2000; VYMAZAL, 2007; KADLEC, 2008; WALLACE, 2008; BENASSI et al., 2018; BALDOVI et al., 2021).

SACs possuem inúmeras vantagens, dentre elas: baixo custo de construção e operação, facilidade de manutenção, alta potencialidade de aplicação em países em desenvolvimento, relativa tolerância a variações de características hidráulicas e de cargas de contaminantes, além de possuir um potencial para promover educação ambiental. Contudo, também possuem desvantagens relevantes, como: grande demanda de áreas para a construção, complexidade biológica e hidrológica do sistema, e possíveis adversidades devido à proliferação de mosquitos e pragas (SEZERINO et al., 2015).

A aplicação de SACs expandiu-se rapidamente para o tratamento de vários tipos de águas residuárias, as quais podem conter grande variedade de substâncias tóxicas, incluindo altas concentrações de sais, elevados teores de ácidos ou compostos alcalinos, além de uma grande variedade de compostos químicos tóxicos.

É necessário incitar engenheiros e cientistas para que tenham em mente um dos princípios da engenharia ecológica em relação aos SACs: *“não faça engenharia excessiva no sistema, projete-o com a natureza, não contra ela”* (MITSCH, 1992).

Assim, tendo em vista que o processo de eutrofização está associado ao aporte excessivo de nutrientes, em especial ao fósforo, a sua redução é a primeira etapa para a realização da recuperação dos ambientes atingidos (WIEGAND et al., 2016).

Há a necessidade de se fazer uso correto e com uma interpretação acurada das informações obtidas em resultados de pesquisa, as quais podem ser extraídas de dados em publicações de periódicos acadêmicos. A análise bibliométrica é uma ferramenta para esta interpretação, sendo que o bom uso depende do usuário e do contexto, tornando as perguntas mais claras para serem atingidas respostas com uma análise bibliográfica mais aprofundada. Com ela, o usuário busca saber se os dados encontrados possuem relevância para as questões científicas avaliadas; além de se estabelecer um entendimento de como serão utilizados os dados e as escolhas dos métodos a aplicar (SZOMSZOR et al., 2021).

Desse modo, a finalidade do presente estudo é o de realizar o levantamento bibliométrico do estado da arte sobre os SACs nos últimos anos, a fim de avaliar as principais métricas que influenciam na eficiência de remoção de nutrientes nos SACs em regiões tropicais com vistas a futuros estudos de aprimoramento. Para isso, as informações apresentadas buscam desenhar substancialmente os dados e ser mais bem analisado com o uso de visualizações, como as realizadas com o auxílio do software VOSviewer. Sendo assim, será possível direcionar a seleção de artigos de acordo com a análise a ser realizada, buscando selecionar artigos que possuam maior densidade de itens ao seu redor, gerando maior relevância da análise.

Material e Métodos

O levantamento bibliométrico das publicações científicas disponíveis na base de dados *Scopus*[®] da Elsevier para os últimos 5 anos foi realizado em 17 de novembro de 2020. O *Scopus*[®] foi selecionado por ser uma das maiores bases de dados de resumos e citações da literatura científica com revisão realizada por pares: livros, revistas científicas e publicações do setor. Esta base de dados oferece um panorama abrangente da produção de pesquisas em âmbito mundial para diversas áreas do conhecimento, como ciência, tecnologia, ciências sociais, medicina, artes e humanidades, além de disponibilizar ferramentas inteligentes para realizar buscas, monitorar, analisar e visualizar pesquisas (ELSEVIER, 2020).

A seleção das publicações para análise foi realizada utilizando o campo “título, resumo, palavras-chave” com os termos de busca “*constructed and wetlands*” and “*phosphorus or nitrogen or nutrients removal*” and “*tropical regions*” que foram definidas de forma a abranger os objetivos da pesquisa e para melhor compreender os estudos relacionados à remoção de fósforo e nitrogênio em

SACs em regiões tropicais. Foram encontrados um total de 591 documentos a partir da consulta inicial. Em seguida, o escopo de busca foi limitado, selecionando apenas artigos e revisões publicadas em periódicos científicos no período de 2016 até 2020 e excluindo artigos de revistas e de conferências, bem como capítulo de livros. Como resultado, um total de 309 documentos permaneceu no levantamento bibliométrico (Figura 1). Após a obtenção das informações na base de dados *Scopus*, os resultados da pesquisa foram armazenados na extensão ".csv" e exportados para o *software* livre *VOSviewer* (versão 1.6.15; ECK & WALTMAN, 2007).

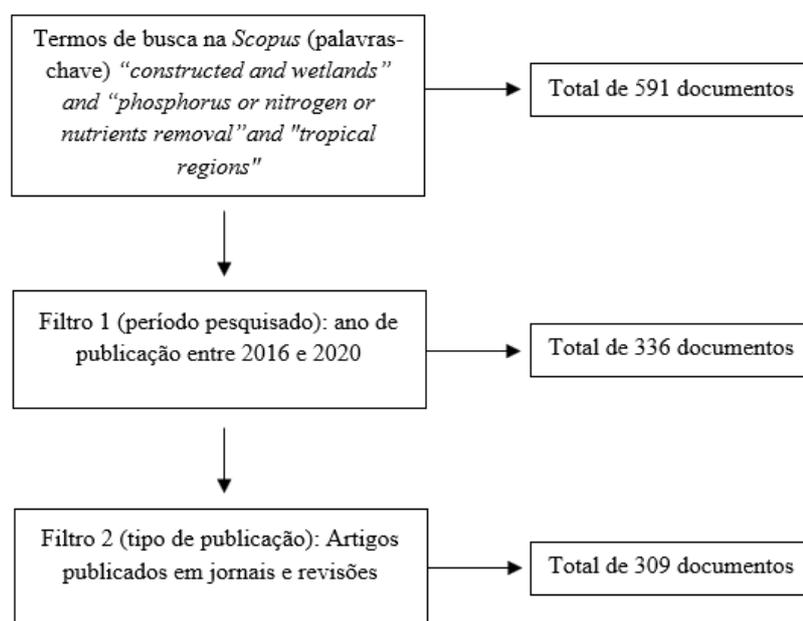


Figura 1: Delineamento do levantamento bibliométrico realizado: filtros de busca utilizados para a pesquisa, termos utilizados e resultados encontrados na base de dados *Scopus*[®].

Elaborado pelo autor (2020).

O *VOSviewer* foi selecionado para a realização do mapeamento de dados bibliométricos dessa pesquisa devido à sua capacidade de trabalhar com grande quantidade de dados e por se tratar de uma ferramenta inovadora da Cientometria e de acesso livre (FAHIMNIA et al., 2015). O *software* produz mapas intuitivos de visualização em redes que auxiliam na análise quantitativa da ciência, a partir de técnicas de associação, ou fracionamento, ideais para avaliar a relação entre as publicações levantadas.

No presente estudo, os dados foram processados utilizando contagem binária (sem contar um item no mesmo artigo); pelo método da associação e a ocorrência mínima definida como 5.

Após a avaliação do levantamento bibliométrico, foi realizada uma revisão da literatura de forma aprofundada, a fim de refinar as conexões entre os itens apresentados a partir do mapeamento

pelo *VOSviewer*. Procurou-se avaliar com maior detalhamento os aspectos relacionados ao aprimoramento dos SACs, como melhores condições de operação, macrófitas mais adequadas para povoamento do sistema e manejo de biomassa. Tais informações foram essenciais para aprofundar o conhecimento sobre a descrição e discussão das principais métricas relacionadas à maior eficiência na remoção de fósforo e nitrogênio em SACs. De forma geral, contribuir para o melhor entendimento sobre concepções e delineamentos de SACs futuros.

Resultados e discussão

Com base nos resultados obtidos a partir do levantamento bibliométrico, 309 documentos foram obtidos. Desse total, 259 enquadram-se na categoria de artigos científicos e 50 em revisões. A maior parte dos estudos levantados foi publicada em inglês (95,8%) e os dois países que se destacaram foram a China e os Estados Unidos da América (EUA), juntos representando 39,5% de todas as publicações relacionadas ao assunto no período investigado [2016 – 2020] (Figura 2). É importante notar que os tanto os países desenvolvidos (como os EUA, Austrália, Alemanha e Canadá) como aqueles em desenvolvimento (por exemplo, Brasil e México) foram os mais associados ao desenvolvimento de pesquisas em SACs. Somente no Brasil foram encontrados 22 documentos, mostrando a evolução dos estudos, sobretudo em resposta à necessidade do desenvolvimento de tecnologias para o controle da poluição de ecossistemas aquáticos.

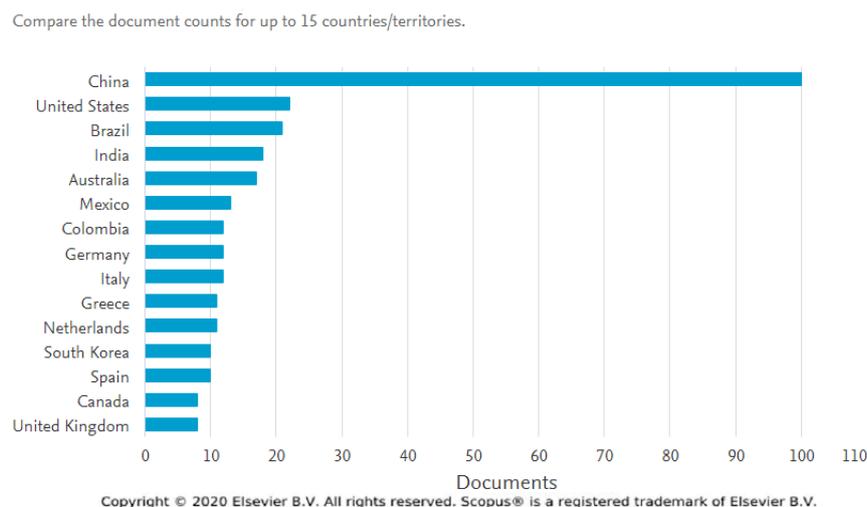


Figura 2: Resultados da busca na base de dados do Scopus® utilizando os termos de busca “constructed and wetlands” and “phosphorus or nitrogen or nutrients removal” and “tropical regions”. Os dados são apresentados considerando as contribuições por território/ país.

Fonte: Scopus® (consulta realizada em 17 de novembro de 2020).

Considerando os primeiros dez autores que mais contribuíram em termos de número de publicações na área, destacam-se Caselles-Osorio, A. (6 publicações), Chiemchaisri, C., Liu, F. e Tsihrintzis, V.A. (5 publicações cada). Os demais autores apresentaram quatro artigos publicados durante os últimos 5 anos (Figura 3).

Compare the document counts for up to 15 authors.

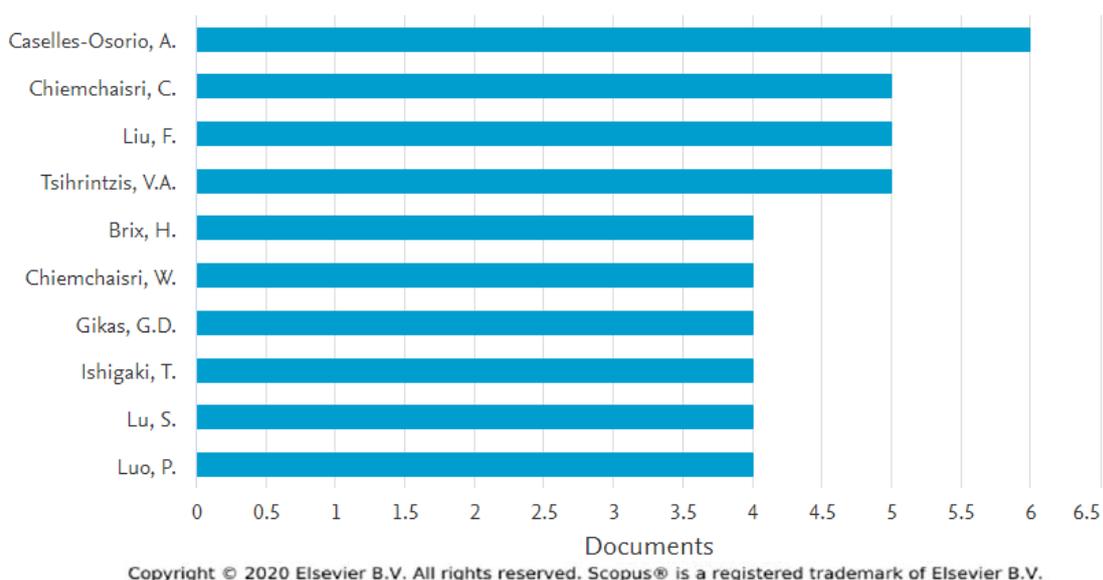


Figura 3: Resultados da busca na base de dados do Scopus® com os termos de busca “constructed and wetlands” and “phosphorus or nitrogen or nutrients removal” and “tropical regions”. Os dados são apresentados por número de contribuições de cada autor (total de 10). Fonte: Scopus® (consulta realizada em 17 de novembro de 2020).

Analisando o número de publicações por ano, nota-se um aumento das contribuições ao longo do tempo, onde a aplicação de SACs expandiu-se rapidamente para o tratamento de vários tipos de águas residuárias, com salto de 57 documentos publicados em 2016 para 90 publicados em 2020 (Figura 4).

Mapa cientométrico

A eficiência na aplicação de diversos *softwares* em análises bibliométricas, incluindo o *VOSviewer* (versão 1.6.15; ECK & WALTMAN, 2007) tem sido comprovada em inúmeros estudos como, por exemplo, por Zhang et al. (2021), Colares et al. (2020) e Ferreira e Silva (2019). Os mapas de visualização de rede gerados nesses estudos são geralmente apresentados como um rótulo e através de balões interligados entre si, sendo o tamanho determinado pela importância de cada tema no levantamento. As linhas entre os itens (balões) apresentam suas respectivas ligações, e a distância entre eles indica sua força de conexão (ECK & WALTMAN, 2019).

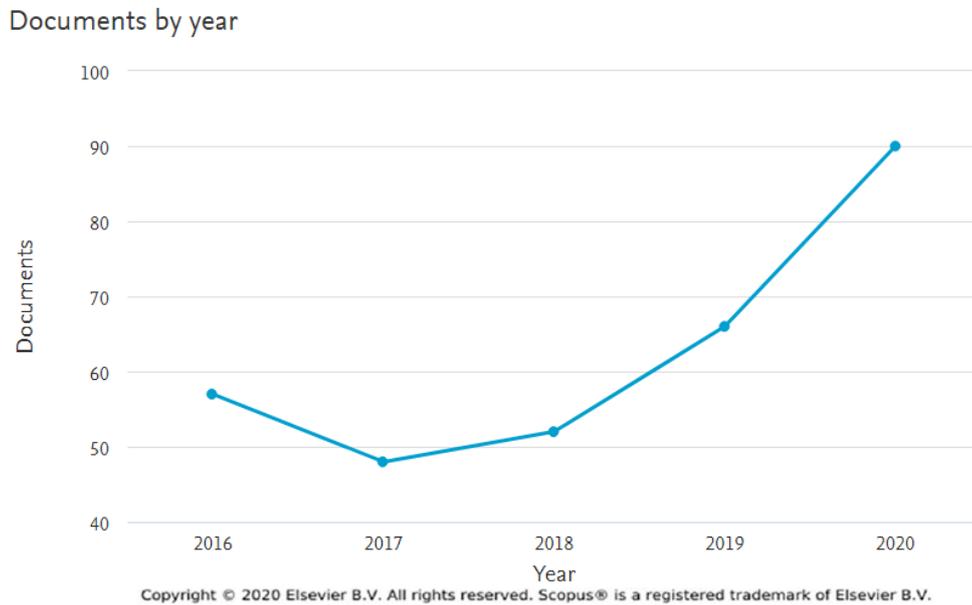


Figura 4: Resultados da busca na base de dados do Scopus® com os termos de busca “constructed and wetlands” and “phosphorus or nitrogen or nutrients removal” and “tropical regions”. Os dados são apresentados por número de documentos por ano. Fonte: Scopus® (consulta realizada em 17 de novembro de 2020).

O mapa cientométrico dividiu e classificou os termos de busca em cinco grupos principais, dividido por diferentes cores aleatórias (Figura 5). Verificou-se que os itens mais frequentes no levantamento (balões maiores) foram: “*wetlands, wetland, constructed wetlands, wastewater treatment, nitrogen, water quality, sewage e waste disposal*”.

O grupo vermelho constituiu o maior grupo com um total de 99 itens, compreendendo termos mais relacionados à ecologia e restauração de ecossistemas, como “*agricultural land, aquatic environment, ecosystem restoration, environmental impact, ecology, organic pollutant, pollution control, river pollution, sustainability e water conservation*”.

Por outro lado, os itens agrupados em verde, estão mais relacionados aos estudos sobre as características físicas, químicas e biológicas dos efluentes. Por exemplo, alguns itens deste grupo incluem os termos “*anoxic conditions, biological oxygen demand, carbon, dissolved oxygen, drug products, fecal coliform, methane, nitrate, nitrous oxide, organic carbon, phosphate, redox reactions e reduction*”. Este *cluster* constituiu 62 itens no total.

O grupo azul, com 57 itens, agrupou principalmente os estudos relativos à remoção de poluentes, bem como alguns tipos de macrófitas utilizadas nas SACs, por exemplo, “*adsorption, bioaccumulation, bioremediation, Cyperus papyrus, Eichhornia crassipes, filtration, heavy metal*”.

trabalhos que versam sobre a importância e relevância ambiental dos SACs. Já o agrupamento em verde apresenta maior relevância da análise da eficiência de remoção de P nos estudos levantados. Em azul estão agrupados os estudos que abordam os processos relacionados com o mecanismo de remoção de poluentes e o grupo amarelo como ocorre a remoção de matéria orgânica em SACs. Finalmente, o grupo lilás, agrupa os estudos que apresentam características operacionais do processo, como os tipos de fluxo e tempos de detenção hidráulica. A importância desse tipo de mapeamento é de direcionar a seleção de artigos de acordo com a análise a ser realizada, como por exemplo, caso busque-se analisar a efetividade de remoção do P (%) por SACs, basta selecionar os artigos agrupados na rede de cor verde.

A Figura 6 apresenta o mesmo conjunto de dados, contudo, a partir de um mapa bibliométrico baseado em uma visualização por densidade. O mapa obtido pelo *software* apresenta cada ponto da visualização por densidade, isto é, representado pelas diferentes intensidades de cor. A diferença na intensidade da cor indica a densidade dos itens localizados naquele ponto e/ ou área do mapa em rede. As cores variam entre as tonalidades azul e verde, com maior intensidade chegando ao amarelo e, por fim, vermelho (padrão de cor do arco-íris). O *software* organiza as cores de modo que quanto maior o número de itens na vizinhança de um ponto e quanto maior o peso dos itens vizinhos, mais próxima a cor do ponto será a do amarelo. No entanto, quanto menor o número de termos na vizinhança de um ponto no mapa e quanto menor o peso dos itens vizinhos, mais próxima do azul será a cor da área (ECK & WALTMAN, 2019).

Comentários finais

A partir da revisão bibliométrica torna-se clara a evolução dos estudos em SACs, sobretudo devido à necessidade do desenvolvimento de tecnologias para o controle da poluição de ecossistemas aquáticos, especialmente no Brasil. Nesse sentido, os SACs representam uma tecnologia promissora de tratamento descentralizado de águas residuais.

Com base em 309 documentos encontrados na base de dados *Scopus*[®], este estudo bibliométrico fornece uma visão geral sobre sistemas de alagados construídos e a remoção de nutrientes, identificando pontos relevantes durante todo o período investigado de 2016 a 2020. A abordagem de pesquisa foi implementada utilizando a ferramenta de análise bibliométrica *VOSviewer* para avaliação quantitativa da literatura.

nitrato; os estudos relativos à remoção de poluentes, bem como alguns tipos de macrófitas utilizadas nas SACs, como *Typha dominicensis* e *Typha latifolia*; os processos relacionados à remoção de matéria orgânica, como biodegradação e digestão anaeróbica; e por fim, os aspectos de construção do SAC e suas condições de operação, como o tipo de fluxo empregado.

Com esta análise bibliométrica, é possível direcionar a seleção de artigos para as palavras-chave que possuam maior densidade de itens ao seu redor, gerando maior relevância de uma posterior análise bibliográfica, a fim de melhor compreender e aprofundar discussões dos principais aspectos relativos à remoção de fósforo e nitrogênio totais em SACs em regiões tropicais.

Agradecimentos

Os Autores gostariam de agradecer a Universidade Federal do ABC pelo apoio recebido e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo acesso remoto aos periódicos científicos (CAFe - Comunidade Acadêmica Federada).

Referências Bibliográficas

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY. Nitrates and Nitrites Division of Toxicology and Environmental Medicine ToxFAQs, 2011.

BALDOVI, A. A.; AGUIAR, A. R. B.; BENASSI, R. F.; VYMAZAL, J.; JESUS, T. A. Phosphorus removal in a pilot scale free water surface constructed wetland: hydraulic retention time, seasonality and standing stock evaluation. *Chemosphere*, 2021.

BENASSI, R. F., MATHEUS, D. R., SUBTIL, E. L., COELHO, L. H. G., OLIVEIRA, L. H. S., MORETTO, M. R. D., JESUS, T. A., PAGANINI, W. S., BALDOVI, A. A., SANCHEZ, A. A.; STOPA, J. M. Manual de sistemas de wetlands construídas para o tratamento de esgotos sanitários. Editora Copiart, 1^a Edição, Santo André – SP, 55 p., 2018.

COLARES, G.S., DELL'OSBEL, N.; OLIVEIRA, G.A.; SOUZA, M. P.; BARBOSA, C. V.; MACHADO, E. L. Bibliometric Analysis of Phosphorous Removal Through Constructed Wetlands. *Water Air Soil Pollut*, 2020.

ECK, N.J.V.; WALTMAN, L., Manual for VOSviewer version 1.6.10. Uninversiteit Leiden, CWTS Meaningful metrics, 2019.

FAHIMNIA, B., SARKIS, J., DAVARZANI, H. Green supply chain management: A review and bibliometric analysis. *International Journal of Production Economics*, v. 162, 101-114 p., 2015.

HUISMAN, J.; CODD, G. A.; PAERL, H. W. IBELINGS, B. W; VERSPAGEN, J. M. H.; VISSER, P. M. Cyanobacterial blooms. In: *Nature Reviews Microbiology*, v. 16, n° 8, 471-483 p., 2018.

ISHII, S; SADOWSKY, M. J. Escherichia coli in the environment: implications for water quality and human health. *Microbes Environ*, 101-108 p., 2008.

JEPPESEN, E.; SONDERGAARD, M.; LIU, Z. Lake Restoration and Management in a Climate Change Perspective: An Introduction. *Water*, v. 9, 2 ed., 2017.

JÚNIOR, J. L. O. Tratamento descentralizado de águas residuárias domésticas: uma estratégia de inclusão social.

- Gestão sustentável dos recursos naturais: uma abordagem participativa. EDUEPB, 213-232 p., 2013.
- KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L. Treatment wetlands. Boca raton: lewis Publishers, 2.ed., 893 p., 1996.
- KELMAN, J.; PEREIRA, M. V. F.; NETO, T. A. A.; SALES, P. R. H. Hidreleticidade. Águas Doces do Brasil, São Paulo, Brasil. Freshwater of Brazil, Hydroelectricity, 703 p., 2002.
- MITSCH, W. J. Landscape design and the role of created, restored, and natural riparian wetlands in controlling nonpoint source pollution. Ecological Engineering, 1992.
- PINTO, C. M. Estudos sobre serviços ecossistêmicos e os benefícios da área verde do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga. Dissertação (Mestrado em Ambiente, Saúde e Sustentabilidade) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.
- SCHINDLER, D. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lake. Proceedings. Biological sciences / The Royal Society, v. 279, 4322-4333 p., 2012.
- SUBTIL, E. L.; SANCHEZ, A. A. & CAVALHERO, A. Sistemas descentralizados de tratamento de esgoto e reúso de água. Ciência e tecnologia ambiental: conceitos e perspectivas. EdUFABC, 405 p., 2016.
- SZOMSZOR, M., ADAMS, J., FRY, R., GEBERT, C., PENDLEBURY, D. A., POTTER, R. W. K.; ROGERS, G. Interpreting Bibliometric Data. Frontiers in Research Metrics and Analytics, v. 5, 2021.
- TONETTI, A. L.; BRASIL, A. L.; PEÑA, F. J.; MADRID, L. Tratamento de esgotos domésticos em comunidades isoladas: referencial para a escolha de soluções. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Departamento de Saneamento e Ambiente - DSA, 1 ed, 152 p., 2018.
- USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Constructed wetlands treatment of municipal wastewater. Environmental Agency Protection, 2000. Disponível em: <<http://water.epa.gov/type/wetlands/restore/upload/constructed-wetlands-design-manual.pdf>>. Acesso em: 15 mar. 2020.
- USEPA - U.S. Environmental Protection Agency. Consumer Factsheet on: NITRATES/NITRITES. National Primary Drinking Water Regulations, 2007. Disponível em: <<https://archive.epa.gov/water/archive/web/pdf/archived-consumer-fact-sheet-on-nitrates-and-or-nitrites.pdf>>. Acesso em 05 jul. 2021.
- VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto. Editora UFMG, 4. ed., 470 p., 2014.
- VYMAZAL, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. Science of the Total Environment, v. 380, n. 1-3, 48-65 p., 2007.
- WALLACE, S.; KNIGHT, R. Feasibility, Design Criteria, and O&M Requirements for Small Scale Constructed Wetland Wastewater Treatment Systems. Water Environmental Research Foundation, 9 ed., 229-235 p., 2004.
- WIEGAND, M. C.; PIEDRA, J. I. G.; ARAUJO, J. C. Vulnerabilidade à eutrofização de dois lagos tropicais de climas úmido (Cuba) e semiárido (Brasil). Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 21, n. 2, 415-42 p., 2016.
- ZHANG, H.; WENZHONG, T.; WANG, W.; YIN, W.; LI, H.; MA, X.; ZHOU, Y.; LEI, P.; WEI, D.; ZHANG, L.; LIU, C.; ZHA, J. A review on China's constructed wetlands in recent three decades: Application and practice. Journal of Environmental Sciences, v. 104. 53-68 p., 2021.

SUBSTRATOS PARA SISTEMAS DE ALAGADOS CONSTRUÍDOS NA REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: LEVANTAMENTO BIBLIOMÉTRICO

| ID 19357 |

1Eduarda Almeida Copati, 2Tatiane Araujo de Jesus

1Universidade Federal do ABC, e-mail: eduarda.copati@aluno.ufabc.edu.br; 2Universidade Federal do ABC, e-mail: tatiane.jesus@ufabc.edu.br

Palavras-chave: material suporte; nutriente; saneamento.

Resumo

O tratamento convencional de esgoto é eficiente na remoção de carga orgânica, mas, em geral, não remove nutrientes (nitrogênio e fósforo), visto que não incluem etapa específica para tal finalidade. Desse modo, as Estações de Tratamento de Esgotos convencionais continuam a ser fonte de nutrientes para os ecossistemas aquáticos receptores, o que leva à eutrofização artificial desses ambientes. A eutrofização pode ser definida como o aumento da biomassa de algas em decorrência do aumento das concentrações de nutrientes e acarreta diversas consequências indesejáveis aos ecossistemas aquáticos. Para controlar este processo, o primeiro passo é o de eliminar fontes externas de nutrientes, em especial o fósforo, que é o elemento chave do processo. Assim, os sistemas de alagados construídos (SACs) podem ajudar a superar esta lacuna, visto que possuem alta eficiência na remoção de nutrientes, apresentam baixo custo e possibilitam o reaproveitamento de recursos (efluente tratado, nutrientes e biomassa). Os SACs simulam os processos de purificação de alagados naturais, promovendo o tratamento de águas residuárias de forma controlada. Os SACs podem ser concebidos em diferentes configurações, a depender do fluxo (superficial e subsuperficial). Os SACs subsuperficiais podem ser de fluxo horizontal ou vertical. Os SACs subsuperficiais (foco do presente estudo) são compostos por um substrato (material suporte), macrófitas aquáticas e biofilme microbiológico, que atuam na purificação da água residuária. Desse modo, o presente estudo teve como objetivo realizar levantamento bibliométrico acerca dos substratos utilizados em SACs subsuperficiais na remoção de fósforo, a fim de nortear futuras pesquisas experimentais. Foram realizadas buscas na base de dados *Scopus* utilizando as palavras-chave: “*phosphorus*”, “*constructed wetland*”, “*substrate*” e “*horizontal*” para o período compreendido entre 2016 e 2021. Esses dados foram organizados em planilhas pela própria base de dados e

possibilitou a criação de gráficos para melhor visualização dos resultados. Foi elaborado mapa cientométrico pelo *software VosViewer*, a fim de estabelecer relações entre os termos pesquisados. Dentre os principais resultados, menciona-se que foram obtidas 34 publicações na busca, sendo a China o país que mais tem pesquisado neste tema, contribuindo com metade dos artigos encontrados. O Brasil apareceu em quinto lugar em volume de publicações, com 2 artigos publicados. O mapa cientométrico dividiu as informações em quatro grupos: (1 - verde) associado à remoção de nutrientes. Os principais termos associados neste grupo foram: comunidade microbológica, bactéria e eletrocínética; (2 - azul) associado à remoção de matéria orgânica e outros poluentes; (3 - amarelo) grupo mais geral, associado à performance global do sistema. Neste grupo, um termo relevante foi a demanda química de oxigênio; (4 - vermelho) associado à remoção de formas de nitrogênio, tendo como termos relevantes: amônia, desnitrificação e cascalho, que é um substrato bastante utilizado em SACs. Notou-se que o cascalho é o substrato mais frequente, sendo o único meio de suporte presente no mapa cientométrico. Percebe-se que além da remoção de nutrientes como fósforo e nitrogênio, os SACs são relacionados também à remoção de matéria orgânica, indicando que esse tipo de sistema é associado e tem sido estudado em diferentes etapas do tratamento de águas residuárias. De acordo com os gráficos gerados é possível visualizar alguns resultados acerca do levantamento bibliométrico. Quando comparados às pesquisas obtidas em 2016, com um total de 4 publicações, e em 2020, no qual foram encontrados 9 artigos relacionando os termos pesquisados na base de dados, é notório o aumento de publicações relacionando os SACs com a remoção de fósforo por meio do substrato. Além disso, há uma diferença elevada no volume de publicações da China (1^o lugar) quando comparado ao volume de publicações de qualquer outro país; exemplificando, o país em 2^o lugar (EUA) teve cerca de $\frac{1}{4}$ de publicações em comparação à China.

Introdução

A eutrofização artificial é um dos principais problemas ambientais da atualidade e pode ser definida como o aumento da biomassa de organismos fotossintéticos em corpos d'água, sendo desencadeada pelo aumento das concentrações de nutrientes (nitrogênio e fósforo) (Schindler, 2012; Le Moal et al., 2019). As atividades humanas são as principais fontes de nutrientes para os ecossistemas aquáticos, como o uso de fertilizantes na agricultura, produtos de limpeza contendo polifosfatos e o lançamento de esgotos brutos ou tratados sem etapa específica de remoção de nutrientes (Mendonça et al., 2012; Souza et al., 2014). A eutrofização tem diversas consequências indesejáveis, como: diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido; perda de biodiversidade; aumento da emissão de gases de efeito estufa; proliferação de cianobactérias; mortandade de peixes;

entupimento de filtros das Estações de Tratamento de Águas; e aumento de custos do tratamento de água (Souza et al., 2014; Beaulieu et al., 2019; Coelho et al., 2020; Baldovi et al., 2021).

Schindler (2012) indica o fósforo como o principal elemento controlador da eutrofização. Em contrapartida, ele é essencial para a vida, já que está presente em moléculas essenciais para o processo de obtenção de energia dos seres vivos, como os fosfolipídios, ácidos nucleicos (DNA, RNA), adenosina trifosfato e difosfato (ATP e ADP) (Maroneze et al., 2014; Pérez et al., 2017).

Desde o século XIX a demanda para o uso de fósforo na agricultura e na sociedade contemporânea vem crescendo, ou seja, houve maior extração do nutriente das rochas fosfáticas, o que gerou uma preocupação com o futuro esgotamento das jazidas de fósforo do mundo. Existe uma interferência antropogênica no ciclo do fósforo, o elemento é retirado em grande quantidade das rochas que provém (sem a certeza de quando serão repostas), aumenta o uso desse nutriente em solos agrícolas (por meio de fertilizantes), o qual é facilmente levado em erosões e, ocasionalmente, chegará em corpos hídricos, intensificando a eutrofização (Pantano et al., 2016).

Uma das possibilidades para evitar futuros problemas com a escassez de fósforo ademais evitar o aumento da eutrofização seria a retirada desse elemento das águas residuárias e seu reaproveitamento. Desse modo, os Sistema de Alagados Construídos (SACs) são vistos como etapa promissora de tratamento terciário para ETEs, isto é, têm baixo custo, fácil manejo, elevada eficiência de remoção de nutrientes e outros poluentes de efluentes e permite a recuperação dos nutrientes através da compostagem da biomassa de macrófitas (Wang et al., 2019; Baldovi et al., 2021). Existem algumas configurações distintas de SACs, com diferentes funções de remoção de poluentes. Primeiramente podemos dividir os tipos de SACs de acordo com o fluxo (Dell’Osbel et al., 2020).

Fluxo Superficial Horizontal: O substrato é opcional, caso o alagado contenha substrato o fluxo de água passa acima desse. Podem ser utilizadas diferentes macrófitas, ou seja, flutuantes, submersas ou emergentes, como as macrófitas submersas e emergentes precisam de um meio de suporte para enraizarem, apenas as plantas flutuantes podem ser utilizadas em SACs sem substrato (Machado et al., 2017; Benassi et al., 2018).

Fluxo Subsuperficial: o fluxo de água ocorre entre os poros do substrato, isto é, a ação conjunta do substrato, biofilme e das raízes das macrófitas emergentes poderá remover os elementos necessários. Esse tipo de SAC ainda se difere no fluxo horizontal e vertical. O fluxo horizontal é indicado para o tratamento secundário, com foco na remoção de matéria orgânica e sólidos suspensos. Nos SACs de fluxo vertical, o fluxo é introduzido na subsuperfície e escoar em direção ao fim do substrato, onde é coletado por tubulações. Em ambas as configurações dos SACs, é indicado o tratamento anterior removendo sólidos maiores para evitar o entupimento do SAC (Benassi et al., 2018).

Os SACs de fluxo subsuperficial são compostos por um substrato, filme microbiológico e macrófitas aquáticas (Maroneze et al., 2014; Benassi et al. 2018). Os poluentes nos SACs são removidos a partir da composição física e química de cada, o fósforo por sua vez é adsorvido pelo substrato, absorvido pelas plantas e também ser removido por meio de reações com a microbiota formada nos alagados construídos, ou seja, microrganismos que podem auxiliar o processo de remoção. O estudo de Mendonça et al. (2012) demonstra que os resultados de remoção de fósforo de águas residuárias tem resultados mais promissores em SACs não cultivados do que os cultivados com plantas, ou seja, um fator decisivo para a adsorção de tal elemento é a escolha do substrato.

O substrato de SACs são capazes de captar o fósforo e depositá-lo no sedimento, demonstrando o processo de remoção do nutriente dos corpos hídricos (Dodds, 2003). Em SACs de fluxo subsuperficial horizontal nota-se a retenção e adsorção do fósforo em maior eficiência que nos de fluxo superficial e/ou vertical, isso ocorre devido ao fato da sedimentação do elemento ser a principal técnica para remoção do nutriente em águas residuárias (Vymazal, 2010). Entretanto, o recente estudo de Baldovi et al. (2021) em SAC de fluxo horizontal superficial cultivado com *E. crassipes* apresentou excelentes resultados de remoção de P de efluente (acima de 90%), com grande participação das macrófitas.

Diversos tipos de substratos podem ser utilizados em SACs, sendo os mais comuns, a brita e a areia. Todavia, quanto mais é possível pesquisar e analisar os resultados, mais encontram-se substratos alternativos para a remoção de nutrientes. Søvik et al. (2005) utilizaram conchas e areia como filtros em SACs e demonstraram que esse substrato em uma configuração de fluxo subsuperficial foi capaz de reter o fósforo variando entre 57 e 93%, sendo que a concentração inicial era de 5–25 mg L⁻¹. Além disso, Miranda et al. (2019) utilizaram pedaços de garrafa PET como substrato de SACs, provando que tal meio suporte foi capaz de remover os sólidos totais de maneira mais eficaz que os tanques cultivados com substrato de cascalho.

A pesquisa de Bolton et al. (2019), de um SAC de fluxo horizontal subsuperficial com substrato de biocarvão de lascas de cânhamo obteve excelente resultados de remoção de fósforo. A água residuária tratada teve concentração inicial de fósforo variando entre 7,07 e 2,99 mg L⁻¹ e cerca de 94,3% do fósforo pôde ser adsorvido pelo substrato. Através desses estudos apresentados nota-se que há possibilidades de diferentes substratos e não-convencionais que podem gerar ótimos resultados na remoção de nutrientes nos SACs.

Enquanto o fósforo é escasso em jazidas, adubos fosfatados são introduzidos em plantações agrícolas para auxiliar no crescimento e manutenção de nutrientes do solo. Entretanto, uma das maneiras de recuperar o fósforo em solos e auxiliar na captação das plantas é a reciclagem desse

elemento, isto é, por meio dos SACs é possível remover o fósforo de esgotos domésticos e usar esse material para a fertilização do solo (Maroneze et al., 2014; Dell’Osbel et al., 2020).

Assim, visto que a eutrofização de ecossistemas aquáticos tem consequências indesejáveis, além da possível escassez do fósforo em um futuro próximo, é necessário o uso de ferramentas capazes de reverter esse cenário. Ressalta-se, portanto, a necessidade da realização do levantamento bibliométrico sobre os substratos de SACs para a remoção de fósforo de águas residuárias. Haja vista a eficiência de SACs e a facilidade na manutenção desse sistema, é imprescindível aprofundar-se nos diferentes substratos e respectivos resultados, além de armazenar e divulgar as informações obtidas por meio dessa pesquisa.

Desse modo, o presente estudo teve como objetivo realizar levantamento bibliométrico acerca dos substratos utilizados em SACs subsuperficiais na remoção de fósforo, a fim de nortear futuras pesquisas experimentais.

Material e Métodos

Foi realizada uma pesquisa base de dados *Scopus*, por meio do Acesso CAFe do portal CAPES, para localizar artigos científicos e outros materiais para o levantamento de informações bibliométricas de pesquisas realizadas acerca do tema.

Para obter uma precisão no material a ser analisado, foi utilizada busca direcionada com palavras-chave referentes à pesquisa, tais como: “*phosphorus*”, “*constructed wetland*”, “*substrate*”, “*horizontal*”. Ademais, foi limitado o tempo da pesquisa para os artigos publicados nos últimos 5 anos (2016 a 2021), a fim de analisar os resultados mais recentes.

Após obter os artigos científicos e outras pesquisas, foi elaborado mapa cientométrico para determinar a relação do substrato com as demais palavras nos artigos científicos, ademais foram gerados gráficos relacionando o número de publicações por ano e por país do assunto pesquisado, para que assim obtivéssemos o levantamento bibliométrico acerca de SACs com ênfase no estudo dos substratos.

Resultados e Discussão

Foram obtidos 34 artigos científicos partir do levantamento bibliométrico realizado na base de dados *Scopus*. Podemos visualizar através da Figura 1(a) a distribuição de publicações dos 34 artigos ao longo dos 5 anos selecionados para a realização da pesquisa (2016-2021). Considerando que o levantamento foi realizado durante o começo de 2021, é visível uma tendência de aumento nas

publicações quando comparados o ano de 2016, o qual totaliza 4 artigos publicados e o ano de 2020, esse possui 9 artigos relacionando o estudo de SACs e a remoção de fósforo de águas residuárias.

Além disso, é notória a discrepância entre o volume de artigos publicados por países, onde a China é o país com o maior volume de publicações tendo metade dos artigos encontrados na pesquisa. Ao comparar com os resultados, o país que está em segundo lugar, sendo esse o EUA, é possível verificar que o número de publicações diminuiu consideravelmente para cerca de $\frac{1}{4}$ do volume de publicações na China. O Brasil está em quinto lugar, com 2 artigos do assunto pesquisado, esse número é a mediana da quantidade de publicações por cada país (Figura 1b).

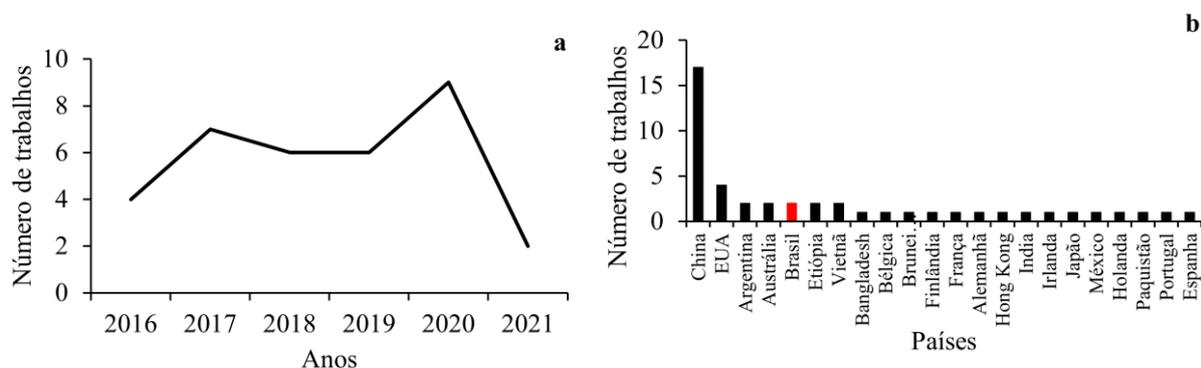


Figura 1. Número de trabalhos sobre sistemas de alagados construídos de fluxo subsuperficial horizontal: (a) nos últimos 5 anos; (b) distribuição por países, com destaque ao Brasil.

No mapa cientométrico (Figura 2), criado por meio do *software VosViewer*, analisamos a conexão entre os diversos temas abordados nos artigos científicos analisados, além disso, podemos notar a frequência que os temas são abordados pelo volume que compõe a esfera relacionada ao tema, caso o volume seja pequeno a palavra não foi citada muitas vezes, assim como caso a esfera tenha um grande volume é um assunto tratado frequentemente dentro dos 34 artigos obtidos.

Colocando em evidência a palavra-chave “*substrate*” e pelo volume da esfera que o representa, notamos que não há muitos artigos que evidenciam a importância do substrato na adsorção do fósforo. Para tanto, evidenciamos a importância desse estudo de revisão, para que incentive a abordagem do tema em trabalhos futuros.

Além disso, o mapa cientométrico ajudou a identificar as palavras que são mais associadas ao substrato nos 34 artigos obtidos. O *software* agrupou as palavras em quatro grupos, identificados por cores. No grupo 1 (verde), é possível verificar que as palavras associadas ao substrato têm relação com a remoção do nutriente fósforo, dentre essas “*adsorption*” (o processo caracterizado pela

remoção do fósforo por meio do substrato), *“microbial community”* e *“bacteria”*, que podem estar relacionadas com a remoção do fósforo por meio da interação do elemento fósforo com a microbiota e os microrganismos, como bactérias, formados nos substratos de SACs. É possível verificar que nesse grupo está presente o termo *“electrokinesis”*, esse identifica um tipo de procedimento para a remoção de fósforo usando eletrólise em água e reduzindo o fósforo para PO_4^{3-} e, assim, aderir a um elemento presente no cátodo da eletrólise, por exemplo o ferro, possibilitando a remoção do ortofosfato combinada ao ferro. Além disso também se percebe a presença dos termos *“phosphorus”*, *“phosphorus removal”*, *“nitrogen removal”* e *“pollutant removal”* caracterizando o grupo verde como a junção de termos referentes à remoção de nutrientes não removidos em tratamentos convencionais de efluentes, promovendo a purificação da água.

No grupo 2, azul, observamos os termos como *“biological oxygen demand analysis”*, *“water pollutant”*, *“water management”* e *“waste water”*, esses termos indicam que o grupo azul se relaciona primordialmente com a remoção de matéria orgânica e em uma análise mais profunda, identifica-se que o tratamento das águas residuárias através dos SACs não possibilitam apenas a remoção de nutrientes, mas também a remoção de matéria orgânica.

No grupo 3, amarelo, há presente termos mais gerais que relacionam SACs com o desempenho do sistema, o elemento nitrogênio e a demanda química de oxigênio, esses termos são usados em grande quantidade dentro dos 34 artigos encontrados nessa pesquisa, verificamos isso através dos volumes das esferas em amarelo no mapa cientométrico.

O grupo 4, vermelho, possui uma relação dos termos com a remoção de nitrogênio, pois nele estão presentes os termos *“denitrification”*, *“ammonia”* e *“gravel”*, esses são termos relacionados à composição do nitrogênio e sua remoção, além do substrato cascalho, que é um dos mais utilizados em SACs.

Por meio do mapa centométrico foi possível visualizar que o substrato está interligado com a remoção de fósforo, mas também de nitrogênio e de matéria orgânica. Esse fato nos traz o resultado de que além de tratamento terciário, os SACs são utilizados em pesquisa para visualizar o tratamento secundário de efluentes.

Por fim, é possível perceber que existem poucos trabalhos que evidenciam a importância do substrato para a remoção de fósforo, mesmo a adsorção sendo o principal processo de remoção do elemento. Portanto, a fim de avançar em estudos de otimização de SACs, é importante voltar a atenção para o substrato de SACs para o tratamento terciário de águas residuárias.

Agradecimentos

Os Autores gostariam de agradecer ao acesso CAFe (Comunidade Acadêmica Federada), que possibilitou a realização de pesquisas durante a pandemia.

Referências Bibliográficas

Baldovi, A. A. et al. 2021. Phosphorus removal in a pilot scale free water surface constructed wetland: hydraulic retention time, seasonality and standing stock evaluation. *Chemosphere*, v. 266, p 12839.

Beaulieu, J. J., et al. 2019. Eutrophication will increase methane emissions from lakes and impoundments during the 21st century. *Nature Communications*, v. 10, p. 1375.

Benassi, R. F. et al. 2018. Manual de sistemas de Wetlands construídas para o tratamento de esgotos sanitário: implantação, operação e manutenção. Universidade Federal do ABC, n. May, p. 52.

Bolton, L. et al. 2019. Phosphorus adsorption onto an enriched biochar substrate in constructed wetlands treating wastewater. *Ecological Engineering*, v. 1, p 100005.

Coelho, L. H. G., et al. 2020. Estrogenic Hormones in São Paulo Waters (Brazil) and Their Relationship with Environmental Variables and *Sinapis alba* Phytotoxicity. *Water Air Soil Pollut*, v. 231, p. 150.

Dell'Osbel, N. et al. 2020. Hybrid constructed wetlands for the treatment of urban wastewaters: Increased nutrient removal and landscape potential. *Ecological Engineering*, v. 158, n. July, p. 106072.

Dodds, W. K. Dodds. 2003. *Journal of Phycology*, v. 39, n. 5, p. 840–849.

Lassen, R.; TJELL, J.; HANSEN, J. 1984. Phosphorus recovery from sewage for agriculture. *Waste Management & Research*, v. 2, n. 4, p. 369–378.

Le Moal, M. et al. 2019. Eutrophication: A new wine in an old bottle?. *Science of The Total Environment*, v. 651, p. 1-11.

Machado, A. I. et al. 2017. Overview of the state of the art of constructed wetlands for decentralized wastewater management in Brazil. *Journal of Environmental Management*, v. 187, p. 560–570.

Maronzene, M. M. et al. 2014. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. *Revista Ambiente e Água*, v. 9, n. 3, p. 445–458.

Mendonça, H. et al. 2012. Remoção de nitrogênio e fósforo de águas residuárias de laticínios por sistemas alagados construídos operando em bateladas. *Revista Ambiente e Água*, v. 7, n. 2, p. 75–87.

Miranda, S. et al. 2020. Efficiency of horizontal subsurface flow-constructed wetlands considering different support materials and the cultivation positions of plant species. *Ambiente e Água*, v. 15, n.2.

Pantano, G. et al. 2016. Sustentabilidade no uso do fósforo: uma questão de segurança hídrica e alimentar. *Química Nova*, v. 39, n. 6, p. 732–740.

Pérez, A. et al. 2017. Wastewater Treatment in Constructed Wetlands with Horizontal Sub-Surface Flow. [s.l.: s.n.]. v. 5

Souza, J. et al. 2014. Application of concentrations and proportions of nutrients in the diagnosis of eutrophication. *Revista Vértices*, v. 16, n. 1, p. 199–218.

Søvik, A. K.; KLØVE, B. 2005. Phosphorus retention processes in shell sand filter systems treating municipal wastewater. *Ecological Engineering*, v. 25, n. 2, p. 168–182.

Schindler, D. W. 2012. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. *Proceedings of the Royal Society B*, v. 279, p. 4322-4333.

Vymazal, J. 2010. Constructed wetlands for wastewater treatment. *Water (Switzerland)*, v. 2, n. 3, p. 530–549.

Wang, R. et al. 2019. Elucidating the impact of influent pollutant loadings on pollutants removal in agricultural waste-based constructed wetlands treating low C/N wastewater. *Bioresource Technology*, v. 273, p. 529–537.

CONSTRUÇÃO DE UM ÍNDICE DE SUSTENTABILIDADE E SUA APLICAÇÃO NUM SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DE UMA AGROINDÚSTRIA

| ID 19363 |

Anmoran Cardoso Martins^a, Jéssica Froes de Brito Wendt^a, Laercio Mantovani Frare^a,
Eduardo Eynga, Manuel Feliciano^b

^aUniversidade Tecnológica Federal do Paraná, anmoran@alunos.utfpr.edu.br; froes.jb@gmail.com;
laercio@utfpr.edu.br; eduardoeyng@utfpr.edu.br; ^bInstituto Politécnico de Bragança,
msabenca@ipb.pt

Palavras-chave: Sistema de Tratamento de Águas Residuais; Indicadores; Índice de Sustentabilidade.

Resumo

Impacto pode ser definido como qualquer alteração, prejudicial ou benéfica, total ou parcialmente vinculada aos aspectos (atividades, produtos ou serviços) de uma organização. Para a grande maioria das atividades industriais existe uma forte ligação entre a produção de águas residuais e a geração de impactos. No entanto, avaliar quantitativamente a forma como vários impactos podem ser prejudiciais para a sustentabilidade de uma organização não tende a ser um desafio simples. Por essa razão, tem-se recorrido ao uso de indicadores que podem ser entendidos como meios de medir ou quantificar o grau de cumprimento de requisitos estabelecidos, quer sejam simples ou compostos, mostrando-se como ferramentas de grande relevância, visto que a sua aplicabilidade permite a avaliação do desempenho econômico, social, desenvolvimento tecnológico e ambiental. Ainda assim, existem casos em que o uso de indicadores associados aos aspectos de uma entidade não permite uma clara compreensão do quanto impactante pode ser um determinado processo, o que torna difícil uma avaliação abrangente das dimensões que este impacto atinge. Neste contexto, no presente trabalho foi realizada a construção de um Índice Global de Sustentabilidade, I_{GS} , com base na agregação de um conjunto de 19 indicadores de natureza econômica, ambiental e social, aplicado a um sistema de tratamento de águas residuais de uma agroindústria brasileira do ramo de abate de suínos. Os indicadores foram quantificados mediante informações primárias recolhidas junto da empresa com base na composição do efluente, na entrada e saída do sistema, e com dados complementares presentes na literatura, sendo que para a construção do índice foi

realizada uma ponderação dos indicadores e das dimensões por meio da opinião de profissionais da área (especialistas) em resposta a um questionário que seguiu o Processo de Hierarquia Analítica (PHA). Além disso, foi realizado um estudo comparativo, com a aplicação do índice global de sustentabilidade, entre o sistema de tratamento instalado na empresa e um processo alternativo que utiliza eletrocoagulação. De modo a normalizar os resultados encontrados foi trabalhado com indicadores, subíndices e índices que variaram numa escala de 0 a 1, onde 1 representaria o melhor desempenho possível. Dessa maneira conforme os indicadores avaliados e as respostas da pesquisa realizada, para o sistema atual foi encontrada uma sustentabilidade econômica (S_{EC}) de 0,839, uma sustentabilidade ambiental (S_{AMB}) de 0,492, uma sustentabilidade social (S_{SOC}) de 0,685 e um índice global de sustentabilidade (I_{GS}) de 0,665. Já para o sistema alternativo os valores obtidos foram 0,161, para S_{EC} , 0,508 para S_{AMB} , 0,315 para S_{SOC} , e 0,335 para o I_{GS} , indicando que o sistema utilizado pela empresa é mais sustentável quando comparado com o modelo de eletrocoagulação aplicado à escala industrial. No geral, o estudo busca ampliar as possibilidades para uma avaliação multidimensional e dar subsídio para tomada de decisões quanto a modificações a serem adotadas, ou não, em sistemas de tratamento de efluentes do setor de atividade estudado ou de outro qualquer.

Introdução

O uso de água tende a ser essencial para a manutenção de processos industriais e, ao ser utilizada, na maioria dos casos, acabam por ser inevitáveis as alterações de suas características físicas, químicas e biológicas. Uma das grandes problemáticas enfrentadas por algumas empresas é o tratamento das águas residuais geradas no processo, que podem causar, direta ou indiretamente, impactos negativos, tanto na saúde humana como no ambiente (Molinos-Senante et al., 2014). Ainda que problemas no tratamento desses efluentes líquidos possam acarretar impactos na dimensão econômica de uma empresa, mediante a implementação e manutenção de algum sistema de tratamento, ou mesmo na esfera social, em função da contaminação de corpos receptores que podem ser fonte de abastecimento de uma comunidade, para este ramo de atividade, o setor ambiental tender a ser o mais prejudicado.

Neste sentido, a ISO 14001, conforme citado por Olsthoorn et al. (2001), definem impacto ambiental como qualquer alteração ambiental, prejudicial ou benéfica, quer vinculada total ou parcialmente aos aspectos de uma organização, isto é, suas atividades, produtos ou serviços. Dessa maneira, avaliar os impactos de uma atividade industrial viabilizam a análise do desempenho de uma determinada empresa. Para dar suporte a essa análise torna-se interessante a utilização de indicadores associados a objetos de estudo previamente determinados, a fim de garantir uma análise

aprofundada das operações unitárias que envolvem um determinado processo e, quando possível, realizar a sua otimização.

Uma definição que pode ser dada aos indicadores é encará-los como reflexos parciais da realidade, ainda que possam ser baseados em modelos incertos e imperfeitos, são capazes de ajudar a reduzir as diferenças entre as mais variadas visões de mundo. Por meio deles é possível medir ou quantificar o grau de cumprimento de requisitos estabelecidos, além disso conseguem abranger os mais variados aspectos, visto que a sua aplicabilidade alcança o desempenho dos cenários econômico, social, desenvolvimento tecnológico e ambiental (Leoneti et al., 2016). Contudo, ainda existem casos de algumas empresas que apenas fazem uso de indicadores financeiros para acompanhar a eficácia de seus negócios. No entanto em função da necessidade de dar visibilidade e transparência aos mais variados nichos (clientes, órgãos reguladores, investidores, comunidade local) tem-se tornado uma tendência nos relatórios corporativos, a utilização de elementos financeiros, ambientais e sociais (Krajnc e Glavič, 2005).

Seguindo esse raciocínio, o uso de indicadores possibilita a reintegração da ideia de sustentabilidade, ao englobar as três dimensões essenciais: a econômica, ambiental e social. Estas dimensões, quando correlacionadas com um sistema de tratamento de águas residuais, vão apresentar diferentes condições conforme o tipo de tecnologias e/ou níveis de tratamento que forem utilizadas no sistema. Todavia, para que seja realizada a avaliação da sustentabilidade de um sistema de tratamento de águas residuais de uma empresa é primordial a seleção de uma metodologia que apresente, como envolvente, o emprego dos indicadores do processo e uma base de dados sólida. Contudo, ainda assim, podem existir casos em que a disponibilidade desses dados não seja algo trivial ou, mesmo que disponíveis, quando avaliados de maneira isolada, não fornecerem uma resposta imediata a respeito de quanto sustentável possa ser o sistema. Tais fatores levantam a possibilidade da utilização de um método que facilite o processo de avaliação e contribua na gestão da sustentabilidade de um sistema de tratamento.

Sendo assim, o presente trabalho tem por objetivo central elaborar um índice de sustentabilidade, com base na agregação de indicadores que envolvam as dimensões econômica, ambiental e social de um sistema de tratamento de águas residuais, tendo como estudo de caso uma agroindústria brasileira do ramo de abate de suínos e com o índice pressupor uma avaliação entre o sistema de tratamento atual utilizado na indústria referida e um sistema alternativo utilizando eletrocoagulação.

Indústrias Geradoras de Águas Residuais

Praticamente todas as indústrias utilizam água no seu processo de fabricação, quer seja como um fluido térmico, como é o caso das indústrias geradoras de energia elétrica a vapor, em torres de refrigeração, ou como matéria-prima base para os seus produtos, como no caso de bebidas, alimentos e fármacos (Cheremisinoff, 2002). Dessa forma, as águas residuais industriais consistem numa variedade de descargas d'água que se diferem de acordo com o ramo de atuação de uma determinada indústria. Para exemplificar isso, quando realizada a caracterização dos efluentes líquidos industriais, de maneira geral, em empreendimentos voltados para o setor alimentício é possível notar uma maior presença de gordura e matéria orgânica, em contrapartida, em indústrias de extração de petróleo já tendem a apresentar mais solventes contidos no efluente, o que difere das indústrias têxteis que apresentam, na sua constituição, maior carga orgânica e sólidos suspensos totais (Sonawane et al., 2018).

As águas residuárias podem apresentar características específicas no que tange às suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Entre os principais parâmetros para avaliação da qualidade de um efluente, de modo a minimizar os impactos ao reinseri-lo a um corpo hídrico, podem ser mencionados a temperatura, a cor, o odor, a turbidez, a carga orgânica, teores de nitrogênio, fósforo entre outros (Sperling, 2007). Tal qual as propriedades dos efluentes, os principais processos utilizados em seus tratamentos são de natureza física, que por ação de forças físicas auxiliam na remoção de contaminantes (e.g. gradeamento, filtração, desarenação, flotação e outros), de natureza química, que utilizam adição de produtos químicos de modo a remover ou converter parcialmente alguns contaminantes presentes no efluente (e.g. coagulação, floculação, adsorção, precipitação química e outros), e de natureza biológica, os que incorporam microrganismos e/ou organismos na remoção ou conversão de contaminantes (tende a ser aplicada mediante uma elevada carga orgânica e quando se pretende remover compostos nitrogenados) (Metcalf e Eddy, 2014).

Estes processos físicos, químicos e biológicos são geralmente agrupados em quatro níveis de tratamento – preliminar, primário, secundário e terciário. Assim, é comum que indústrias apresentem um sistema particular para o tratamento do efluente que geram, onde as principais diferenças se encontram no emprego, disposição e tecnologias dos níveis de tratamento utilizados no processo. Um esquema genérico que pode exemplificar os principais níveis de tratamento utilizados em um sistema segue apresentado na Figura

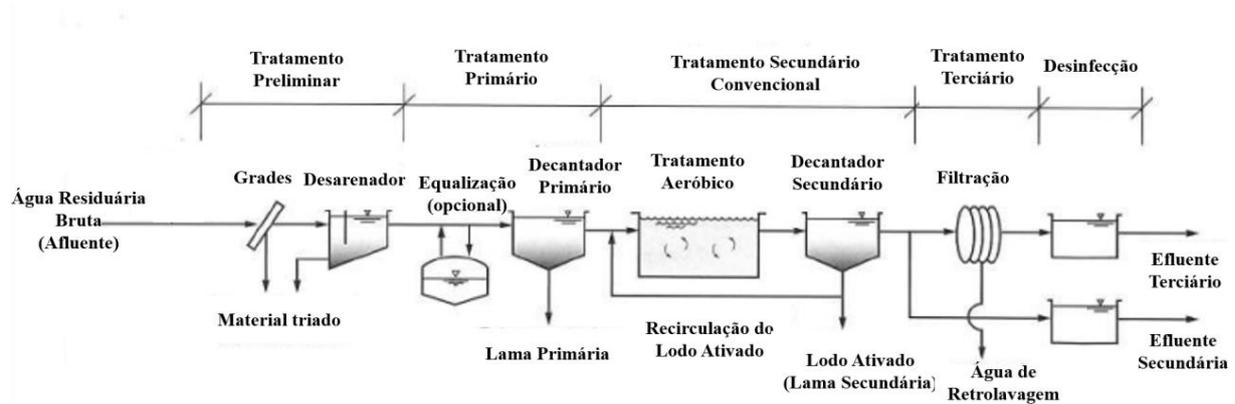


Figura 1. Diagrama linear de uma estação de tratamento de água residuária bruta

Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2014).

Como ilustrado na Figura, no tratamento preliminar ocorrem, predominantemente, operações físicas de remoção de sólidos grosseiros, areias e gorduras, as principais operações nesse nível são o gradeamento (simples ou mecanizadas, tem por finalidade proteger dispositivos de obstrução, como bombas, registradores, tubulações, entre outros e remover parcialmente a carga poluidora), peneiramento (estático ou rotativo, o objetivo principal é a remoção de sólidos grosseiros com granulometria superior a 0,25 mm), desarenação (visa facilitar o transporte líquido do efluente ao reduzir a possibilidade de obstrução de tubulações, evitar abrasão dos equipamentos) e a retenção e/ou remoção de óleos e gorduras (pode ocorrer por diferença de gravidade e/ou flotação).

No tratamento primário ocorrem operações físicas (que visam a remoção de sólidos suspensos e parte da matéria orgânica), processos químicos e/ou físico-químicos (que podem remover material coloidal, cor e turbidez, odor, ácidos, álcalis, metais pesados e óleos). É válido ressaltar que com a equalização pode-se controlar as variações de vazão e a concentração dos contaminantes do afluente para se trabalhar com as condições desejadas nas etapas. A flotação é utilizada na remoção de sólidos em suspensão e de óleos e gorduras de águas residuais e na separação e concentração de lamas, onde partículas sólidas ou líquidas se unem a bolhas de gás para formar conjuntos menos densos que o líquido e que constituem a fase dispersa (Eckenfelder, 2000).

A coagulação é responsável pela desestabilização das partículas coloidais ($0,001 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$), para serem agrupadas (floculadas) e retiradas por sedimentação. Geralmente, são utilizados coagulantes químicos, sais de ferro ou alumínio capazes de produzir hidróxidos gelatinosos insolúveis e englobar as impurezas; alcalinizantes, capazes de conferir a alcalinidade necessária à coagulação; e coadjuvantes capazes de formar partículas mais densas e tornar os flocos mais lastrados. Associado ao processo anterior tem-se posteriormente a floculação que objetiva fazer com

que os coágulos formem partículas maiores denominados flocos, pode ocorrer por via mecânica ou hidráulica. Quanto ao processo de sedimentação, a concentração volumétrica das partículas nas lamas sedimentadas tende a ser superior 40%, enquanto no sobrenadante essa concentração, normalmente, é muito menor.

O nível de tratamento secundário visa a remoção da matéria orgânica do efluente, principalmente a matéria carbonácea, a oxidação de nitrogênio amoniacal através da nitrificação, de nitrogênio inorgânico (nitritos e nitratos) por meio da desnitrificação, a remoção de fósforo e a estabilização de lamas orgânicas em algumas configurações, o que tende a ocorrer por via biológica. Nesse nível tanques ou lagoas anaeróbias, aeradas ou facultativas são, usualmente, utilizadas.

As técnicas utilizadas no nível terciário de tratamento costumam ser opcionais, pois buscam realizar um tipo de “polimento” no efluente. Contudo, não são amplamente utilizadas, principalmente, por serem onerosas como é o caso do uso de membranas na ultra ou nanofiltração, a osmose reversa, adsorção por carvão ativado, troca iônica, oxidação química entre outras. Dessa maneira, é possível entender que existem muitas formas de tratamento complementar, bem como variadas tecnologias alternativas utilizadas para tratamento de águas residuais nos mais diversos níveis (Cheremisinoff, 2002).

Tecnologia Eletroquímica

Esse tipo de tecnologia vem sendo investigada há mais de um século e pode ser fragmentada em: deposição eletroquímica, que visa recuperar metais, ou remover metais pesados; eletroflotação, amplamente usada nas indústrias de mineração vem ganhando espaço no tratamento de águas residuais onde a utilização de minúsculas bolhas de tamanho uniforme geradas eletricamente, tem apresentado desempenho melhor que a flotação por ar dissolvido e sedimentação; ou ainda, a eletrocoagulação, tecnologia que vem se mostrando eficiente na remoção de sólidos suspensos, óleos e gorduras e alguns poluentes orgânicos e inorgânicos (Chen, 2004).

A eletrocoagulação é um processo de geração de hidróxidos por meio de passagem de corrente elétrica através de elétrodos de alumínio ou ferro, para remover impurezas em algum efluente (Mores et al., 2016), sendo que na técnica eletrolítica ocorre a dissolução de um metal no ânodo com formação simultânea de íons hidróxido e hidrogênio gasoso no cátodo, uma turbulência suave é gerada no sistema e estas bolhas ligam-se com poluentes diminuindo o seu peso específico relativo que, conseqüentemente, melhoram o processo de floculação e a separação dos contaminantes floculados por flutuação. Além disso, o hidrogênio pode ser recolhido e usado como fonte de energia ou como reagente para outras aplicações na indústria (Cañizares et al., 2007; Phalakornkule et al.,

2010). A respeito de suas vantagens, a técnica tende a ser mais benéfica do que a coagulação química ao requerer uma quantidade menor de produtos químicos, a salinidade da água residual não aumenta e o custo do tratamento tende a ser reduzido (Valero et al., 2011), além de apresentar uma eficiência de remoção considerável da carga orgânica e dos sólidos suspensos totais (SST) (Al-Shannag et al., 2012).

Impactos Ambientais dos Sistemas de Tratamento

Os métodos de tratamento de águas residuais foram desenvolvidos inicialmente em resultado das preocupações com a saúde pública e das condições adversas causadas ao ambiente natural. Nesse sentido, ainda hoje, um dos maiores desafios é reduzir as condições adversas para essas duas grandes áreas através de uma melhor gestão das águas residuais (Metcalf e Eddy, 2014).

Conforme já mencionado, a composição das águas residuais varia em função da sua origem. No entanto, na concepção de muitos empreendimentos, determinar os variados compostos presentes na água, mesmo que existam exigências legais de alguns parâmetros, acaba não sendo vantajoso, entre os motivos a dificuldade na realização de testes laboratoriais, além dos gastos financeiros envolvidos (Sperling, 2007).

Quando se trata de parâmetros que comprometem a qualidade ambiental, passa a ser de extrema importância a menção ao enquadramento legal. Ao considerar que os maiores impactos que os efluentes podem causar tendem a estar relacionados com as concentrações de alguns parâmetros, seguem apresentados, na Tabela 1, alguns dos limiares legais, aplicados a frigoríficos, para a descarga de águas residuais em corpos receptores, tendo por base as normativas brasileiras mais restritivas.

Tabela 1: Padrões de lançamento de alguns parâmetros para frigoríficos no Brasil
Fonte: Adaptados de: CONAMA 357/2005; Anexo 7 CEMA 070/2009; Resolução CONAMA 430/2011.

Parâmetro	Limiar
DBO	60 mg.L ⁻¹
DQO	200 mg.L ⁻¹
Óleos e Gorduras	50 mg.L ⁻¹
pH	5 a 9
Temperatura	Inferior a 40 °C
N. Amoniacal total	20 mg.L ⁻¹
Materiais. Sedimentáveis	Até 1 mL.L ⁻¹ .h ⁻¹
Cor	Até 75 mg Pt.L ⁻¹
Turbidez	Até 100 NUT

Indicadores de Sustentabilidade

Conforme menciona o relatório de Brundtland, dois termos carecem de estar em constante reconciliação: desenvolvimento e ambiente. O desenvolvimento pode ser entendido como uma tarefa multidimensional, que tem por objetivo geral alcançar uma maior qualidade de vida. Para alcançar tamanha qualidade é necessário um desenvolvimento nas esferas econômica, ambiental e social, pois estas são componentes interdependentes que em conjunto reforçam o desenvolvimento sustentável (Kuhlman e Farrington, 2010). Contudo na busca por alcançar um desenvolvimento sustentável, é imprescindível a utilização de indicadores.

O termo indicador tem origem do latim *indicare*, que transmite a ideia de indicar, revelar, apontar ou assimilar. No contexto trabalhado, pode ser entendido como uma medida da eficiência e da eficácia de um processo ou de uma organização. De maneira geral, a eficiência mede até que ponto os recursos disponíveis são utilizados de forma otimizada para a produção de um serviço. A eficácia pode ser vista como o quanto uma intervenção, procedimento ou serviço, em condições ideais, pode produzir um resultado benéfico (Heller e Nascimento, 2005). Assim, Indicadores podem se apresentar com simples, considerados como base para avaliação de um determinado objetivo, ou compostos, vistos como agregados de todas as dimensões, objetivos, indicadores simples e variáveis usadas (Munda, 2005). Segundo Singh et al. (2008) indicadores, quer sejam simples ou compostos, apresentam cada vez mais expressividade na formulação de políticas e na comunicação de informações relativas ao desempenho em áreas como ambiente, economia, sociedade, ou desenvolvimento tecnológico.

Para a utilização de um indicador como base de dados para uma avaliação é interessante que este apresente características como: ser claro, compreensível, relevante, viável, suficiente, fidedigno, temporal, apropriado à escala, equilibrar unidades físicas e monetária, além de ser preventivo, proativo e progressivo. Em todo caso, pode-se dizer que a principal característica dos indicadores é a capacidade de resumir, focalizar e condensar informações do ambiente dinâmico para uma quantidade gerenciável de informações significativas. Eles permitem visualizar fenômenos e destacar tendências. Além disso, os indicadores simplificam, quantificam, analisam e comunicam informações complexas (Meadows, 1998; Malheiros et al., 2006; Molinari, 2006; Warhurst, 2002).

É interessante salientar que um indicador é diferente de uma métrica, isto é, uma unidade de medida que expressa um valor que tem algum significado próprio, um indicador tende a relacionar pelo menos duas dessas métricas, usualmente por meio da razão entre elas. Os indicadores compostos dependem de métodos de agregação das dimensões, métodos de normalização e um esquema específico de ponderação, são considerados inovadores para avaliação do desenvolvimento

sustentável, ainda que agregá-los seja um método comum na construção de um índice único que permite a avaliação de uma infinidade de aspectos. Dessa forma, um conjunto de indicadores podem ser transformados em um índice único a ser elaborado dentro de um contexto coerente para garantir que os parâmetros específicos do processo apresentem variação temporal. Formular essa estrutura permite evitar posteriores problemas como a falta de informação para um determinado indicador (Latif et al., 2017; Singh et al., 2007).

Segundo Frank et al. (2016) associado à criação de um índice deve existir um método bem definido capaz de prover informação útil concernente à sustentabilidade de uma empresa. O autor mencionado, coloca 5 passos básicos para a construção de um índice, em que o primeiro (passo 1) seria a selecionar o âmbito de trabalho (escopo). O segundo (passo 2) é a seleção minuciosa dos indicadores a ser trabalhados. Na sequência, é necessário escolher o método de agregação para compilar esses indicadores num índice único, onde é mencionado, como mais usual, a normalização (passo 3) dos indicadores, seguida da ponderação (passo 4) dos mesmos. O quinto e último (passo 5) envolve teste de sensibilidade do índice gerado, onde acaba por ser constatado se o índice apresenta robustez para ser aplicado.

Alguns métodos podem ser incorporados a esses passos como é o caso da Análise de Decisão Multicritério, onde os dados são geralmente inseridos em matrizes e podem envolver intensidade de preferência, quando houver critérios qualitativos, pesos associados a critérios individuais, e a relação entre possíveis alternativas (Munda, 2005). Outro método é o Processo de Hierarquia Analítica, normalmente utilizado para auxiliar na ponderação dos indicadores e baseado nos princípios de construção hierárquica, definição de prioridades e consistência lógica (Macharis et al., 2004).

Material e Métodos

Parte dos dados utilizados para a construção do índice foram fornecidos por uma cooperativa agroindustrial brasileira do ramo do abate e industrialização de suínos, situada no oeste do Estado do Paraná e são relativos aos anos de 2015 a 2017. No período mencionado possuía uma instalação com capacidade de abate de 6.500 suínos por dia, a unidade apresenta 85.000 m² de área construída com um alcance de produção diário de 1.000 toneladas em alimentos, diversificados em mais de 300 produtos e mais de 4.000 funcionários. Na Figura , segue apresentado o sistema de tratamento de efluentes da cooperativa.

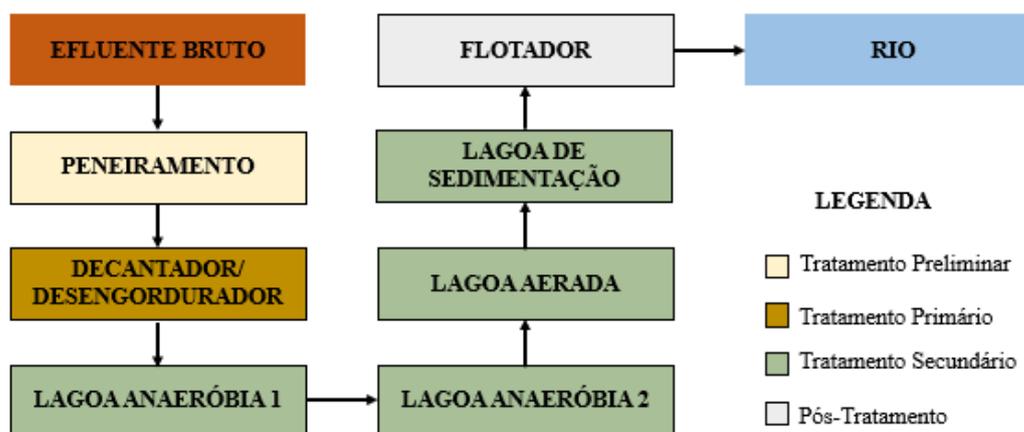


Figura 2. Sistema de Tratamento de Efluentes da Agroindústria.

Os dados relativos ao sistema alternativo basearam-se nos estudos realizados por Orssatto et al. (2018), onde foram avaliadas a remoção da DQO, turbidez, cor, e o nitrogênio total Kjeldahl (TKN) dos efluentes da mesma agroindústria já mencionada no presente trabalho, por meio de uma combinação entre eletrocoagulação (com elétrodos de alumínio) e coagulante orgânico a base de tanino. O sistema foi testado com alimentação descontínua (reator batelada) com uso de um béquer de vidro de 1 L e um agitador magnético, sendo que os elétrodos foram diretamente conectados a uma fonte de corrente contínua. O sistema operou nas seguintes condições ótimas: tempo de retenção hidráulica (TRH) de 10 min para concentração de 0,774 mL de coagulante por L de efluente, corrente elétrica de 0,68 A e densidade de corrente de 13,6 mA. cm⁻².

De posse desses dados, foi definido que seria desenvolvido um índice de sustentabilidade ambiental para ser aplicado na avaliação de sistemas de tratamento de águas residuais, os métodos para a construção desse índice foram similares ao proposto por Molinos-Senante et al. (2014).

Foi atribuído aos indicadores selecionados uma direção positiva ou negativa que variava em função da forma como esse indicador impactaria em sua respectiva dimensão. Como não há fórmula para estimar os indicadores qualitativos, foram quantificados com o auxílio de uma escala de 9 pontos, de modo a haver correspondência entre a escala qualitativa e a numérica. A quantificação foi realizada por meio dos resultados da aplicação de um questionário a especialistas (valores médios da pesquisa). Em termos de sustentabilidade, um valor alto pode ser interpretado de duas maneiras: para um indicador positivo indica uma melhoria de sustentabilidade; para um indicador negativo se mostra prejudicial a sustentabilidade, estas considerações têm grande relevância para realizar a normalização.

Quadro 1: Conjunto de indicadores para avaliar a sustentabilidade de sistema de tratamento de efluentes

Dimensão	Indicadores	Direção	Fonte (*)	Fórmula
Econômica	Custo de investimento	Negativa	IND e LIT	$C_i = \frac{\text{custo operacional}}{\text{valor do investimento}}$
	Custo de operação/água	Negativa	IND e LIT	$C_o = \frac{\text{custo operacional}}{\text{m}^3 \text{ de H}_2\text{O tratada}}$
	Custo de energia	Negativa	IND e LIT	$C_e = \frac{\text{custo energético}}{\text{custo operacional}}$
	Custo de coagulante	Negativa	IND e LIT	$C_c = \frac{\text{custo de insumos}}{\text{custo operacional}}$
	Custo de limpeza	Negativa	IND e LIT	$C_l = \frac{\text{custo de limpeza}}{\text{custo operacional}}$
Ambiental	Eficiência de remoção de M. O.	Positiva	IND e LIT	$ER_{DQO} = \frac{[DQO]_e - [DQO]_s}{[DQO]_e}$
	Eficiência de remoção de turbidez	Positiva	IND e LIT	$ER_{Turbidez} = \frac{NUT_e - NUT_s}{NUT_e}$
	Eficiência de remoção de cor	Positiva	IND e LIT	$ER_{Cor} = \frac{Pt/C_{o_e} - Pt/C_{o_s}}{Pt/C_{o_e}}$
	Eficiência de remoção de nitrogênio	Positiva	IND e LIT	$ER_N = \frac{[N]_e - [N]_s}{[N]_e}$
	Eficiência de remoção de SST	Positiva	IND e LIT	$ER_{SST} = \frac{[SST]_e - [SST]_s}{[SST]_e}$
	Eficiência de remoção de óleos e graxas	Positiva	IND e LIT	$ER_{O.G.} = \frac{[O.G.]_e - [O.G.]_s}{[O.G.]_e}$
	Consumo de energia/água	Negativa	IND e LIT	$C_{o_e} = \frac{kWh}{\text{m}^3 \text{ de H}_2\text{O tratada}}$
	Área requerida/água	Negativa	IND e LIT	$A_{req} = \frac{\text{kg de lodo}}{\text{m}^3 \text{ de H}_2\text{O tratada}}$
	Lodo gerado/água	Negativa	IND e LIT	$L_g = \frac{\text{kg de lodo}}{\text{m}^3 \text{ de H}_2\text{O tratada}}$
	Potencial de reúso de água	Positiva	ESP	Qualitativo
Social	Odor	Negativa	ESP	Qualitativo
	Ruído	Negativa	ESP	Qualitativo
	Impacto visual	Negativa	ESP	Qualitativo
	Aceitação pública	Positiva	ESP	Qualitativo

(*) IND: Bases de dados da empresa; LIT: Base de dados da literatura; ESP: Especialistas.

Fonte: Adaptado de Molinos-Senante et al. (2014).

Antes de normalizar os dados é interessante a organização dos valores médios dos indicadores de maneira matricial para cada dimensão (econômica, ambiental e social), cada matriz composta por duas linhas (i), representando os dois sistemas de tratamento apresentados, e com n-colunas (j), representando os valores referentes aos indicadores. Dispostos os valores nas três matrizes geradas, uma maneira simples e intuitiva de normalizá-las é, por estar sendo trabalhado com 2 sistemas de tratamento, realizar sua conversão a termos binários, onde o termo 1 assumiria o valor dos indicadores correspondente ao sistema mais benéfico, ou menos prejudicial, a depender da direção

do indicador, e o termo 0 pode ser permutado diretamente pelos demais valores. Caso fosse realizada comparação com mais sistemas poderia ser feita interpolação linear para encontrar os valores intermediários ao melhor e ao pior sistema relativo a cada indicador.

Para estabelecer os pesos das dimensões e indicadores, foi utilizado o Processo de Hierarquia Analítica (PHA). O método faz uso da escala Saaty, que compara as dimensões e os indicadores em pares para avaliar a sua importância relativa. A atribuição desses pesos, também, foi obtida com a aplicação do questionário, construído por meio do serviço *Google Forms* da plataforma *Google*. Ao todo 20 questionários foram respondidos, no entanto, apenas 10 atenderam aos requisitos propostos pela metodologia. Inicialmente, cada especialista assumiu um valor, dentro do intervalo proposto por Saaty, para determinar quantas vezes uma dimensão é mais relevante que a outra. Feito isso, esses valores foram devidamente inseridos em matrizes a fim de comparar os indicadores de maneira pareada. Para melhor percepção de como foi aplicado o método segue o exemplo conforme uma das respostas do questionário, Tabela .

Tabela 2: Organização matricial dos dados.

Dimensões	Econômica	Ambiental	Social	Autovetor (V)	Normalização de V	Autovalor (λ -max)
Econômica	1	1/5	1/5	0,34	0,09	3,000
Ambiental	5	1	1	1,71	0,455	
Social	5	1	1	1,71	0,455	
Σ	11	2,2	2,2	3,76	1	

A leitura dos valores das dimensões da Tabela deve ser feita de linha para coluna. Realizada essa disposição de valores foi possível calcular os autovetores. Para esse cálculo foi realizada a média geométrica de cada linha da matriz, no entanto, esses valores carecem de uma normalização. Para isso, foi realizada a razão entre os autovetores e o somatório dos mesmos. A soma dos autovetores normalizados retornou um valor igual a um, o que facilita o entendimento de que são por meio desses valores que se consegue atingir o valor percentual a ser aplicado às dimensões, por meio das médias percentuais dos questionários validados. Nesse processo é de suma importância a verificação de um índice de coerência (I_C), Equação (1), para que seja possível verificar a razão de coerência (R_C), Equação (2), em cada um dos questionários respondidos.

$$I_C = \frac{(\lambda_{max} - n)}{n - 1} \quad (1)$$

Onde: λ_{max} representa o auto valor máximo, e n o número de fatores da matriz de julgamento.

$$R_C = \frac{I_C}{I_A} \quad (2)$$

Onde: I_A é o índice aleatório de um método recíproco gerado aleatoriamente da matriz da escala de 9 pontos, com recíprocos forçados.

Nem todos os questionários puderam ser considerados para esta avaliação em função de certa inconformidade identificada de acordo com a metodologia proposta por Saaty. Para avaliação da conformidade dos questionários foi utilizada a Equação (1), que carece do uso dos autovalores (calculados a partir da multiplicação matricial entre a linha do somatório das dimensões e a coluna dos autovetores normalizados), e a Equação (2) que segundo Saaty (1980), conforme citado por Bottero et al. (2011) uma $R_C \leq 0,1$ é considerada coerente. A verificação do I_A apresenta-se na Tabela

Tabela 3. Índice aleatório (IA).

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I_R	0	0	0,52	0,89	1,11	1,25	1,35	1,4	1,45	1,49

Fonte: Adaptado Saaty e Vargas (2012).

Realizada a verificação de coerência para as dimensões e indicadores de cada questionário, a ponderação foi obtida através da média das respostas obtidas nos questionários que atenderam aos parâmetros estabelecidos. Assim, tornou-se possível calcular a sustentabilidade em cada âmbito estudado, econômico (S_{ECO}), ambiental (S_{AMB}) e social (S_{SOC}). Uma representação matemática genérica para cada dimensão segue expressa na Equação (3).

$$S_X = \sum_{x=1}^{x_n} P_x \cdot N_x \quad (3)$$

Onde: S_X corresponde a sustentabilidade em uma das três dimensões, x ao número de indicadores de S_X , P_x aos pesos dos indicadores de S_X , e N_x ao valor normalizado de cada indicador de S_X .

A partir dos pesos obtidos com o uso do modelo de PHA, das dimensões, foi possível calcular um índice global de sustentabilidade (I_{GS}), Equação (8), e realizar uma comparação entre o sistema

de tratamento de efluentes adotado pela empresa e o alternativo, por intermédio dos valores numéricos obtidos com os índices que variaram dentro de um intervalo de 0 a 1.

$$I_{GS} = P_{e(PHA)} \cdot S_{ECO} + P_{a(PHA)} \cdot S_{AMB} + P_{s(PHA)} \cdot S_{SOC} \quad (3)$$

Feito isto, ainda foram considerados sete cenários diferentes, com o intuito de avaliar a sensibilidade do método. Os cenários representam valores de ponderação para dimensões trabalhadas que foram distribuídos aleatoriamente a fim de ver o comportamento dos índices globais dos sistemas de tratamento, nas mais variadas situações. A denominação dada aos cenários foram: A (onde todas as dimensões tiveram os mesmos pesos 33,33%), B, que foi dividida em três situações, B1, B2 e B3 (onde para cada situação, uma dimensão recebe o peso de 50% e as outras duas de 25%), e C, também dividida em três situações, C1, C2 e C3 (em cada situação, uma dimensão recebe o peso de 80% e as outras duas 10%).

Resultados e Discussão

A distribuição dos pesos segue apresentada (Figura) com o intuito de visualizar os pesos obtidos nas dimensões e indicadores de maneira mais intuitiva e discernir quais apresentam maior ou menor relevância mediante as respostas aos questionários coerentes e ao tratamento dos dados.

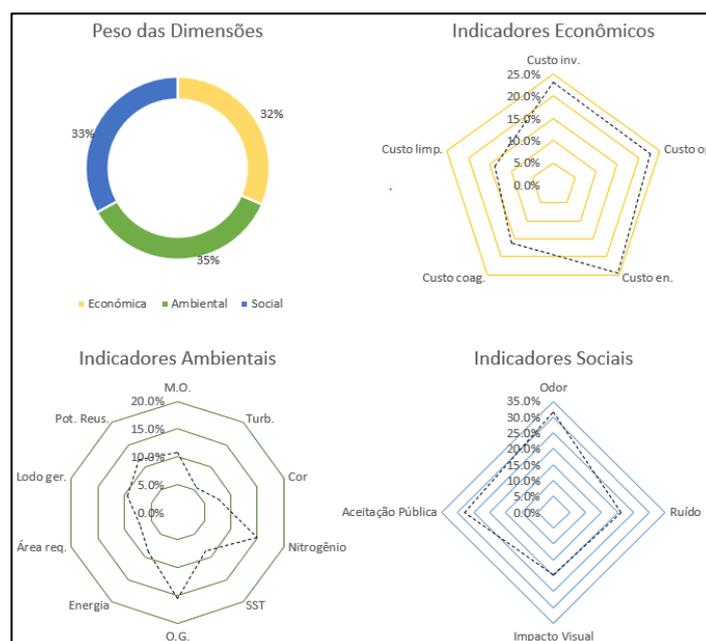


Figura 3. Distribuição dos pesos das dimensões e indicadores.

De maneira geral, pode-se observar que as três dimensões apresentaram pesos bem próximos sendo que a dimensão ambiental (35%) acabou apresentando uma relevância ligeiramente maior quando comparada com as demais, uma possível razão para isso é o fato de os entrevistados estarem envolvidos com a área de estudo. Quanto ao que foi mais relevante aos indicadores: para a dimensão econômica ocorreu uma maior preocupação com custo de energia (24,4%), investimento (23,1%), e operação (22,7%); para a dimensão ambiental a eficiência de remoção de óleos e graxos (15,5%), e de nitrogênio (14,8%) haja visto que se trata de uma empresa de abate de suínos; e para a dimensão social o odor (31,5%) seguido da aceitação pública (28%) foram considerados os mais notáveis.

Com a utilização dos valores normalizados apresentados para cada indicador, bem como os seus respectivos pesos, foi possível calcular índices de sustentabilidade para cada dimensão e, posteriormente, com esse valor e os respectivos pesos de cada dimensão, construir o índice global de sustentabilidade, o que tornou apto a comparação entre os sistemas de tratamento de águas residuais da empresa e o sistema alternativo utilizando eletrocoagulação (Tabela).

Tabela 4: Síntese dos resultados gerais e comparação de sistemas.

Índices	Sistema de Tratamento Agroindústria	Sistema de Tratamento Alternativo
S _{ECO}	0,839	0,161
S _{AMB}	0,492	0,508
S _{SOC}	0,685	0,315
I _{GS}	0,665	0,335

Dessa maneira, com o método, torna-se nítida a superioridade, do ponto de vista sustentável, do sistema de tratamento utilizado pela empresa que apesar de ter apresentado um valor inferior no que se refere a dimensão ambiental, em comparação com o tratamento alternativo, se sobressaiu em relação as dimensões econômica e, sobretudo, social. Contrapondo os valores obtidos no tratamento da empresa com a literatura, segundo Molinos-Senante et al. (2014), pode notar-se que os questionários e especialistas tenham sido diferentes , há concordância na tendência dos resultados (S_{EC}, 0,783; S_{AMB}, 0,395; S_{SOC}, 0,628) , já em relação ao sistema que trabalha com eletrocoagulação, não foram encontrados registros de trabalhos que aplicassem metodologia similar a ponto de confrontar as respostas alcançadas.

Por fim, foi realizada uma análise da sensibilidade do método buscando observar o comportamento dos índices globais dos sistemas de tratamento, submetidos as mais variadas condições de pesos das dimensões (Tabela).

Tabela 5: Verificação da sensibilidade do método nos sistemas.

Cenários	Pesos (%)			I _{GS}
	S _{EC}	S _{AMB}	S _{SOC}	
Agroindústria.	31,53	35,46	33,01	0,665
Alternativo				0,335
A	33,33	33,33	33,33	0,672
				0,328
B1	50,00	25,00	25,00	0,714
				0,286
B2	25,00	50,00	25,00	0,627
				0,373
B3	25,00	25,00	50,00	0,675
				0,325
C1	80,00	10,00	10,00	0,789
				0,211
C2	10,00	80,00	10,00	0,546
				0,454
C3	10,00	10,00	80,00	0,681
				0,319

Consoante aos valores apresentados em relação ao sistema de tratamento assumido pela empresa e pelo sistema alternativo, foi atingida uma baixa variabilidade dos índices globais, ocorrendo de maneira mais discrepante nos cenários C1, como valor máximo, e C2 como valor mínimo, para o sistema da empresa. O oposto ocorreu com o sistema alternativo, com C2 como valor máximo, e C1 como mínimo.

Independente disso é notório que em nenhum dos cenários ocorreu uma situação em que o I_{GS} do sistema alternativo fosse superior ao convencional. Ao realizar o tratamento dos dados uma situação em que ambos os I_{GS} apresentariam valores equivalentes (ambos com I_{GS}=0,5) seria na proporção percentual de (1,5:97:1,5), ou seja, ambos os tratamentos só assumiriam semelhança caso o peso de S_{AMB} fosse de 97%. Tais fatores reforçam a sustentabilidade do sistema atual em face à implementação do sistema alternativo.

Considerações Finais

Na avaliação realizada, ainda que exista subjetividade por parte da avaliação dos participantes da pesquisa, o sistema alternativo de tratamento de águas residuais (mesmo composto por dados que talvez não se apliquem com mesma similaridade em escala real) não apresentou um índice global de sustentabilidade com valor numérico superior ao sistema adotado pela empresa, assim pode-se dizer que nem sempre um sistema aparentemente mais sustentável para uma única dimensão é efetivamente mais vantajoso, quando comparado a um sistema já implementado em uma indústria.

Possíveis melhorias para trabalho nessa alçada poderiam ser alcançadas com um incremento do número de indicadores nas dimensões econômica e social; o aumento no número de especialistas envolvidos na construção do processo de ponderação e construção de valores qualitativos, visto que esta parte subjetiva do modelo de avaliação poderia modificar substancialmente o resultado final, e ainda deixar claro aos especialistas que existe uma correlação entre todos os valores atribuídos aos pares de critérios avaliados. De maneira geral, acredita-se que o presente estudo pode servir como suporte para a incorporação da sustentabilidade do sistema de tratamento de águas residuais

Agradecimentos

Os Autores gostariam de agradecer a cooperativa agroindustrial, a Universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao Instituto Politécnico de Bragança pelo apoio recebido.

Referências Bibliográficas

- Al-Shannag, M.; Lafi, W.; Bani-Melhem, K.; Gharagheer, F.; Dhaimat, O.; 2012. Reduction of COD and TSS from Paper Industries Wastewater using Electro-Coagulation and Chemical Coagulation. *Separation Science and Technology*, pp. 700–708.
- Bottero, M.; Comino, E.; Riggio, V.; 2011. Application of the Analytic Hierarchy Process and the Analytic Network Process for the assessment of different wastewater treatment systems. *Elsevier*, pp. 1211–1224.
- Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Lobato, J., Rodrigo, M. A.; 2007. Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Colloids. *Separation Science and Technology*, pp. 2157–2175.
- CEMA- Conselho Estadual do Meio Ambiente- Resolução n.º 070, de 19 de outubro de 2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras.
- Chen, G.; 2004. *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. Elsevier, pp. 11–41.
- Cheremisinoff, N. P.; 2002. *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. Pollution Engineering, pp. 1-501.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente-. Resolução nº 357, 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.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente- Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357/2005.

Eckenfelder Jr., W. W.; 2000. *Industrial Water Pollution Control*. McGraw-Hill Companies, pp. 109-124.

Heller, L.; Nascimento, N. O.; 2005. Pesquisa e desenvolvimento na área de saneamento no Brasil: necessidades e tendências. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, pp 24-35.

Krajnc, D.; Glavič, P.; 2005. A model for integrated assessment of sustainable development. Elsevier, pp 189-208.

Kuhlman, T.; Farrington, J.; 2010. What is Sustainability? *Journal Sustainability*, pp. 3436-3448.

Latif, H. H.; Gopalakrishnan, B.; Nimbarte, A.; Currie, K.; 2017. Sustainability index development for manufacturing industry. Elsevier, pp.82-95.

Leoneti, A.; Nirazawa, A.; Oliveira, S.; 2016. Proposta de índice de sustentabilidade como instrumento de autoavaliação para micro e pequenas empresas (MPEs). *REGE - Revista de Gestão*, pp. 349-361.

Macharis, C.; Springael, J.; De Brucker, K.; Verbeke, A.; 2004. PROMETHEE and AHP: The design of operational synergies in multicriteria analysis. Strengthening PROMETHEE with ideas of AHP. Elsevier, pp. 307-317.

Malheiros, T. F.; Philippi Jr, A.; Coutinho, S. M. V.; 2006. Interfaces dos serviços de água e esgoto. *Regulação: indicadores para prestação de serviços de água e esgoto*, p. 91-122

Meadows, D.; 1998. *Indicators and information systems for sustainable development*. The Sustainability Institute, p. 1-76.

Metcalf e Eddy, AECOM; 2014. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. McGraw Hill Education, pp. 16-30.

Molinari, A.; 2006. Panorama mundial. *Regulação: indicadores para prestação de serviços de água e esgoto*, pp. 55-74.

Molinos-Senante, M.; Gómez, T.; Garrido-Baserba, M.; Caballero, R.; Sala-Garrido, R.; 2014. Assessing the sustainability of small wastewater treatment systems: A composite indicator approach. Elsevier, pp. 607-617.

Mores, R.; Treichel, H.; Zakrzewski, C. A.; Kunz, A.; Steffens, J.; Dallago, R. M.; 2016. Remove of phosphorous and turbidity of swine wastewater using electrocoagulation under continuous flow. *Separation and Purification Technology*, p. 112-117.

Munda, G.; 2005. "Measuring Sustainability": A Multi-Criterion Framework. *Environment, Development and Sustainability*, pp. 117-134.

Olsthoorn, X.; Tyteca, D.; Wehrmeyer, W.; Wagner, M.; 2001. Environmental indicators for business: A review of the literature and standardisation methods. Elsevier, pp.453-463.

Orssatto, F.; Tavares, M. H. F.; da Silva F. M.; Eyng, E.; Fleckb, L.; Frare, L. M.; 2018. Optimization of the treatment of wastewater from a slaughterhouse and packing plant by the combination of electrocoagulation and tannin-based coagulant. *Desalination and Water Treatment*, pp. 82-92.

Phalakornkule, C.; Sukkasem, P.; Mutchimsattha, C.; 2010. Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater. Elsevier, pp. 10934–10943.

Saaty, T. L.; Vargas, L. G.; 2012. Models, Methods, Concepts & Applications of the Analytic Hierarchy Process. Springer, pp.1-343.

Singh, R. K.; Murty, H. R.; Gupta, S. K.; Dikshit, A. K.; 2007. Development of composite sustainability performance index for steel industry. Elsevier, 565–588.

Sperling, M. V.; 2007. Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal. IWA Publishing, pp 9-282.

Sonawane, S. H., Setty, Y. P., Narsaiah, T. B., Naik, S.S.; 2018. Innovative technologies for the treatment of industrial wastewater a sustainable approach. Apple Academic Press, pp.24.

Valero, D.; Ortiz, J. M.; García, V.; Expósito, E.; Montiel, V.; Aldaz, A.; 2011. Electrocoagulation of wastewater from almond industry. Chemosphere, pp. 1290–1295.

Warhurst, A.; 2002. Sustainability Indicators and Sustainability Performance Management. Mining Minerals and Sustainable Development, pp. 1-129.

AVALIAÇÃO DAS FOLHAS, VAGENS E SEMENTES DA MORINGA OLEIFERA NA REMOÇÃO DE Ba^{2+} EM ÁGUA

| ID 19365 |

1Vanessa Souza Reis Melo, 2Bruna Vieira Cabral, 3Diego Andrade Lemos, 4Mário Sérgio da Luz

1Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e-mail: vanessa.melo@uftm.edu.br; 2Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e-mail: bruna.cabral@uftm.edu.br; 3Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e-mail: diego.lemos@uftm.edu.br; 4Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e-mail: mario.luz@uftm.edu.br

Palavras-chave: Biossorção; *Moringa oleifera*; Metais tóxicos.

Resumo

A água é componente essencial para a vida de todas as espécies. Para os seres humanos além da necessidade de ingestão diária, ela também é utilizada em diversas atividades, como higiene pessoal, limpeza e processos industriais. Porém, somente a parcela da água não salina e isenta de contaminantes pode ser utilizada nas atividades humanas. Dentre os principais agentes poluidores dos recursos hídricos, o presente trabalho destaca os metais tóxicos. Estes compostos apresentam alta toxicidade mesmo em baixas concentrações, principalmente por sua característica de bioacumulação. Destaca-se ainda não serem facilmente degradados em componentes menos tóxicos e possuem elevado tempo de residência no corpo hídrico, sendo um risco à saúde humana e aos ecossistemas. O bário é um metal alcalino terroso cuja toxicidade é reconhecida há bastante tempo. Ele é encontrado em pequenas concentrações nas águas naturais, principalmente sob a forma de barita ($BaSO_4$). Não sendo encontrado livre na natureza, devido a sua elevada reatividade. As principais ações antrópicas que emitem bário no meio ambiente são: perfuração de poços; produção de pigmentos, fogos de artifício, vidros e defensivos agrícolas; e purificação do minério barita com o subsequente descarte dos efluentes. Nas águas naturais o bário apresenta concentração média de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ devido à baixa solubilidade de seus sais. Os sais de bário mais solúveis são os cloretos, os nitratos e os carbonatos. A intoxicação pelo bário pode causar náuseas, vômitos, diarreias, perda de reflexos e paralisia muscular e pode levar a óbito se não houver tratamento. A biossorção de metais potencialmente tóxicos tem-se mostrado uma alternativa no tratamento de águas contaminadas, por ser uma técnica de baixo custo e rápida. Dentre os biossorbentes, destaca-se os resíduos da *Moringa*

oleifera que possuem grande quantidade de poros e área superficial, indicando boa capacidade de adsorção para o tratamento de águas superficiais e efluentes, sendo uma alternativa aos tratamentos convencionais. O potencial da *Moringa oleifera* tem sido estudado no tratamento de água e efluentes contaminados por meio de processos de coagulação e adsorção. A biomassa da moringa demonstrou capacidade de melhorar os parâmetros de qualidade da água, incluindo pH, turbidez, sólidos totais dissolvidos, fluoreto, dureza e remoção de contaminantes. Sendo assim, este trabalho propôs a avaliação da eficiência da biomassa de *Moringa oleifera* em suas frações folha e vagem e semente, na remoção de bário em água. Foram realizados ensaios de adsorção conforme o planejamento experimental, para avaliação das seguintes variáveis: tipo (folha e vagem e semente), quantidade biomassa (0,32g a 1,68g), diâmetro de partículas da biomassa (partículas menores que 425 µm, partículas entre 425 µm e 600 µm, entre 600 µm e 1180 µm, entre 1180 µm e 1750 µm e maiores que 1750 µm) e diferentes concentrações iniciais de bário (6,40 a 33,45 mg·L⁻¹). As folhas da moringa apresentaram 98,6% de remoção de Ba²⁺, as vagens da moringa 98,2%, e as sementes da moringa apresentaram 99,8% de remoção de Ba²⁺. Como a semente foi a amostra que demonstrou melhor percentual de remoção no planejamento experimental, ela foi analisada de acordo com os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich e de Langmuir em três temperaturas (25°C, 35°C e 45°C). Com base nos coeficientes de correlação (R²), o modelo que mostrou melhor ajuste para os dados experimentais de biossorção do bário pelas sementes foi o de Freundlich, indicando, portanto, um processo de biossorção que pode ocorrer em multicamada. O estudo da cinética de adsorção também foi realizado utilizando a semente de moringa e os dados dos ensaios não se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. O melhor ajuste foi observado aplicando o modelo de pseudo-segunda ordem. Conclui-se que os resultados demonstram que as folhas, vagens e sementes de *Moringa oleifera* são biomassas eficientes na adsorção bário.

Introdução

A ação antrópica produz rejeitos que acabam contaminando a água, sendo esse descarte de forma intencional ou não. A intensificação dessas ações ocorrida após a revolução industrial, tem provocado a contaminação com metais potencialmente tóxicos. Esta contaminação pode prejudicar a qualidade das águas e a saúde humana, além de gerar impactos ambientais. É principalmente através do consumo de águas com metais tóxicos que ocorre a contaminação dos seres humanos e dos animais (AMIN et al., 2013; SILVA et al., 2018.) Essa contaminação pode se dar de forma direta pelo consumo de água e de forma indireta por meio das cadeias alimentares, devido à grande

capacidade de bioacumulação ou magnificação trófica desses elementos. Outro aspecto preocupante é o fato dos metais tóxicos não serem facilmente degradados em componentes menos tóxicos, além disso, possuem um elevado tempo de permanência no corpo d'água. Essas características fazem com que esses compostos permaneçam em ciclos biogeoquímicos no ecossistema aquático por longos períodos (FURTADO, 2018). O bário é um metal alcalino terroso cuja toxicidade é reconhecida há bastante tempo. Ele ocorre em pequenas concentrações nas águas naturais, principalmente sob a forma de barita ($BaSO_4$). Ações antrópicas como a perfuração de poços, produção de pigmentos, fogos de artifício, vidros e defensivos agrícolas e purificação do minério barita podem emitir bário. Nas águas naturais o bário apresenta concentração média de $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ devido à baixa solubilidade de seus sais. Os sais de bário mais solúveis são os cloretos, os nitratos e os carbonatos (FREDDO FILHO, 2018).

A adsorção por biomassas, sendo esse processo chamado de biossorção é um método alternativo de baixo custo para remoção de contaminante, possível de ser aplicada em efluentes líquidos de grande volume.

O estudo da estrutura química dos biossorbentes é de suma importância para a compreensão da biossorção, devido a dependência de alguns parâmetros no seu emprego, tais como pH, o tipo de íon metálico, sua concentração, a temperatura, volume, pressão entre outros fatores (GRAZZIOTTI et al., 2001; LAKSHMARAJ et al., 2009).

Araújo (2018) em seu trabalho demonstrou por meio de microscopia eletrônica de varredura, que a biomassa de *Moringa oleifera* possui enorme quantidade de poros e grande área específica, indicando boa capacidade de adsorção.

A moringa é uma árvore de tamanho médio, originária da Índia, mas difundida em muitos países. Tem sido muito utilizada para fins alimentícios, medicinais, preparação de cosméticos e tratamento de água e efluentes. O potencial da *Moringa oleifera* foi estudado no tratamento de água e efluentes contaminados por meio de processos de coagulação e adsorção, melhorando os parâmetros de qualidade da água, incluindo pH, turbidez, sólidos totais dissolvidos, fluoreto, dureza e contagem de *Escherichia coli* (DALVAND, A., 2016; JAFARI, A., MAHVI, A. H., 2015; PANDEY, P., et al., 2020; SHAMSOLLAHI, H. R., MAHVI, A. H., 2018).

Sendo assim, este trabalho pretende analisar a capacidade adsorptiva das sementes, folhas e vagens da moringa, bem como as variáveis deste processo para que essa biomassa possa ser aplicada com finalidades de biorremediação, tornando-se uma alternativa aos tratamentos convencionais para remoção de bário em água.

Material e Métodos

Neste trabalho foram utilizadas as frações: folhas, vagens e sementes da *Moringa oleifera*. A coleta foi realizada em uma árvore situada em via pública, na cidade de Uberaba/MG. Após a colheita, todas as frações foram separadas manualmente e secas em estufa circulação forçada de ar (Thelga, TE150CD) a 50°C por 48h e armazenadas a vácuo, em local seco, a temperatura ambiente. Segundo Feria Diaz (2018), as sementes da moringa quando armazenadas em ambiente seco e a temperatura ambiente não sofrem alteração na sua eficiência de coagulação em período inferior a quatro anos e meio.

As folhas, vagens e sementes da moringa foram fragmentadas separadamente em moinho de facas (tipo willye – Fortinox FT-50) peneirada e embalada a vácuo para melhor preservação.

Inicialmente foi feita uma análise da influência do pH para se averiguar se deveria ser feita a correção do mesmo nas soluções, uma vez que o pH pode ter grande influência nas taxas de adsorção (COTTET, 2009). Assim, os testes de adsorção foram feitos em diferentes valores de pH 1, 3, 5, 6, 7, 8, 10 e 12, os quais foram utilizadas soluções de HCl e NaOH para correção.

Utilizou-se o medidor de pH Tecnal, TEC-7 para leitura das amostras.

Após os testes iniciais, optou-se por realizar o Delineamento Composto Central (DCC) que foi gerado pelo software Statistica 7.0. O DCC consistiu em 2³ pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando de 17 experimentos. O planejamento escolhido, baseado nos testes preliminares, tem o propósito de verificar a influência das variáveis independentes na capacidade adsorptiva da biomassa e na remoção de íons metálicos tóxicos da solução estudada. As variáveis independentes do sistema foram: X1 – Diâmetro da partícula; X2 – Quantidade de biomassa; X3 – Concentração de metal tóxico.

Para o preparo das soluções de Ba²⁺ nas concentrações de 6,47 mg·L⁻¹ a 33,53 mg·L⁻¹, foi utilizado o sal BaCl₂·2H₂O (MERCK, 99,98%).

Para comparar a influência dos fatores variáveis e determinar qual a melhor condição experimental em termos de adsorção, foi realizada análise dos percentuais de eficiência remoção dos metais e das capacidades de adsorção. Também foram analisados os gráficos de curvas de contorno gerados pelo software Statistica 7.0

Ensaio de bioadsorção

Após a moagem, as frações foram separadas em granulometrias uniformes através do peneiramento sucessivo em peneiras de malha conhecida, obtendo-se os seguintes agrupamentos (por variação de granulometria): partículas menores que 425µm, partículas entre 425µm e 600µm,

entre 600 μm e 1180 μm , entre 1180 μm e 1750 μm e maiores que 1750 μm . Uma pequena diferença entre os diâmetros propostos no DCC e os utilizados na execução da metodologia se deve à disponibilidade de aparato técnico. Foram propostas essas faixas de granulometria, pois são semelhantes aos diâmetros que apresentaram melhores respostas em testes de coagulação realizados por Landázuri et al. (2018). Entretanto, nesse trabalho, foi realizado o teste de adsorção, utilizando granulometrias semelhantes, a fim de se comparar os resultados alcançados por diferentes processos de tratamento.

Após preparadas as soluções contendo bário, foram adicionadas a essas soluções, quantidades de biomassa entre 0,32g e 1,68g das frações da moringa separadamente (folhas, vagens e sementes), e também em cada granulometria, conforme planejamento experimental.

Cada amostra contendo a solução de metal e a fração de moringa foi estudada em diferentes condições de tamanho de partículas, quantidade de biomassa e concentração inicial de metal. As suspensões formadas foram agitadas em agitador magnético (Fisatom 752A) por 30 minutos, a aproximadamente 200rpm e, posteriormente filtradas em filtro de papel qualitativo. Após a filtração, as soluções resultantes foram submetidas a um processo de digestão ácida a 150°C (Bloco Digestor Tecnal Te-008/50-04) por 30 minutos. Em seguida procedeu-se a análise de espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES 4200 – Agilent). As análises foram realizadas em triplicata para determinar as concentrações remanescentes do metal analisado.

Isotermas de adsorção

De forma a obter uma melhor avaliação teórica do processo foram utilizados os modelos de Isotermas de Langmuir e de Freundlich para análise de dados de adsorção deste trabalho.

A amostra que teve melhor resultado de adsorção nos testes do DCC (semente) foi submetida ao processo de adsorção a temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, e nas concentrações iniciais contendo 5, 10, 20, 30 e 50mg·L⁻¹ de bário, utilizando banho termostático (TE-2005, Tecnal) para manutenção da temperatura constante durante o processo adsorptivo. Foram mantidas velocidades de agitação (200 rpm), tempo de contato (30min), pH natural próximo a 6, quantidade de biomassa (0,5g).

Estudos cinéticos

Os experimentos de cinética foram realizados a uma temperatura constante (25°C), utilizando 2g de biomassa, 200mL de solução de metal de 10mg·L⁻¹ em pH natural, próximo a 6. Os tempos de contato das amostras foram entre 6 e 150 minutos, sendo a cada seis minutos na primeira hora e durante a segunda e a terceira hora, a cada 15 minutos. A fração semente, que apresentou melhor

resultado de adsorção nos testes do DCC, foi utilizada nos experimentos de cinética. A modelagem cinética foi avaliada em relação ao melhor ajuste pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Resultados e Discussão

O pH inicial (sem correção) da solução de bário foi de 6,57. Os melhores resultados de remoção ficaram entre os valores de pH 6 e 8, fazendo com que não fosse necessário fazer o ajuste de pH das soluções para os testes de adsorção.

Ensaio de biossorção

Os resultados dos ensaios de biossorção do bário estão apresentados a seguir, seguindo a sequência das frações: folha, vagem e semente. E ao final são discutidos os resultados das isotermas de adsorção e cinética do processo.

Folha

A tabela 1 apresenta os resultados de eficiência de remoção e capacidade de adsorção dos experimentos propostos no DCC utilizando as folhas de *Moringa oleifera* e soluções de bário. Observa-se nesta tabela que a maior eficiência de remoção foi obtida no experimento 14, com 98,6% de remoção de bário e capacidade de adsorção de 1,6488 mg·g⁻¹. Já a maior capacidade de adsorção foi encontrada no experimento 2 com valor de 2,9075 mg·g⁻¹, e que também apresentou uma alta eficiência de remoção (97,9%). Ambos experimentos em maiores concentrações de metal, 33,45 mg·L⁻¹ e 29,70 mg·L⁻¹, respectivamente. Já a menor eficiência de remoção foi observada no experimento 5, com 55,8% de remoção de bário e capacidade de adsorção de 0,5525mg·g⁻¹. A menor capacidade de adsorção foi dada no experimento 7, com 0,2392 mg·g⁻¹ e que apresentou a segunda menor eficiência de remoção, 72,5%. Ambos experimentos foram realizados com concentração inicial de bário a 9,970 mg·L⁻¹.

Na figura 1, o gráfico curva de contorno para a resposta eficiência de remoção de bário pelas folhas de *Moringa oleifera* demonstra que em maiores concentrações de bário, as folhas da moringa apresentam melhor remoção do metal. E em relação à quantidade de biomassa, os pontos centrais (próximo a 1g), apresentam maiores percentuais de remoção do contaminante. Na figura 2 pode-se observar que quanto menor a concentração inicial de bário e maior o diâmetro de partículas, menor foi a remoção do metal. Nas maiores concentrações iniciais, mesmo em diâmetros maiores, a remoção de bário foi alta.

Tabela 1: Resultados de eficiência de remoção e capacidade de adsorção dos experimentos propostos no DCC, utilizando as folhas de *Moringa oleifera* e soluções de bário.

Exp.	d	Biomassa	C ₀	C _F	Efic. Remoção	q _e
1	425 a 600	0,5	9,90	2,50 ± 0,07	74,7%	0,7400
2	425 a 600	0,5	29,70	0,63 ± 0,03	97,9%	2,9075
3	425 a 600	1,5	9,90	1,63 ± 0,25	83,6%	0,2758
4	425 a 600	1,5	29,70	0,60 ± 0,14	98,0%	0,9700
5	1180 a 1700	0,5	9,90	4,38 ± 0,11	55,8%	0,5525
6	1180 a 1700	0,5	29,70	1,93 ± 0,46	93,5%	2,7775
7	1180 a 1700	1,5	9,90	2,73 ± 0,25	72,5%	0,2392
8	1180 a 1700	1,5	29,70	0,95 ± 0,00	96,8%	0,9583
9	<425	1,0	19,80	0,75 ± 0,64	96,2%	0,9525
10	>1700	1,0	19,80	0,50 ± 0,07	97,5%	0,9650
11	600 a 1180	0,32	19,80	2,70 ± 0,21	86,4%	2,6719
12	600 a 1180	1,68	19,80	1,03 ± 0,18	94,8%	0,5588
13	600 a 1180	1,0	6,40	1,15 ± 0,00	82,0%	0,2625
14	600 a 1180	1,0	33,45	0,48 ± 0,11	98,6%	1,6488
15	600 a 1180	1,0	19,80	1,45 ± 0,21	92,7%	0,9175
16	600 a 1180	1,0	19,80	1,15 ± 0,14	94,2%	0,9325
17	600 a 1180	1,0	19,80	1,45 ± 0,00	92,7%	0,9175

Nota: Exp.: Experimento. d: Diâmetro de Partícula (µm). B: Biomassa (g). C₀: Concentração inicial de bário (mg·L⁻¹). C_F: Concentração final média de bário (mg·L⁻¹). Efic. Remoção: Eficiência de remoção (%). q_e: Capacidade de adsorção (mg·g⁻¹).

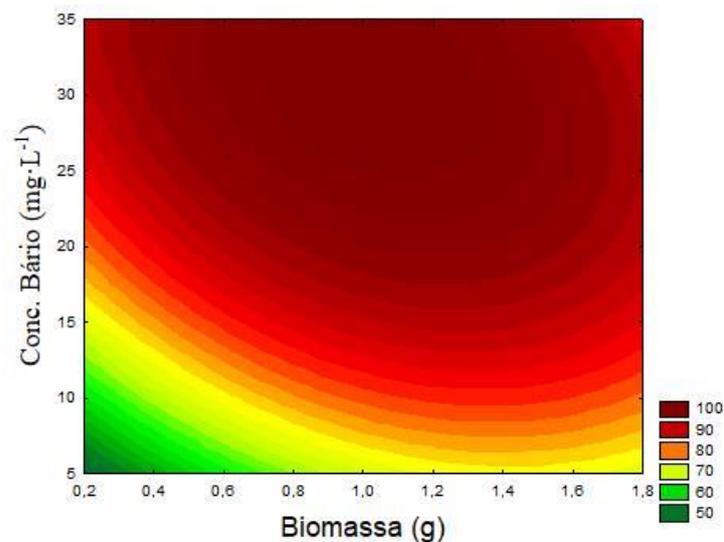


Figura 1: Curva de contorno para a resposta eficiência de remoção de bário pelas folhas de *Moringa oleifera* em função concentração de bário e da quantidade de biomassa.

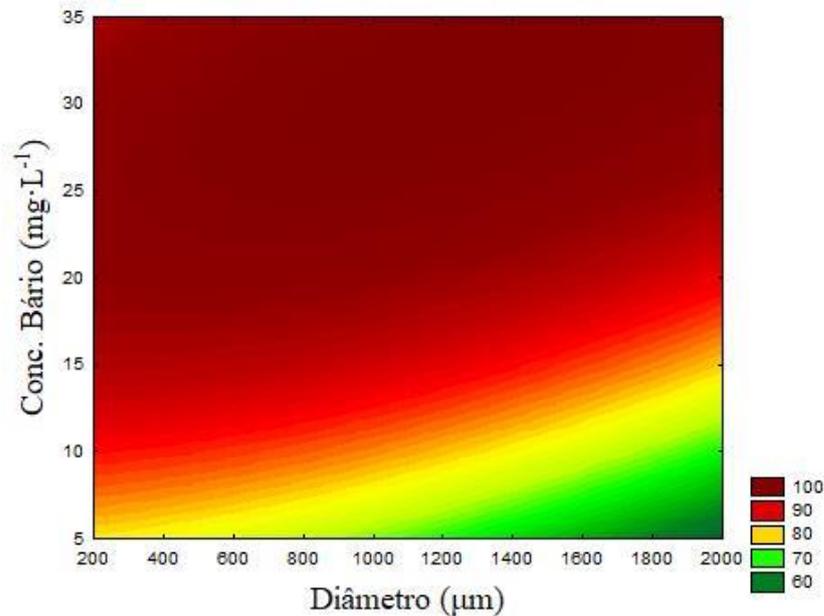


Figura 2: Curva de contorno para a resposta eficiência de remoção de bário pelas folhas de *Moringa oleifera* em função concentração de bário e do diâmetro das partículas.

Vagem

A tabela 2 demonstra os resultados de eficiência de remoção e capacidade de adsorção dos experimentos propostos no DCC, utilizando as vagens de *Moringa oleifera* e soluções de bário. Observa-se nesta tabela que a maior eficiência de remoção foi obtida no experimento 6, com 98,2% de remoção de bário e capacidade de adsorção de 2,9175mg·g⁻¹. Já a maior capacidade de adsorção foi encontrada no experimento 11, que também apresentou uma alta eficiência de remoção (94,1%). Já a menor eficiência de remoção foi observada no experimento 5, com 77,8% de remoção de bário e capacidade de adsorção de 0,7700mg·g⁻¹. A menor capacidade de adsorção foi dada no experimento 13, com 0,3000 mg·g⁻¹ e que apresentou eficiência de remoção de 93,8%.

Na figura 3, no gráfico curva de contorno para a resposta eficiência de remoção de bário pelas vagens de *Moringa oleifera* é possível verificar que em maiores concentrações de bário, as vagens da moringa apresentam melhor remoção do metal, com pequenas quantidades de biomassa, na faixa inferior a 1g. Na figura 4 pode-se observar que quanto menor a concentração inicial de bário e menor o diâmetro de partículas, maior foi a remoção do metal. E nas outras concentrações iniciais, foi difícil verificar uma tendência na remoção do bário em relação ao diâmetro da biomassa.

Tabela 2: Resultados de eficiência de remoção e capacidade de adsorção dos experimentos propostos no DCC, utilizando as vagens de *Moringa oleifera* e soluções de bário.

Exp.	D	Biomassa	C ₀	C _F	Efic. Remoção	q _e
1	425 a 600	0,5	9,90	0,38 ± 0,03	96,2%	0,9525
2	425 a 600	0,5	29,70	1,31 ± 0,27	95,6%	2,8390
3	425 a 600	1,5	9,90	0,63 ± 0,18	93,7%	0,3092
4	425 a 600	1,5	29,70	2,10 ± 0,21	92,9%	0,9200
5	1180 a 1700	0,5	9,90	2,20 ± 0,49	77,8%	0,7700
6	1180 a 1700	0,5	29,70	0,53 ± 0,03	98,2%	2,9175
7	1180 a 1700	1,5	9,90	0,70 ± 0,07	92,9%	0,3067
8	1180 a 1700	1,5	29,70	2,03 ± 0,25	93,2%	0,9225
9	<425	1,0	19,80	1,20 ± 0,42	93,9%	0,9300
10	>1700	1,0	19,80	0,70 ± 0,35	96,5%	0,9550
11	600 a 1180	0,32	19,80	1,18 ± 0,11	94,1%	2,9102
12	600 a 1180	1,68	19,80	1,95 ± 0,28	90,2%	0,5313
13	600 a 1180	1,0	6,40	0,40 ± 0,28	93,8%	0,3000
14	600 a 1180	1,0	33,45	1,23 ± 0,11	96,3%	1,6113
15	600 a 1180	1,0	19,80	1,25 ± 0,07	93,7%	0,9275
16	600 a 1180	1,0	19,80	1,18 ± 0,53	94,1%	0,9313
17	600 a 1180	1,0	19,80	1,33 ± 0,46	93,3%	0,9238

Nota: Exp.: Experimento. d: Diâmetro de Partícula (µm). B: Biomassa (g). C₀: Concentração inicial de bário (mg·L⁻¹). C_F: Concentração final média de bário (mg·L⁻¹). Efic. Remoção: Eficiência de remoção (%). q_e: Capacidade de adsorção (mg·g⁻¹).

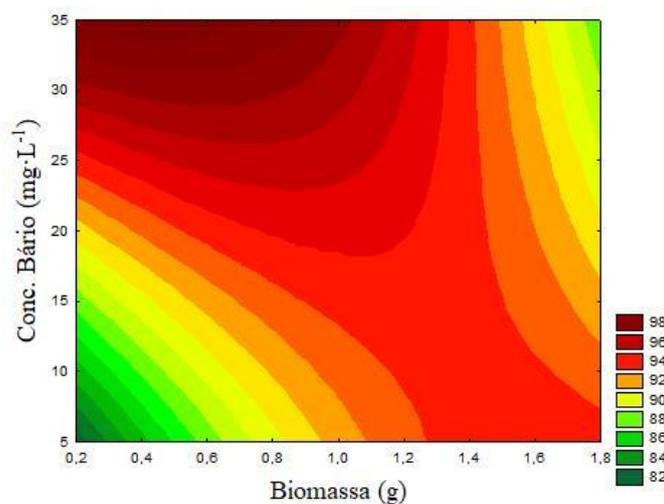


Figura 3: Curva de contorno para a resposta eficiência de remoção de bário pelas vagens de *Moringa oleifera* em função concentração de bário e da quantidade de biomassa.

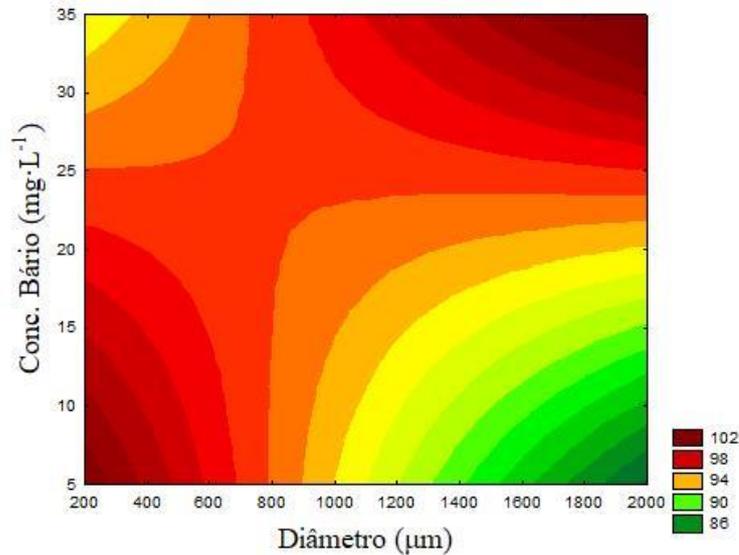


Figura 4: Curva de contorno para a resposta eficiência de remoção de bário pelas vagens de *Moringa oleifera* em função concentração de bário e do diâmetro das partículas.

Semente

Os resultados de eficiência de remoção e capacidade de adsorção dos experimentos propostos no DCC, utilizando as sementes de *Moringa oleifera* e soluções de bário são apresentados na tabela 3. Observa-se nesta tabela que a maior eficiência de remoção foi obtida no experimento 17, com 98,9% de remoção de bário e capacidade de adsorção de 0,9788 mg·g⁻¹. Já a maior capacidade de adsorção foi encontrada no experimento 2, com $q_e = 2,8150$ mg·g⁻¹, que também apresentou uma alta eficiência de remoção (94,8%). A menor eficiência de remoção foi observada no experimento 5, com 72,2% de remoção de bário e capacidade de adsorção de 0,7150 mg·g⁻¹. A menor capacidade de adsorção foi dada no experimento 13, com 0,2738 mg·g⁻¹ e que apresentou eficiência de remoção de 85,5%.

Tabela 3: Resultados de eficiência de remoção e capacidade de adsorção dos experimentos propostos no DCC, utilizando as sementes de *Moringa oleifera* e soluções de bário.

Exp.	d	Biomassa	C ₀	C _F	Efic. Remoção	q _e
1	425 a 600	0,5	9,90	1,78 ± 0,32	82,1%	0,8125
2	425 a 600	0,5	29,70	1,55 ± 0,07	94,8%	2,8150
3	425 a 600	1,5	9,90	0,25 ± 0,00	97,5%	0,3217
4	425 a 600	1,5	29,70	0,05 ± 0,00	99,8%	0,9883
5	1180 a 1700	0,5	9,90	2,75 ± 0,07	72,2%	0,7150
6	1180 a 1700	0,5	29,70	3,30 ± 0,28	88,9%	2,6400
7	1180 a 1700	1,5	9,90	0,85 ± 0,00	91,4%	0,3017
8	1180 a 1700	1,5	29,70	0,58 ± 0,39	98,1%	0,9708
9	<425	1,0	19,80	0,15 ± 0,00	99,2%	0,9825
10	>1700	1,0	19,80	4,48 ± 0,67	77,4%	0,7663
11	600 a 1180	0,32	19,80	5,40 ± 0,35	72,7%	2,2500
12	600 a 1180	1,68	19,80	0,45 ± 0,14	97,7%	0,5759
13	600 a 1180	1,0	6,40	0,93 ± 0,46	85,5%	0,2738
14	600 a 1180	1,0	33,45	0,93 ± 0,245	97,2%	1,6263
15	600 a 1180	1,0	19,80	0,38 ± 0,11	98,1%	0,9713
16	600 a 1180	1,0	19,80	0,20 ± 0,07	99,0%	0,9800
17	600 a 1180	1,0	19,80	0,23 ± 0,03	98,9%	0,9788

Nota: Exp.: Experimento. d: Diâmetro de Partícula (µm). B: Biomassa (g). C₀: Concentração inicial de bário (mg·L⁻¹). C_F: Concentração final média de bário (mg·L⁻¹). Efic. Remoção: Eficiência de remoção (%). q_e: Capacidade de adsorção (mg·g⁻¹).

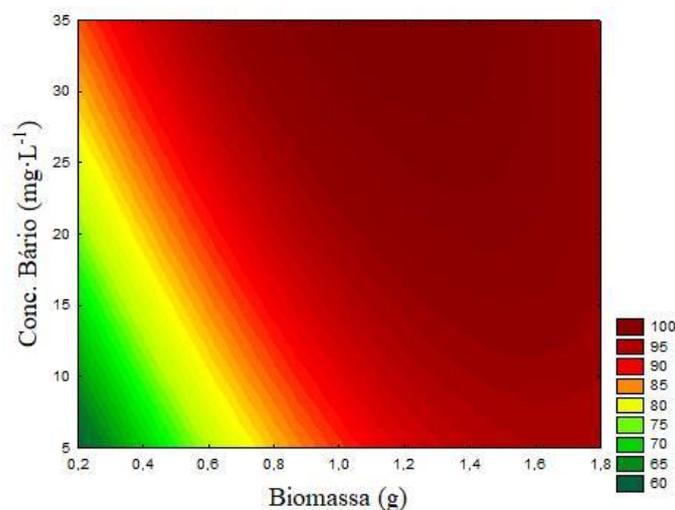


Figura 5: Curva de contorno para a resposta eficiência de remoção de bário pelas sementes de *Moringa oleifera* em função concentração de bário e da quantidade de biomassa.

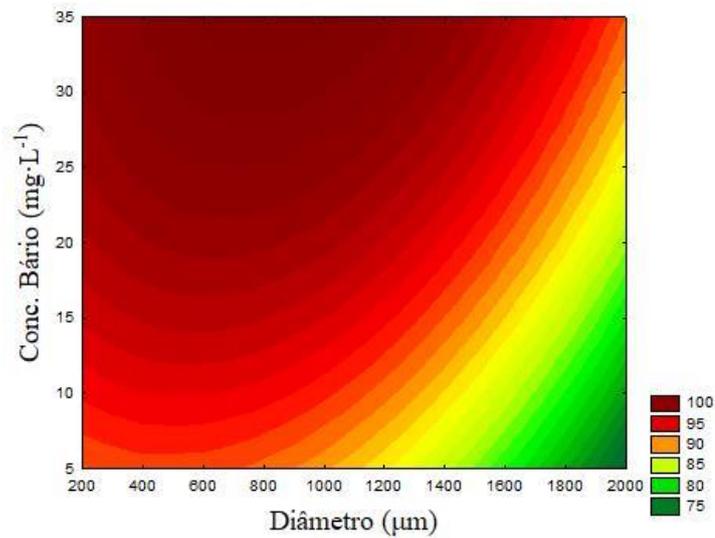


Figura 6: Curva de contorno para a resposta eficiência de remoção de bário pelas sementes de *Moringa oleifera* em função concentração de bário e do diâmetro das partículas.

Na figura 5, o gráfico curva de contorno para a resposta eficiência de remoção de bário pelas sementes de *Moringa oleifera* demonstra que em relação à quantidade de biomassa, que em maiores quantidades os experimentos apresentam maiores percentuais de remoção do contaminante, sendo encontrados os melhores resultados quando as concentrações iniciais de metal foram maiores. Na figura 6 pode-se observar que quanto menor a concentração inicial de bário e maior o diâmetro de partículas, menor foi a remoção do metal. Analisando os resultados, observa-se que o maior percentual de eficiência de remoção de Ba²⁺ foi encontrado quando utilizado 1,5g de sementes de moringa com diâmetro de 425 a 600μm e solução com concentração inicial de bário a 10 mg·L⁻¹, com 99,8% de remoção do íon. No estudo de Hassan et al. (2020), eles descrevem a remoção de Ba²⁺ e Sr²⁺ de meio aquoso e radionuclídeos radioativos ¹³³Ba e ⁹⁰Sr de soluções de resíduos radioativos utilizando a raiz de *Salvadora persica* em pó como um bioissorvente. Apresentado como eficiência de remoção máxima, 91,3% de bário e 82,6% de estrôncio. Kaveeshwar et al. (2018) utilizaram carvão ativado produzido a partir de cascas de noz-pecã na remoção de Ba²⁺ e Sr²⁺ de águas residuais. Seus resultados mostraram que o modelo de Langmuir melhor se ajustou ao sistema de adsorção. E a biomassa apresentou capacidade adsortiva máxima de 3,33 mg·g⁻¹ para Ba²⁺ e 8,8 mg·g⁻¹ para Sr²⁺. A maior capacidade adsortiva para os experimentos realizados com Ba²⁺ no presente estudo foi verificada no experimento 6 utilizando as vagens da moringa, o qual a capacidade foi 2,9133 mg·g⁻¹.

Isotermas de adsorção

O estudo dos testes de biossorção do DCC indicaram como melhores condições para que se tenha maior percentual de remoção, a utilização das sementes da MO na biossorção de bário. Para análise dos modelos de isotermas foram adotadas essas condições.

Com base nos coeficientes de correlação (R^2), o modelo que mostrou melhor ajuste para os dados experimentais para biossorção do bário pelas sementes de moringa foi o de Freundlich, indicando, portanto, um processo de biossorção que pode ocorrer em multicamada. Para 25°C, o R^2 encontrado no ajuste para Freundlich foi 0,9917; a 35°C, o R^2 foi 0,9842, E para 45°C, $R^2 = 0,9861$. O que está de acordo com Coldebella (2018), que em seu estudo utilizando as sementes de MO, sugere que devido à biomassa de moringa ter uma estrutura heterogênea, o modelo de Freundlich tende a se ajustar melhor. Tavares (2016) concluiu em seu estudo, utilizando o fruto da moringa na biossorção de chumbo, que o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais quando foram utilizadas as cascas e sementes, e o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados para as vagens.

Cinética de adsorção

Os resultados dos experimentos da cinética de adsorção do bário demonstraram que o equilíbrio foi alcançado rapidamente, durante os estágios iniciais do tempo de contato. Os dados dos ensaios cinéticos de bário não se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Nas figuras 10 e 11 estão demonstrados os gráficos da curva cinética e ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem que indicaram melhor ajuste.

Como pode ser observado, os dados experimentais para a biossorção do Ba^{2+} pela semente da MO foram bem descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem, que apresentou o coeficiente de correlação ($> 0,98$) na temperatura avaliada. Além disso, os valores de q_e calculado foram concordantes com os valores de q_e experimental. Na temperatura estudada, a constante de velocidade de pseudo-segunda apresentou o valor de $6,369 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. O modelo de pseudo-segunda ordem adota que a força motriz de adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida, em qualquer tempo do processo, e a concentração da fase sólida no equilíbrio, sendo a taxa de adsorção global proporcional ao quadrado da força motriz (Fontana, K.B. et al., 2016). Além disso, este considera que a cinética de adsorção é principalmente controlada pela difusão externa, indicando que a resistência a transferência de massa ocorre na camada externa do adsorvente (Fontana, K.B. et al., 2016).

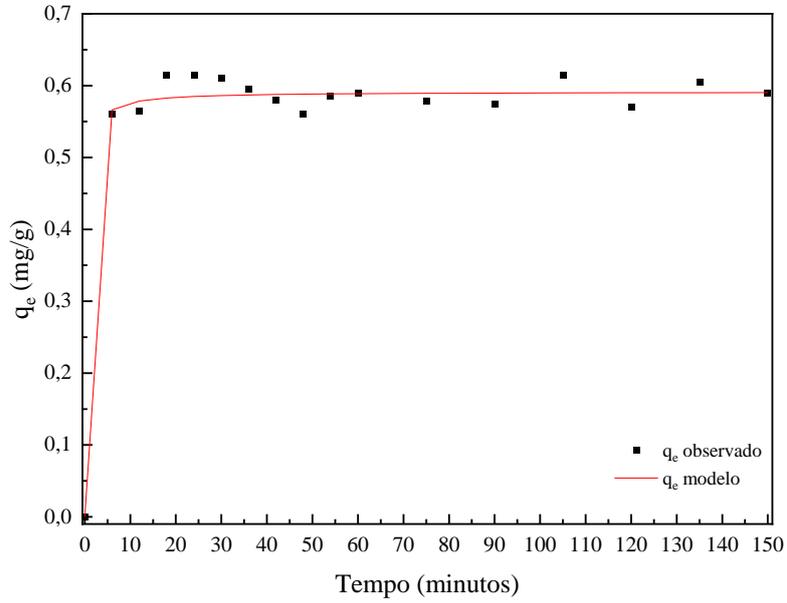


Figura 10: Curva para o modelo cinético pseudo-segunda ordem e pontos experimentais para a adsorção de bário.

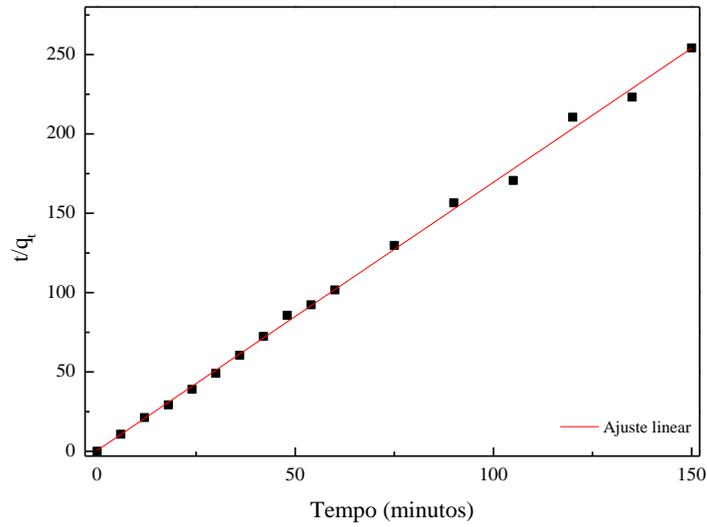


Figura 11: Ajuste do modelo cinético pseudo-segunda ordem para a adsorção de bário.

Considerações Finais

O estudo dos testes de bioadsorção demonstraram maior eficiência de remoção na utilização das sementes da *Moringa oleifera* na bioadsorção de bário, apresentando 99,8% de remoção de Ba²⁺. As folhas da moringa apresentaram 98,6% de remoção de Ba²⁺, as vagens da moringa 98,2%. A análise dos modelos de isotermas de adsorção de Freundlich e de Langmuir em três temperaturas e demonstrou melhor ajuste ao modelo de Freundlich. O estudo da cinética de adsorção demonstrou melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem. Sendo assim, conclui-se que os resultados demonstram que a *Moringa oleifera* é uma biomassa eficiente na adsorção bário.

Agradecimentos

Os Autores gostariam de agradecer ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA/UFTM), a Universidade Federal do Triângulo Mineiro e à CAPES pelo apoio recebido.

Referências Bibliográficas

- Amin, N. et al. 2013. Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with wastewater and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. *Food Chemistry*, v. 36, n. 2, p. 1515–1523.
- Araújo, L. A. et al. 2018. *Moringa oleifera* biomass residue for the removal of pharmaceuticals from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. vol. 6, p. 7192–7199.
- Coldebella, P. F. et al. 2018. Ecofriendly biosorption of atrazine herbicide in aqueous solution by *Moringa oleifera* Lam: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Desalination and Water Treatment*. v. 126, p. 248–258.
- Cottet, L. et al. 2014. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Applied Clay Science*, v 95, p. 25-31,
- Dalvand, A. et al. 2016. Comparison of *Moringa stenopetala* seed extract as a clean coagulant with Alum and *Moringa stenopetala*-Alum hybrid coagulant to remove direct dye from Textile Wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, [s. l.], v. 23, n. 16, p. 16396–16405.
- Feria Díaz, J. J. 2018. Influence of Storage Time of *Moringa oleifera* seed on the coagulant activity efficiency for raw water treatment. *Indian J. Sci. Technol.* v. 11, p. 1-4.
- Freddo Filho, V. J. 2018. Qualidade das águas subterrâneas rasas do aquífero Barreiras: estudo de caso em Benevides – PA. 2018. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) - Universidade Federal do Pará, Belém, PA.
- Fontana, K.B. et al. 2016. Bioadsorção de Pb(II) por casca de urucum (*Bixa orellana*) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. *Quim. Nova*, vol. 39, n. 9, 1078-1084.

- Furtado, L. Q. T. 2018. Desenvolvimento de metodologia analítica utilizando sistema em fluxo e casca de arroz para pré-concentração de chumbo em amostras de sedimento. Universidade Federal de Goiás, Catalão, GO. Dissertação (Mestrado em Química).
- Grazziotti, P. H. et al. 2001. Tolerância de fungos ectomicorrízicos a metais pesados em meio de cultura adicionado de solo contaminado. Revista Brasileira de Ciência do Solo, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 839–848.
- Hassan, S. S. M. et al. 2020. Removal of barium and strontium from wastewater and radioactive wastes using a green bioadsorbent, *Salvadora persica* (Miswak). Desalination and Water Treatment, n. 192, p. 306–314.
- Jafari, A.; Mahvi, A. H. 2015. Reactive dyes (r. blue 19 and r. red 120) removal by a natural coagulant: *Moringa oleifera*. Environmental Engineering and Management Journal, [S.l.], v. 14, n. 10, p. 2393-2398.
- Kaveeshwar, A. R. et al. 2018. Adsorption properties and mechanism of barium (II) and strontium (II) removal from fracking wastewater using pecan shell based activated carbon. Journal of Cleaner Production, [s. l.], v. 193, p. 1–13.
- Lakshmaraj, L. et al. 2009. Studies on the biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by using boiled mucilaginous seeds of *Ocimum americanum*. Journal of Hazardous Materials, v. 169, n. 1-3, p. 1141-1145.
- Landázuri, A. C. et al. 2018. Experimental evaluation of crushed *Moringa oleifera* Lam. Seeds and powder waste during coagulation-flocculation processes. Journal of Environmental Chemical Engineering. v. 6, n. 4, p. 5443-5451.
- Pandey, P. et al. 2020. Elucidation of the potential of *Moringa oleifera* leaves extract as a novel alternate to the chemical coagulant in water treatment process. Water Environment Research, v. 92, n. 7, p. 1051-1056.
- Shamsollahi, H. R.; MAHVI, H.; MAHVI, A. H. 2018. Investigation on *Moringa oleifera* extracts function to reduce microbial load in water treatment. Desalination and Water Treatment. v. 9, p. 301-307.
- Silva, L. S. et al. 2018. Heavy metals in waters used for human consumption and crop irrigation. Rev. Ambient. Água, v. 13, n. 4.
- Tavares, F. O. et al. 2019. Analysis of the influence of natural adsorbent functionalization (*Moringa oleifera*) for Pb(II) removal from contaminated water. Environmental Progress & Sustainable Energy. v. 13318, p. 1-10, 2019.

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UM FILTRO DE AREIA APLICADO AO TRATAMENTO DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL

| ID 19371 |

1 Romário Wanderson Martins de Moura, 2 Prof. Daniel Cristian Ferreira Soares, 3 Kivia Fabiana Carlos Soares, 4 João Paulo Garcia de Melo

1 Universidade Federal de Itajubá, e-mail: rmartins.moura@hotmail.com; 2 Universidade Federal de Itajubá, e-mail: soares@unifei.edu.br; 3 Universidade Presidente Antônio Carlos, e-mail: kiviafc_soares@hotmail.com; 4 Universidade Presidente Antônio Carlos, e-mail: jp_garciamelo@hotmail.com

Palavras-chave: Efluentes de curtume; Filtro de areia; Tratamento de Efluente.

Resumo

Atualmente existe uma grande preocupação ambiental em relação ao funcionamento da indústria do couro e a utilização dos recursos hídricos em seus processos produtivos, insumos empregados e os resíduos gerados. Um dos principais problemas é a grande quantidade de esgoto industrial que é gerado e a contaminação das águas com elevadas cargas de matéria orgânica. Neste sentido, a busca por tratamentos eficazes para a grande quantidade de efluentes líquidos indústrias produzidos é uma necessidade iminente. Assim, no presente trabalho, objetivou-se avaliar a eficiência de um filtro modelo baseado em areia, como tratamento secundário de efluentes advindos de curtume. Os resultados obtidos revelaram que o filtro modelo produzido, em miniescala, foi capaz de reduzir a turbidez de amostras de efluentes de um curtume localizado na cidade de Ipatinga-MG em cerca de 74%. O mesmo dispositivo foi capaz de elevar o pH em cerca de 66% e a reduzir a DBO das amostras em cerca de 34%. A partir dos resultados obtidos o filtro proposto pode ser considerado como um potencial dispositivo, de baixo custo, a ser aplicado no tratamento secundário de efluentes da indústria coureira.

Introdução

O crescimento populacional tem contribuído para o aumento do uso de recursos hídricos para diversas atividades, dentre as quais estão a agricultura, uso doméstico, comercial e industrial. Porém, a forma inadequada e ausência de conhecimento técnico relativo ao processo de distribuição e utilização adequada, traz como consequência a sua escassez de água.

As indústrias são responsáveis em gerar produtos para atender a demanda do mercado consumidor, contudo possuem a necessidade de utilizar o recurso hídrico gerando como subproduto o esgoto. Os produtos provenientes desses processos são denominados de efluentes líquidos industriais que, dependendo da sua gênese, possuem características próprias, sendo necessário um tratamento específico (BRAGA, B., 2005).

As estações de tratamento de esgoto (ETEs) são unidades funcionais que possuem mecanismos físicos, biológicos e químicos, responsáveis por realizar a remoção de quase todo componente poluidor presente no resíduo gerado, visando o seu lançamento posterior no corpo receptor, atendo e respeitando os padrões estabelecidos pelas legislações vigentes (LA ROVERE, 2002).

Assim, quando se trata o esgoto, busca-se a preservação ambiental e a preocupação com a saúde pública envolvendo diversos fatores sociais e econômicos. O esgoto líquido que é gerado, não recebendo o tratamento adequado pode contaminar corpos d'água, que atendem a população, a irrigação e a indústria, podendo comprometer também a biodiversidade aquática do corpo receptor.

Nesse contexto, destacam-se as indústrias de curtume que consomem grande quantidade de água nos processamentos das peles, alcançando de 25 a 30 m³ de água por tonelada de pele (GANEM, 2007). Todavia, a água utilizada nesses processos pode ser reutilizada na própria indústria, após o tratamento adequado, propiciando uma significativa redução de custo para a empresa.

O couro é constituído pela pele curtida dos animais, que passou por transformações e processos de limpeza para confecções de artefatos para o uso humano. A indústria coureira é de grande importância no setor econômico brasileiro, mas também é considerado um dos grandes seguimentos industriais poluidores, devido aos diversos componentes químicos empregados no processo de transformação do couro.

A resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe respectivamente sobre a classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para seu enquadramento e sobre condições e padrões de lançamentos dos efluentes e assim, propor classificar uma forma de tratamento adequada, com mecanismos eficientes, para remoção dos poluentes. Neste interim, no presente trabalho foi confeccionado um filtro modelo de areia em microescala, como

forma de tratamento secundário, que objetivou avaliar a eficiência remoção de poluentes, presentes em amostras de efluentes de um curtume, localizado no município de Ipatinga-MG.

Metodologia

Materiais

Neste trabalho, amostras de efluentes industrial de em uma indústria de processamento de couro, localizada na região metropolitana do Vale do Aço, na cidade de Ipatinga do Estado de Minas Gerais. De início, realizou-se visitas técnicas ao curtume, com intuito de conhecer melhor o processo produtivo da empresa, seus respectivos insumos e ainda a coleta do efluente líquido industrial para a realização de análises laboratoriais.

Todos os procedimentos descritos abaixo, inclusive as análises, exceto a de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), foram realizadas no laboratório de Farmacoterapia, sala 211, da Universidade Presidente Antônio Carlos-Única Ipatinga, localizada na rua Salermo, nº 299, Bethânia, Ipatinga/MG e as demais realizadas pelo Laboratório Certificar, situada na rua Berilo, nº 345, Iguçu, deste mesmo município.

Os parâmetros analisados foram: turbidez, pH, DBO, condutividade elétrica e os sólidos dissolvidos totais (SDT).

Coleta do Efluente Industrial

Foram coletados 4000 ml do efluente, proveniente dos processos realizados dentro da indústria coureira, situada na cidade de Ipatinga-MG. As amostras foram, e armazenados em frascos plásticos tipo PETs, que foram previamente lavadas com água potável em abundância e higienizados.

Confecção do filtro em miniescala

Foi confeccionado um filtro modelo de areia, cujos componentes empregados são de fácil acesso e muito usados no dia-a-dia. Para a montagem e construção do filtro, foram utilizados, componentes que estão descritos na Tabela 1. Uma embalagem plástica tipo PET, conforme Figura 1, com volume de 2000 ml, foi cortada e teve seu fundo removido, abrigando os materiais filtrantes; uma peneira que foi adaptada para inseri-la no fundo do recipiente, em seguida, foram colocadas camadas de brita 0 e 1 e camadas de areia média e fina.

Buscou-se focar em meios sustentáveis e baratos para dar-se a garantia que o projeto seja economicamente viável.

TABELA 1 - Materiais utilizados para construção do Filtro de areia

Material	Unidades	Volume (cm ³)
Litro Plástico (PET)	2	1000
Peneira	1	*
Areia fina	1	833,23
Areia Média	1	83,32
Brita 1	1	416,61
Brita 0 (Zero)	1	249,97

* Não calculado



Figura 1 - Projeto modelo do filtro

Para prosseguir com a confecção do filtro foi adotada a seguinte ordem de adição dos materiais:

- Um dos frascos foi colocado sobre a mesa, já cortado ao meio para servir de suporte (base) para o outro;
- Um segundo frasco, com o fundo já cortado, foi colocado de forma invertida e com o fundo voltado para cima, sendo posicionado sobre o primeiro litro que serviu de suporte e armazenamento do líquido filtrado;
- Foi fixado no fundo do frasco uma peneira, para evitar o vazamento dos materiais que irão ser inseridos, servindo de barreira;
- Foram adicionados os materiais de forma que as camadas formadas seguiram a seguinte ordem: brita 1, brita 0 (zero), areia média e areia fina, com os respectivos valores, 5 cm, 3 cm, 1 cm e 10 cm de altura; e na camada superior, foi colocado 1 cm de altura de brita 0, para evitar que a areia desloque quando acrescentado o esgoto a ser filtrado.

Caracterização físico-química

DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio)

A análise de DBO foi realizado pelo Laboratório Certificar (Ipatinga-MG). Neste procedimento foi empregado um leitor Multiparâmetros (HACH modelo HQ40D), juntamente com a sonda de leitura de oxigênio (O₂) modelo LDO. As informações passadas pela empresa, afirmam que os equipamentos são calibrados sempre no segundo semestre de cada ano, portanto todas as máquinas usadas pelo Laboratório Certificar estão listadas na Tabela. 2.

TABELA 2 – Equipamentos utilizados pelo Laboratório Certificar

Equipamentos	Modelo	Unidade de medida	Data da próxima calibração
Multiparâmetros HACH	HQ40D	mg/L	06/2016
Sonda de leitura de O ₂	LDO	mg/L	06/2016

A quantificação da DBO e turbidez pelo filtro de areia, foi utilizado a EQUAÇÃO 1, apresentada por Von Sperling (2005).

$$E = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

E = Eficiência de remoção (%);

C_o = Concentração efluente bruto (mg/L); e

C_e = Concentração efluente filtrado (mg/L).

Para o uso dessa equação, é necessário ter em mãos os valores das concentrações, dos parâmetros analisados do efluente, antes e depois do emprego do filtro, o resultado encontrado apresentará a eficiência de remoção dos poluentes, em porcentagem.

Turbidez, pH e Condutividade Elétrica

Para análise de turbidez, pH e condutividade foram empregados os equipamentos listados na Tabela 1. Os dispositivos tiveram que ser limpos antes de sua utilização com água destilada e secos com papel toalha, além de ser indispensável a sua calibração antes do uso, o mesmo não ocorreu com o turbidímetro, que obrigatoriamente necessita de ser calibrado antes do uso.

O turbidímetro, modelo Microprocessado da marca Alfakit, possui uma faixa de leitura que varia de 0 a 1000 NTU, o phmetro, modelo PH-2100 Icel Manaus, oscila numa capacidade de leitura entre 0 a 14 e o condutivímetro, WT-3000 Icel Manaus, possui sua medição variando de 0 a 1900 μS . Conforme apresentado na Tabela. 3.

TABELA 3 - Especificação dos equipamentos utilizados

Equipamento	Modelo	Capacidade de leitura	Unidade de medida	Data da próxima calibração
Turbidímetro	Microprocessado Alfakit	0 - 1000	UNT	B.U.**
Phmetro	PH-2100 Icel Manaus	0 - 14	pH	06/2016*
Condutivímetro	WT-3000 Icel Manaus	0 - 1999	μS	06/2016*

* Calibrado por curva de correção de 30 em 30 dias.

** Curva deve ser gerada antes do início das leituras, ou seja, deve ser calibrado antes de usar (BeforeUse). O equipamento perde a memória após ser desligado.

Quantificação dos Sólidos Dissolvidos Totais

Uma relação empírica entre condutividade elétrica e sólidos dissolvidos totais pode ser estabelecida (Metcalf & Eddy,1991). Contudo a condutividade elétrica é a capacidade da água de conduzir corrente elétrica e os sólidos dissolvidos totais são as partículas minerais que auxiliam nessa condução, logo, correlacionam-se.

Pode-se calcular os sólidos dissolvidos totais, através da EQUAÇÃO 2.

$$SDT = 0,640C \text{ ou } C = 1,5625SDT \quad (2)$$

Onde:

SDT = Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L); e

C = Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

Resultados e Discussão

Confecção do filtro em microescala e adição do efluente

Para realização do experimento de filtração em um béquer contendo, 1000 ml do efluente *in natura* do curtume foi vertido sobre. Com o filtro de areia sobre a bancada, conforme FIG. 2B, foi acrescentado na parte superior, o efluente medido e foram observados os seguintes itens: o tempo

total em que o líquido demorou para infiltrar, a cor do líquido antes e depois, a quantidade inicial do líquido e a quantidade final após filtração, a quantidade de material retido nas camadas do filtro e suas condições de forma geral.

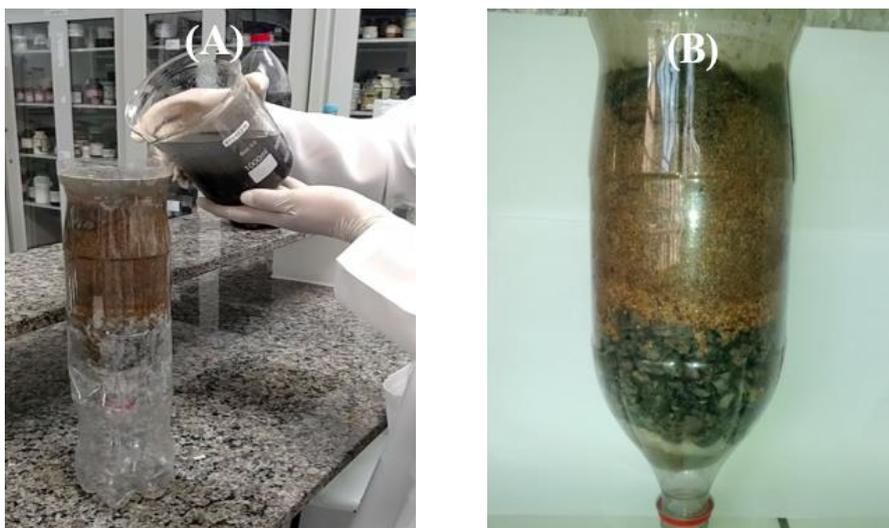


Figura 2 - Em (A) está disponível uma fotografia do filtro modelo, onde é possível identificar as camadas obtidas. (B) Representação do processo de adição do efluente ao filtro modelo.

Caracterização físico-química

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Por se tratar de uma indústria de couro esperava-se uma alta taxa na representatividade desse parâmetro. Esta matéria orgânica foi adquirida através dos banhos do couro realizados nos fulões que proporcionou o arraste desse material para o efluente analisado.

O efluente apresentou uma DBO inicial de 1694 mg/L e após a utilização do filtro de areia a medição desse parâmetro apresentou um valor de 1302 mg/L (GRAF.1). Portanto a eficiência de remoção desse parâmetro foi de 23,14%, mediante EQUAÇÃO 1.

A aplicação do filtro no tratamento de efluente obteve resultado positivo, pois reteve parte da matéria orgânica presente no líquido, ocasionando a queda da quantidade de oxigênio (O₂) necessária para degradá-la e conseqüentemente a diminuição da DBO.

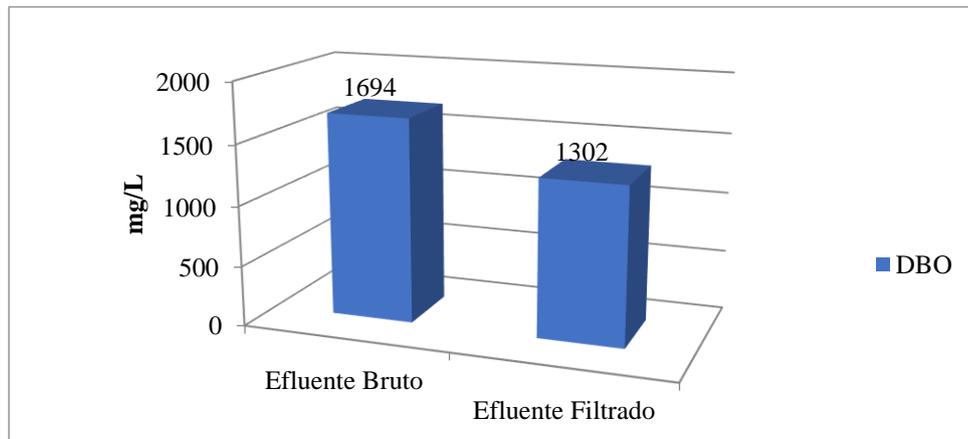


Gráfico 1 - Remoção da DBO, Acervo Pessoal.

Turbidez, pH e Condutividade Elétrica

A aplicação do filtro promoveu a remoção das partículas suspensas presentes no efluente, proporcionando uma significativa redução da turbidez das amostras. Os resultados encontrados revelaram que houve uma redução de 159,19 NTU para 40,62 NTU do líquido bruto para o filtrado, respectivamente. Apresentou uma eficiência de remoção no valor 74,48% (GRÁFICO 2).

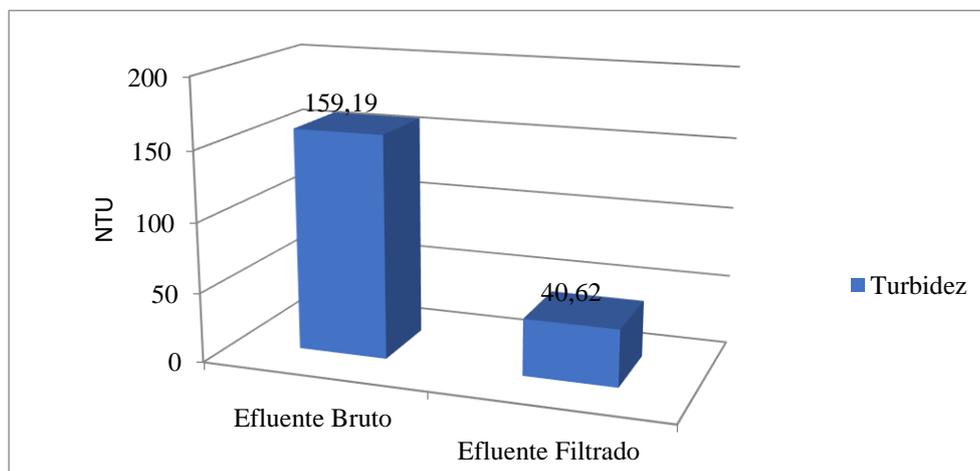


Gráfico 2 - Valores alcançados pelas análises da turbidez. Acervo pessoal.

O pH é considerado um dos parâmetros ambientais mais importantes e complexos de se entender, devido aos diversos fatores que podem influenciá-lo, pode-se citar a temperatura, por exemplo.

A primeira análise foi do esgoto *in natura* apresentou o pH igual A 4,16, sendo classificado como ácido, não atendendo a legislação para lançamento no corpo d'água. Contudo, na segunda

análise do efluente pós filtrado, o pH encontrado foi igual a 6,92 (GRAF. 3), atendendo a legislação de acordo a Resolução do CONAMA 357 e Agência Nacional das Águas (ANA).

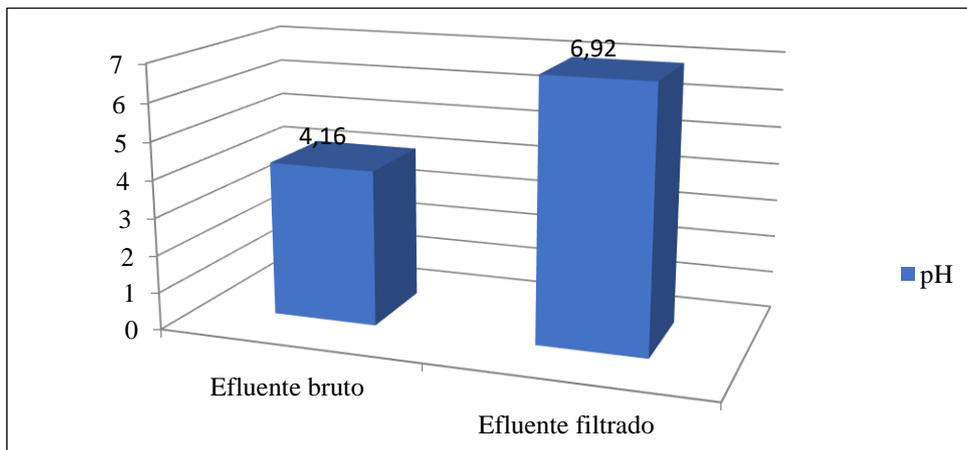


Gráfico 3 - Variação do pH. Acervo pessoal.

O aumento observado na segunda análise, se deu através do processo de filtração pelo filtro de areia, o qual tem o intuito de promover um tratamento do efluente líquido industrial, que possibilitou a remoção de substâncias ácidas encontradas no meio e permitiu o aumento do pH na amostra.

Em termos da condutividade elétrica, o efluente bruto apresentou o valor de 13620 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Após o processo de filtração, as amostras apresentaram um aumento, alcançando valor de 18590 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (GRAF. 4).

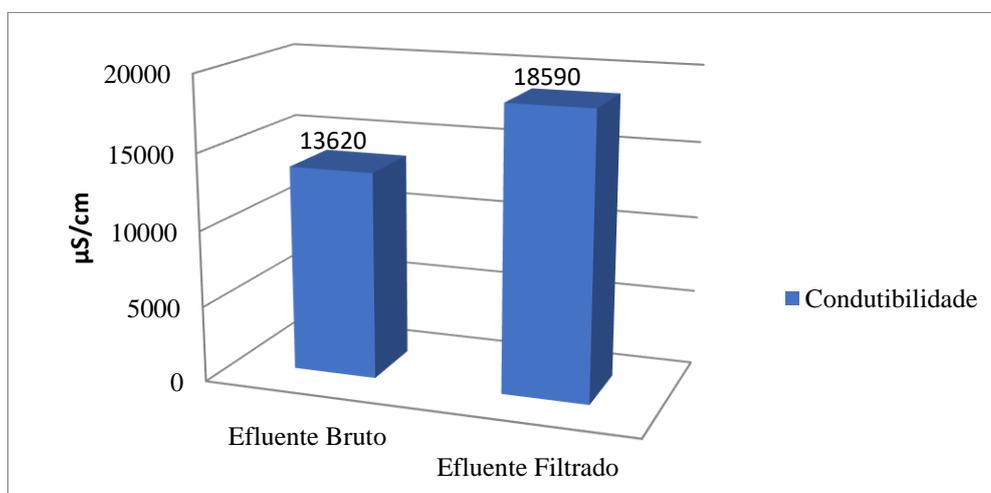


Gráfico 4 - Variação dos valores da Condutividade elétrica. Acervo pessoal.

O incremento observado foi atribuído ao aumento dos materiais granulares dispersos no meio aquoso advindos do filtro modelo de areia. Este por sua vez, permitiram a liberação de íons no meio aquosos, propiciando o comportamento observado.

Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)

Para a quantificação desse parâmetro, foi utilizado empiricamente, conforme já mencionado na metodologia. Os valores obtidos com a utilização dessa metodologia foram de 8723,2 mg/L e 11897,6 mg/L (EQUAÇÃO 2) para o efluente bruto e filtrado, respectivamente.

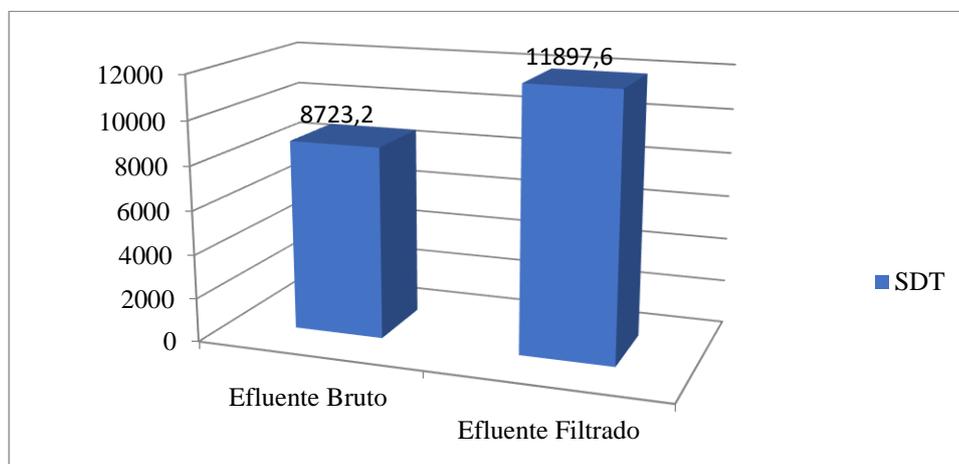


Gráfico 5 - Valores encontrados SDT. Acervo pessoal.

Embora seja possível a quantificação dos SDT usando como parâmetro a condutividade elétrica, para que seja possível um valor certo é necessário a análise laboratorial, embora essa metodologia dê um valor aproximado desses sólidos.

Avaliação da eficiência do filtro

A utilização do filtro com o meio granular, ou seja, as camadas filtrantes para filtração do efluente, demonstrou aspectos favoráveis em termos de melhoria da qualidade do efluente estudado. Atribui-se esta melhoria a presença de espaços vazios entre os componentes do filtro. Desta forma, maior será a remoção dos poluentes, quanto maior for a quantidade de vazios presentes no filtro (TEIXERA, 2004). A eficiência de remoção dos poluentes pelo filtro modelo foi avaliada pelos parâmetros turbidez, pH e DBO.

Cor

Em relação a cor do efluente, não foi realizada análise específica para determinado parâmetro, mas sim uma análise comparativa e visual.

Verifica-se que o líquido, quando ainda coletado in natura e sem nenhuma alteração, apresenta-se uma cor predominantemente escura, pela presença de compostos orgânicos e inorgânicos, advindas dos processos empregados na indústria coureira, principalmente o processo de tingimento que utiliza diversos produtos químicos para transformação e preparação das peles, a qual proporciona características conforme Figura 3B, para a água utilizada no processo.

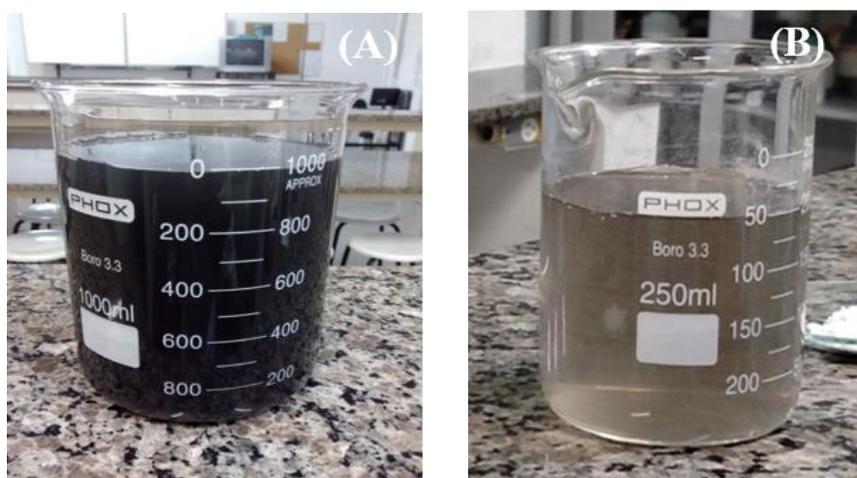


Figura 3 – Em (A) está disponível uma fotografia do efluente bruto, antes da filtração. (B) Representação do efluente após a passagem pelo filtro modelo.

Após passar pelo filtro, pode-se perceber a diferença de coloração do efluente. A cor predominante após o processo de filtração é mais clara (FIGURA.3B). Quando o líquido é lançado sobre a superfície da areia, ocorrem os mecanismos físicos e químicos, ocorrendo o tratamento do efluente.

Materiais retidos

Ao passar o efluente coletado da indústria coureira pelo filtro, pode-se perceber a diferença no volume inicial e final, conforme é apresentado no item anterior.

Estes materiais retidos são advindos dos processos que são empregados na indústria coureira, resíduos como: compostos orgânicos e inorgânicos, restos de tecidos e tintas, pedaços menores de couros, sais diversos, óleos, corantes, resinas, entres outros. Os materiais de menores tamanhos que

não ficaram retidos sobre a superfície, passaram para as camadas mais profundas do filtro. São apresentados na Figura 4A e Figura 4B, os resíduos que foram retidos no filtro de areia.



Figura 4 – Em (A) Vista frontal, está disponível uma fotografia dos materiais retidos após a filtração; (B) Vista superior.

Conclusão

A confecção do filtro modelo de areia apresentou, de modo geral, resultados relevantes para a melhoria do efluente estudado. O filtro demonstrou maior eficiência na redução da turbidez, alcançando cerca de 74%, de redução.

O pH foi significativamente elevado, alcançando o valor de 6,6, que atende os padrões de lançamento de efluentes conforme a Resolução CONAMA 357 de 2005. Porém, apesar de o filtro construído ter permitido uma melhoria no parâmetro de Demanda Bioquímica de Oxigênio, alcançando uma remoção de 23,14%, ainda não foi suficiente para atender a legislação. Neste interim, como propostas para trabalhos futuros sugere-se.

O uso do carvão ativado, que pode ser inserido como uma nova camada. Considerando todos os resultados obtidos, o filtro modelo de areia pode ser considerado uma alternativa potencial para o tratamento secundário de efluentes da indústria coureira.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, agradecimento também ao Programa de

Mestrado Profissional em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos - Prof^aÁgua, Projeto CAPES/ANA AUXPE Nº. 2717/2015, pelo apoio técnico científico aportado até o momento.

Referências Bibliográficas

ANA. Agência Nacional das Águas. **Indicadores de qualidade:** índice de qualidade das águas (IQA). Disponível em: <<http://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx#>>. Acesso em 05 jul. 2021.

AQUIM, Patrice Monteiro. **Gestão em curtumes: Uso integrado e eficiente da água.** 2009. 146 f. Tese (Doutora em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

BRAGA, Faud Moura Guimarães. **Dupla filtração em filtros ascendentes de pedregulho e filtros descendentes de areia aplicada à remoção de algas:** influência da taxa de filtração e granulometria do filtro de areia. 2005 174 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Universidade de Brasília. Brasília, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 237**, de dezembro de 1997. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res97/res23797.html>>. Acesso em 05 jul. 2021.

_____. Resolução nº 357, de março de 2005. Disponível em: <http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf>. Acesso em 05 jul. 2021.

GANEM, Roseli Senna. **Curtumes: aspectos ambientais.** Consultoria Legislativa - Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados. Brasília –DF, 2007. 16 f.

GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DE CURTUMES, Cetesb – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2^o. ed. São Paulo –SP, 2014.

LA ROVERE, E. L.(Coord.). **Manual de auditoria ambiental de estação de tratamento de esgotos.** Rio de Janeiro: Qualitymark, 2002. 151 p.

OLIVEIRA, L. T. **Incorporação de resíduos de curtume em artefatos cerâmicos:** uma Alternativa para a redução de passivo ambiental. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2008.

TEIXEIRA, Ana Raquel. **Aplicação da filtração direta para tratamento de água eutrofizada.** 2004. 92 f. Dissertação (Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2004.

TONETTI, Adriano Luiz et al. O emprego do filtro de areia no pós-tratamento de efluente de filtro anaeróbio. **Revista Técnica da Sanepar**, Curitiba, v. 21, n. 21, p. 42-52, jan. / jun. 2004.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3^o. ed. Belo horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 452 p.

CINÉTICA DO CONSUMO DE NITROGÊNIO POR PROCESSO ANAMMOX EM REATORES DE BIOFILME AERADO EM MEMBRANA OPERADOS EM BATELADA SEQUENCIAL

| ID 19374 |

1Tatiane Martins de Assis, 2Aruani Letícia da Silva Tomoto, 3Ana Paula Trevisan Lied, 4Luiz Felipe Gomes Ferreira, 5Julia Elizabeth Martins, 6Dagoberto Yukio Okada, 7Nicolas Roche, 8Simone Damasceno Gomes

1Universidade Estadual do Oeste do Paraná, e-mail: tatianemassis@yahoo.com.br; 2Universidade Estadual do Oeste do Paraná, e-mail: arutomoto@gmail.com; 3Universidade Estadual do Oeste do Paraná, e-mail: anapaullatrevisan@gmail.com, 4Universidade Estadual do Oeste do Paraná, e-mail: luizferreira6@unioeste.br; 5Universidade Estadual do Oeste do Paraná, e-mail: julia.martins2@unioeste.br, 6 Universidade Estadual de Campinas, e-mail: dagokada@gmail.com, 7Aix-Marseille Université, e-mail: nicolas.roche@univ-amu.fr; 8Universidade Estadual do Oeste do Paraná, e-mail: simone.gomes@unioeste.br

Palavras-chave: remoção de nitrogênio; cinética da desamonificação; reator MABR-BS.

Resumo

A remoção biológica de nitrogênio via Anammox se trata de uma tecnologia vantajosa no tratamento de efluentes nitrogenados com baixa relação Carbono/Nitrogênio, processo que torna essa via interessante para os mais diferentes tipos de indústrias, agroindústrias e estações de tratamentos de efluentes urbanos. Conseguir biomassa Anammox robusta para utilizar em plantas de escala real ainda é um desafio que motiva estudos de enriquecimento de biomassa e a busca por parâmetros cinéticos de velocidade de consumo de substrato que auxiliem na otimização da condução dos reatores. Diante do apresentado esse trabalho teve por objetivo realizar o estudo cinético do consumo de nitrogênio por processo Anammox em reatores de biofilme aerado em membrana operados em bateladas sequenciais (MABR-BS). Seis reatores MABR-BS foram utilizados, sendo cada um deles inoculado com um tipo de lodo Anammox, obtido do enriquecimento de lodos anaeróbios e aeróbios advindos de 3 diferentes fontes de lodo sendo elas, uma estação de tratamento de esgoto urbano, uma estação de tratamento de lixiviado de aterro sanitário e uma estação de tratamento de efluente de abate de suínos. Para o estudo cinético foram utilizado 6 reatores

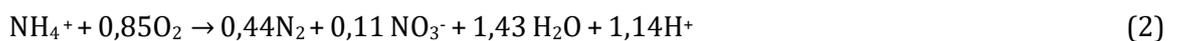
confeccionados em frascos de vidro de volume total de 1L, com volume útil de 500 mL, sendo a relação 300:200mL entre efluente sintético (com $100\text{mg}_{\text{N-NH}_4^+}\cdot\text{L}^{-1}$) e lodo das fontes: R1 - lodo anaeróbio de reator UASB de tratamento de esgoto urbano; R2 - lodo misto de reator UASB, constituído por lodo de descarte e espuma sobrenadante; R3- lodo anaeróbio de tratamento de lixiviado de aterro sanitário; R4 - lodo misto constituído por lodo de lagoa aeróbia e anaeróbia da estação de tratamento de lixiviado de aterro sanitário; R5 - lodo anaeróbio da estação de tratamento de efluente de abate suíno e R6 - lodo aeróbio e anaeróbio da estação de tratamento de efluente de abate suíno. O aparato experimental contou com 3 aeradores acoplados a 3 fluxômetros com vazão de ar regulada em $1,0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 30 cm de membrana de silicone em formato curvilíneo com uma das entradas conectadas ao aerador e fluxômetro, a outra saída foi imersa em coluna de água de 75 cm, exercendo pressão negativa sobre o ar no interior da membrana tubular de silicone, obrigando o ar a sair pela microporosidade da membrana. A aeração foi intermitente, com intervalo de 0,16 h entre cada minuto de aeração, os reatores foram agitados em equipamento banho maria ajustado em 30 rpm e temperatura de 32°C . O ensaio cinético durou 24h e contou com uma amostragem a cada 2,5h. As eficiências de remoção de nitrogênio (em %) determinada no ensaio cinético foram de 61,36 (R1); 61,01(R2); 59,03 (R3); 56,70 (R4); 62,77 (R5) e 64,40 (R6). Com relação ao pH todos os reatores apresentaram pH inicial acima de 8,0 e pH final próximo à neutralidade. As velocidades específicas de remoção de nitrogênio (em $\text{mgN}\cdot\text{gSSV}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), foram em média de 29,43 (R1); 33,50 (R2); 33,62 (R3); 33,42 (R4); 28,90 (R5) e 30,34 (R6). O melhor desempenho no ensaio cinético foi obtido no reator R1, obtendo atividade específica de remoção de nitrogênio máxima de $57,61\text{ mgN}\cdot\text{gSSV}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ e geração molar de nitrato residual com coeficiente estequiométrico de 0,018 mol.

Introdução

O processo biológico de remoção de nitrogênio através de bactérias do filo planctomicetos, conhecidas pela denominação Anammox (do inglês *Anaerobic ammonium oxidation*/Oxidação anaeróbia do ion amônio) vem atraindo a atenção da comunidade científica por utilizar uma via simplificada de remoção de nitrogênio, em que o nitrogênio amoniacal é convertido a gás nitrogênio utilizando o nitrito como aceptor de elétrons, gerando uma pequena quantidade de nitrato residual (Mulder, et al., 1995; Strous et al., 1998). A estequiometria da reação geral Anammox é apresentada na equação 1.



A remoção de nitrogênio via processo Anammox pode ser conduzida de duas formas: i) em reator de fase única onde a nitrificação parcial e o processo Anammox (NP/A) ocorrem no mesmo reator e ii) em reatores separados, em que a nitrificação parcial ocorre em um reator anóxico e o processo Anammox em outro reator anaeróbio. Na equação 2 é representado o processo NP/A em reator de fase única (Sliemers et al., 2002).



O processo Anammox apresenta velocidade de remoção de nitrogênio maior que os processos convencionais (nitrificação + desnitrificação), principalmente em reatores operados com altas cargas de N (Yao, et al., 2015). Chini et al. (2016) relataram velocidade específica do consumo de amônio e nitrito em reator Anammox de 50,08 e 58,18 mgN.mgSSV⁻¹.h⁻¹, respectivamente, já CAO (2018) obtiveram velocidade específica de nitrificação de 14,90 mgN-NH₄⁺.mgSAV⁻¹.h⁻¹ e de desnitrificação de 23,6 mgN-NO₃⁻.mgSAV⁻¹.h⁻¹. Em seu estudo, CAO (2018) utilizou reatores de biofilme, por isso expressou o teor de sólidos em aderidos voláteis.

Outros benefícios são atribuídos ao uso da rota metabólica Anammox, dentre eles Morales et al. (2015) destacam o baixo consumo de energia demandada por aeradores, redução de aproximadamente 50%, a baixa geração de lodo devido à lenta taxa de replicação celular, e a importante redução na emissão do gás de efeito estufa óxido nitroso, da ordem de 76%.

No entanto, na condução de reatores Anammox é relatada dificuldade em obter um lodo Anammox robusto para o *start-up* das plantas de tratamento, devido à lenta replicação desse grupo de bactérias (9 a 11 dias) (Zhu et al., 2008). Na literatura tem sido muito relatada essa demora para se constatar o início da atividade Anammox: Tang et al. (2011) 214 dias, Gupta, et al. (2019) 119 dias, Casagrande et al. (2011) 110 e 170 dias para os dois reatores do estudo.

Os reatores de biofilme aerado em membrana (MABR) têm se mostrado promissores para o rápido *start-up* do processo Anammox. Augusto et al. (2018) apresentaram dados de *start-up* em 21 dias ao operarem um reator MABR alimentado com efluente sintético e alimentação contínua, mantendo o processo estável por 150 dias. O reator de biofilme aerado em membrana consiste em reatores de uma fase que promovem a nitrificação parcial e atividade Anammox no mesmo reator. Estes sistemas usam a tecnologia de membranas microporosas como meio de transporte e dispersão do OD, ou seja, permitem que seja disperso nos reatores apenas OD suficiente para a nitrificação parcial, pois a membrana (em material silicone ou carbono microporoso) por sua porosidade, possibilita que uma baixa concentração de OD (~0,2 mg.L⁻¹) disperse nos reatores, permitindo que as bactérias presentes no lodo formem um biofilme aderido à membrana, onde ocorre a nitrificação

parcial (Augusto et al., 2018, Li et al., 2016; Gong et al., 2008). Vale ressaltar que os dados de literatura reportam o uso desse modelo de reator para o processo Anammox apenas com alimentação contínua, sendo o mesmo inexplorado com alimentação em batelada sequencial.

Os estudos cinéticos de velocidade de consumo de substrato são importantes pois têm o objetivo de demonstrar se o comportamento temporal do consumo de nitrogênio pode ser otimizado, ou até mesmo, atestar se o tempo utilizado para degradação do substrato nos reatores está sendo insuficiente para os microrganismos, ajudando ainda a gerar modelos matemáticos que colaboram na previsão comportamental das bactérias (Wang, et al., 2021; Martins et al., 2018).

De acordo com o exposto, esse trabalho teve por objetivo realizar o estudo cinético do consumo de nitrogênio por processo Anammox em reatores de biofilme aerado em membrana operados em bateladas sequenciais (MABR-BS). Seis reatores MABR-BS foram utilizados, sendo cada um deles inoculado com um tipo de lodo Anammox, obtido do enriquecimento de lodos anaeróbios advindos de 3 diferentes fontes de lodo sendo elas, estação de tratamento de esgoto urbano, estação de tratamento de lixiviado de aterro sanitário e estação de tratamento de efluente de abate de suínos.

Material e Métodos

Para a realização do estudo cinético do consumo de nitrogênio por processo Anammox foram utilizados reatores MABR operados em bateladas sequenciais.

Aparato experimental

Foram utilizados como ambiente reacional 6 frascos de vidro com volume de 1L, com 500 mL de volume útil e 500mL de volume equivalente ao *head-space*; 3 aeradores acoplados a 3 fluxômetros para controle da vazão de ar; 30 cm de membrana de silicone em formato curvilíneo com uma das entradas conectadas ao aerador e fluxômetro, com vazão de ar regulada em 1,0 L.min⁻¹, a outra saída foi imersa em coluna de água de 75 cm, com a função de exercer pressão negativa sobre o ar insuflado dentro da membrana tubular de silicone, obrigando o ar a sair pela porosidade da membrana. A aeração foi intermitente, com intervalo de 0,16 h entre cada minuto de aeração, os reatores foram mantidos em equipamento banho maria com agitação em 30 rpm e temperatura em 32°C (Figura 1).

Inóculo

Os inóculos utilizados no ensaio cinético, demonstraram a atividade Anammox a partir de 20 dias de operação dos reatores MABR-BS, porém previamente ao ensaio os reatores passaram por 261 dias com alimentação sintética para promover o enriquecimento da biomassa Anammox, com objetivo de formar uma biomassa robusta. Os lodos brutos foram coletados em 3 estações de

tratamentos de efluentes e receberam as nomenclaturas a seguir de acordo com o local de coleta do lodo usado na inoculação: R1 - lodo anaeróbico de reator UASB de tratamento de esgoto urbano; R2 - lodo misto de reator UASB, constituído por lodo de descarte e espuma sobrenadante; R3- lodo anaeróbico de tratamento de lixiviado de aterro sanitário; R4 - lodo misto constituído por lodo de lagoa aeróbia e anaeróbia da estação de tratamento de lixiviado de aterro sanitário; R5 - lodo anaeróbico da estação de tratamento de efluente de abate suíno e R6 - lodo aeróbico e anaeróbico da estação de tratamento de efluente de abate suíno.

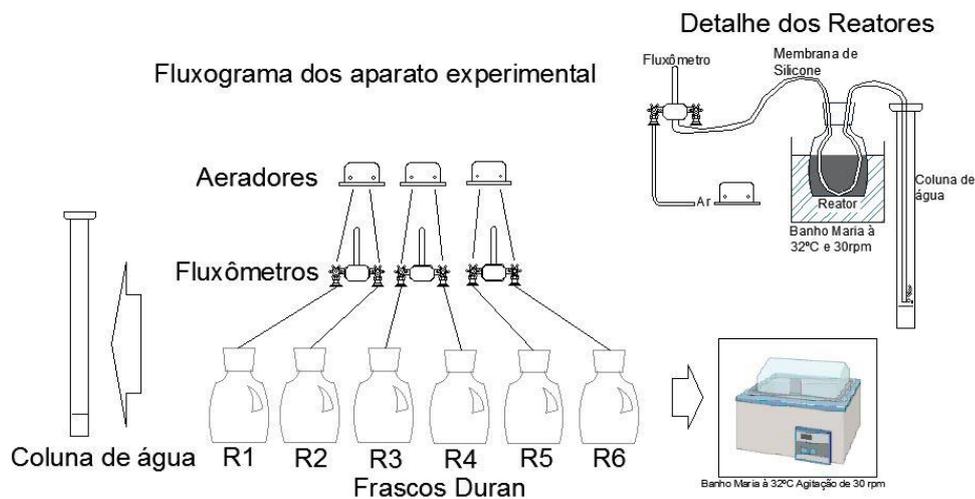


Figura 1. Detalhamento do aparato experimental MABR em Batelada Sequencial.

As 6 unidades reacionais, foram conduzidas com proporção 2:3 (v:v) entre inóculo anaeróbico e efluente sintético, que correspondem aos reatores R1, R3 e R5 e na proporção 1:1:3 (v:v) entre o inóculo aeróbico, inóculo anaeróbico e efluente sintético, correspondendo aos reatores R2, R4 e R6.

Substrato sintética

O substrato sintético foi adaptado de Van de Graaf *et al.* (1996) seguindo a formulação: NH_4Cl ($100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); NaHCO_3 ($1,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); KH_2PO_4 ($0,0272\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,18\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); solução de elemento traço I (para 1L de água ultrapura: EDTA, 5g; $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 9,15g) 1 mL da solução por litro de efluente sintético; Solução de elemento traço II (para 1L de água ultrapura: EDTA, 15g; $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,43g; $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,24 g; $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,99 g; $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,25 g; $\text{Na}\cdot\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,22 g; $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,19g; Na_2SeO_3 (anidro), 0,10 g; H_3BO_4 , 0,014g) 1 mL da solução por litro de efluente sintético.

Ensaio cinético

O Ensaio cinético foi conduzido com tempo de Ciclo (TC) de 24h, correspondendo a carga de $0,025\text{ Kg}_N\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. Os parâmetros oxigênio, temperatura e agitação da biomassa foram controlados

em $\sim 0,5 \text{ mg.O}_2\text{L}^{-1}$; 32°C e $\sim 30 \text{ rpm}$, respectivamente. As amostras foram coletadas a cada 2,5h. Na Tabela 1 são apresentadas as condições iniciais do ensaio cinético para os reatores R1 a R6.

Tabela 1. Condições iniciais do ensaio cinético realizado nos reatores Anammox MABR-BS

Parâmetros	R1	R2	R3	R4	R5	R6
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	122,33	157,53	120,71	101,50	100,00	100,00
N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	0,56	12,07	0,82	0,51	0,21	0,21
N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	15,60	0,29	11,83	9,46	10,78	11,53
SSV (g.L ⁻¹)	2,64	5,93	0,41	2,55	3,82	1,71
pH	8,33	8,70	8,6	8,55	8,73	8,77

Ressalta-se que todos os reatores receberam na etapa de enriquecimento (261 dias) prévio ao ensaio cinético, a mesma quantidade de lodo na partida ($4,0 \text{ g.L}^{-1}$) e a alimentação com o mesmo substrato sintético, porém o processo de enriquecimento da biomassa Anammox, promoveu uma seleção natural de microrganismos provocando no momento do ensaio concentração de sólidos suspensos voláteis diferentes entre eles. Embora a alimentação do ensaio seja sintética, os dados iniciais do ensaio sofreram interferência da batelada anterior.

Parâmetros cinéticos

Foram avaliados os parâmetros velocidade de consumo de substrato (r_s) e a velocidade específica de consumo de substrato (μ_s) que foram determinadas a partir da regressão exponencial das concentrações de substrato em função do tempo, resultantes dos ensaios cinéticos experimentais, conforme as equações 3 e 4, respectivamente.

$$r_s = - \frac{dS}{dT} \quad (3)$$

Onde:

r_s = velocidade de consumo de substrato ($\text{mgN.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

S = Concentração do substrato (mgN.L^{-1})

T = tempo (h)

$$\mu_s = \frac{1}{X} \left(- \frac{dS}{dT} \right) \quad (4)$$

Onde:

μ_s = velocidade específica de consumo de substrato ($\text{mgN.gSSV}^{-1}.\text{h}^{-1}$)

X = concentração celular ($\text{mgSSV}^{-1}.\text{L}^{-1}$)

Análises físico-químicas

O comportamento cinético dos reatores foi acompanhado em relação às análises: Nitrogênio Amoniacal ($N-NH_4^+$), Nitrato ($N-NO_3^-$), Nitrito ($N-NO_2^-$), pH e Carbono Inorgânico. A análise de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) foi realizada antes do início do ensaio cinético como medida indireta do teor de biomassa. Toda as análises foram realizadas de acordo com a APHA (2005), exceto a análise de Carbono inorgânico que seguiu o método IC, usando um analisador de TOC/TN/IC (TOC-LCPH/CPN, Shimadzu, Kyoto, Japão) seguindo as recomendações do fabricante.

Análise de biologia molecular

Após 261 dias de enriquecimento de biomassa Anammox os reatores com biomassa mista dos 3 locais de coleta inicial de biomassa passaram por análise de PCR (Reação em Cadeia de Polimerase) em comparação com primer universal e apontaram em todos os lodos estudados a presença da bactéria Anammox *Candidatus Anammoxoglobus Propionicus*.

Coefficientes estequiométricos

Neste estudo foram calculados os coeficientes estequiométricos da nitrificação parcial e atividade Anammox (NP/A) em reator de fase única de acordo com as equações 5 a 10, conforme Third et al., (2001).

$$\text{Coeficiente } NO_2^- = \frac{NO_2^- \text{ saída} - NO_2^- \text{ entrada}}{NH_3 \text{ entrada} - NH_3 \text{ saída}} \quad (5)$$

$$\text{Coeficiente } NO_3^- = \frac{NO_3^- \text{ saída} - NO_3^- \text{ entrada}}{NH_3 \text{ entrada} - NH_3 \text{ saída}} \quad (6)$$

$$\text{Coeficiente } H^+ = \left(\frac{\text{Alcalinidade}}{NH_3 \text{ entrada}} \right) \times \left(\frac{14}{50} \right) \quad (7)$$

$$\text{Coeficiente } N_2 = \frac{1 - (\text{Coeficiente } NO_2^- + \text{Coeficiente } NO_3^-)}{2} \quad (8)$$

$$\text{Coeficiente } H_2O = \frac{(4 - \text{Coeficiente } H^+)}{2} \quad (9)$$

$$\text{Coeficiente } O_2 = \frac{(\text{Coeficiente } NO_3^- \times 3) + (\text{Coeficiente } NO_2^- \times 2) + (\text{Coeficiente } H_2O)}{2} \quad (10)$$

Resultados e Discussão

Na Figura 2 é apresentado o comportamento temporal dos 6 reatores em relação ao consumo de nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e carbono inorgânico. Destacando-se o resultado positivo de que em todos os reatores do estudo, todo o nitrogênio amoniacal presente no início do ensaio cinético foi consumido.

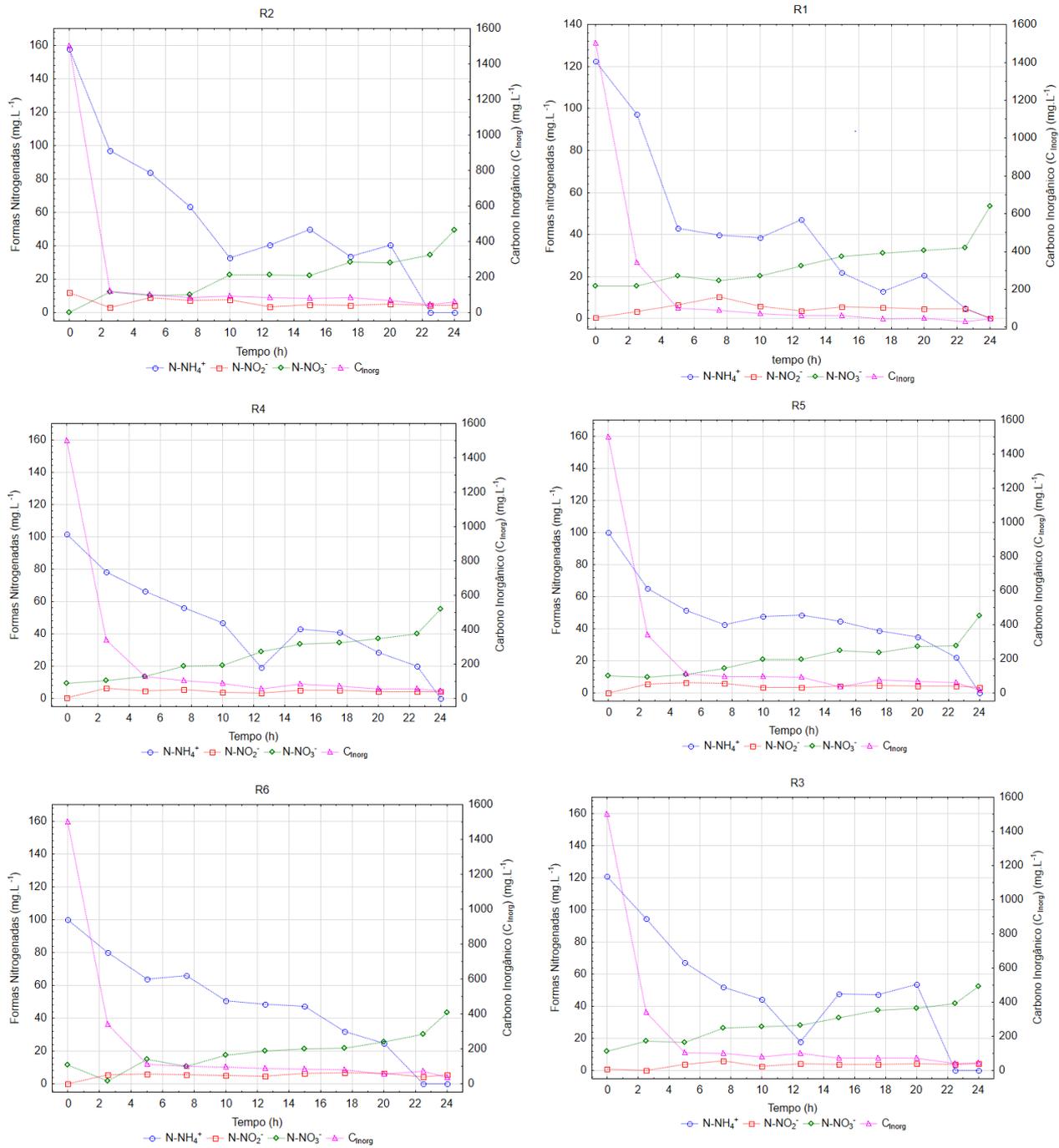


Figura 2. Comportamento temporal das formas nitrogenadas e do carbono inorgânico nos reatores MABR-BS R1 a R6.

Nos 6 reatores os valores de nitrito foram muito baixos, o que é característico de reatores em que o processo Anammox e a Nitritação Parcial ocorrem simultaneamente. Nestes reatores, conforme o nitrito é formado ele já é consumido junto com o nitrogênio amoniacal no processo

Anammox, na relação 1:1,32 (NH_4^+ : NO_2^-) (equação 1). Como o consumo de nitrito é maior, não se nota a redução dos dois compostos na mesma proporção (Strous, et al., 1999).

Em relação ao nitrato todos os reatores apresentaram comportamentos semelhantes, com crescimento do nitrato ao longo do tempo, esse comportamento é característico de reatores Anammox ativos que conforme equação 1 e 2, o processo libera nitrato residual. Na Tabela 2 são apresentados os valores de nitrato residual e do coeficiente estequiométrico equivalente para cada um dos reatores, bem como, a concentração de amônio+nitrito removido e os coeficientes estequiométricos gerados com os dados médios obtidos no ensaio cinético.

Tabela 2. Comportamento dos reatores no ensaio cinético em relação aos parâmetros de entrada e saída de maior importância para o processo Anammox, bem como, em relação aos coeficientes estequiométricos.

Parâmetro	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Nitrato residual (mg.L^{-1})	37,84	49,22	40,69	46,04	37,31	32,01
N- NH_4^+ + N- NO_2^- removido (mg.L^{-1})	84,99	84,61	81,75	78,52	86,93	89,20
Eficiência de remoção de N (%)	61,36	61,01	59,03	56,70	62,77	64,40
Coeficiente estequiométrico O_2	1,00	1,40	1,50	1,69	1,58	1,51
Coeficiente estequiométrico NO_3^-	0,018	0,31	0,33	0,45	0,37	0,32
Coeficiente estequiométrico N_2	0,44	0,48	0,43	0,42	0,46	0,43
Coeficiente estequiométrico H_2O	1,94	1,96	1,95	1,94	1,98	1,96
Coeficiente estequiométrico H^+	0,10	0,07	0,09	0,11	0,03	0,07

Conforme Tabela 2, o reator que mais aproximou o coeficiente estequiométrico do valor teórico para formação de nitrato da equação 2 (0,11 mol) foi o reator R1 com 0,018 mol de nitrato gerado para cada 1 e 1,32 mol de NH_4^+ e NO_2^- removidos para forma gasosa N_2 . Do ponto de vista ambiental o melhor resultado é referente ao reator R1, pois o mesmo apresenta o menor coeficiente estequiométrico na produção de nitrato, ou seja, apresentou a maior remoção de nitrogênio amoniacal e nitrito com a menor geração de nitrato, que no meio ambiente se torna um agente tóxico (Cao, 2018).

Martins et al. (2018) ao realizarem ensaio semelhante atingiu relação molar entre amônio, nitrito e nitrato em 1:1,24:0,34 para efluente sintético com entrada de 73/67 entre N- NH_4^+ e N- NO_2^- , sendo a quantidade de nitrato encontrada no referido estudo semelhante aos reatores R2, R3, R5 e R6. Yao et al. (2015) alimentaram um reator Anammox com efluente sintético com 1:1,32 entre N- NH_4^+ e N- NO_2^- e encontraram como coeficiente estequiométrico para o nitrato 0,11 mol, enquanto a estequiometria teórica esperada era de 0,26, corroborando com valor estequiométrico prático de nitrato inferior ao valor teórico, como encontrado no reator R1 na presente pesquisa.

Na Figura 3 são apresentados os valores de pH durante o ensaio cinético nos 6 reatores. Em todos os reatores o pH inicial foi acima de 8,0, decaindo até próximo à neutralidade, devido ao processo de nitrificação parcial que consiste na transformação de nitrogênio na forma amoniacal para forma de nitrito, com simultâneo consumo de alcalinidade pelas bactérias oxidadoras de amônia (BOA) ($7,14 \text{ mg de CaCO}_3$ por mg de N-NH_4^+) (Metcalf & Eddy, 2003). O consumo de alcalinidade pode ser visualizado também em todos os gráficos da Figura 2, através do consumo de carbono na forma inorgânica. O consumo mais rápido de alcalinidade foi notado no reator R2, em que em 2,5h o nível de alcalinizante baixou de 1,5g para 0,12g. Esse maior consumo no R2 pode ser justificado pela maior concentração de biomassa ($5,93 \text{ g.L}^{-1}$ expressa em SSV)..

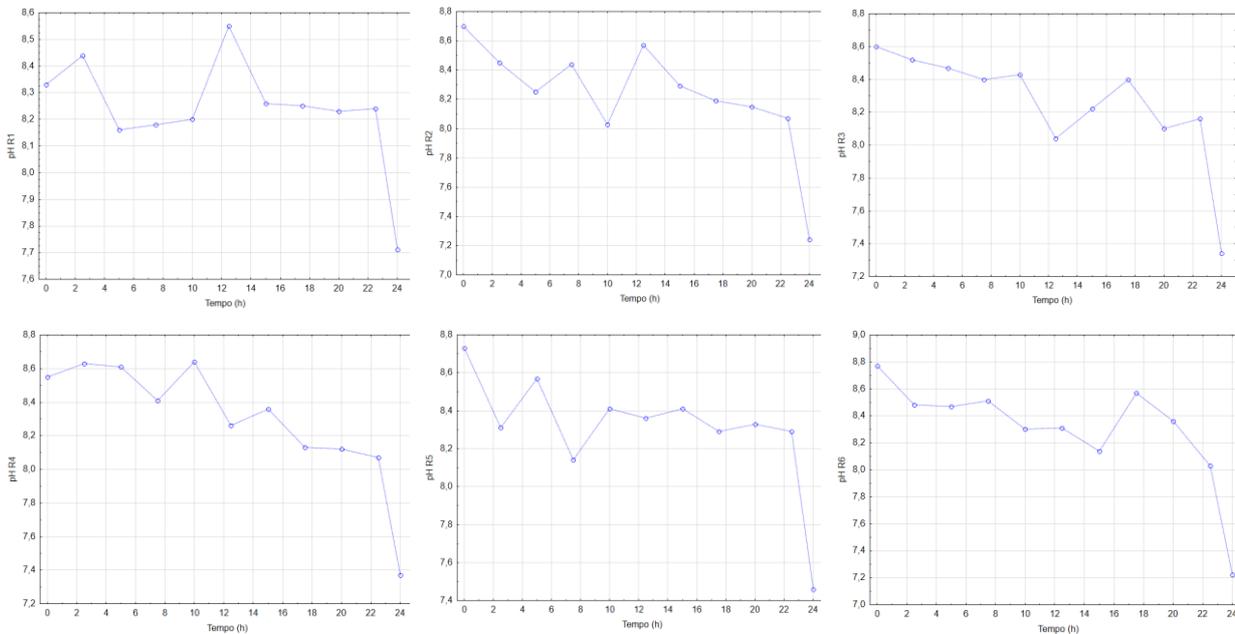


Figura 3. Variação Temporal do pH no ensaio cinético conduzido nos reatores MABR-BS R1 a R6

Na Tabela 3 são apresentadas as velocidades de remoção de nitrogênio média e máxima e as velocidades específicas de remoção de nitrogênio média e máxima, obtidas no ensaio cinético nos reatores R1 a R6.

Tabela 3. Velocidades do consumo de nitrogênio e velocidades específicas de consumo de nitrogênio, expressas em valores médios para cada reator MABR-BS do estudo.

Parâmetro cinéticos	R1	R2	R3	R4	R5	R6
r_s médio (mgN. L ⁻¹ .h ⁻¹)	29,73	33,64	35,62	33,74	29,11	30,82
r_s máximo (mgN. L ⁻¹ .h ⁻¹)	58,08	56,19	56,32	47,85	40,35	43,70
μ_s médio (mgN.gSSV ⁻¹ h ⁻¹)	29,43	33,50	33,62	33,42	28,90	30,34
μ_s máximo (mgN.gSSV ⁻¹ h ⁻¹)	57,71	56,02	53,88	47,46	40,09	43,12

Chini et al., (2016) apresentam velocidade média de remoção de N (r_s) de 19,53 e 28,66 mg. L⁻¹.h⁻¹, para as formas de amônio e nitrito, respectivamente, ao operar um reator Anammox EGSB (do Inglês *Expanded Granular Sludge Bed*) alimentado com efluente sintético. No presente estudo o parâmetro cinético r_s total para soma (N-NH₄⁺ + N-NO₂⁻) manteve-se em todos os reatores superior a 29 mgN. L⁻¹.h⁻¹ e atingiu nos reatores R1, R2 e R3 valores máximos de (r_s) superior à soma das velocidades dos referidos autores (19,53 + 28,66 = 49,19 mgN. L⁻¹.h⁻¹), indicando a compatibilidade dos lodos do presente estudo com o lodo Anammox de alta performance usado por Chini et al., (2016).

Os dados cinéticos obtidos pela Equação 2 (μ_s) foram ajustados ao modelo matemático exponencial, e as equações que descrevem o comportamento da velocidade específica de consumo geral das formas nitrogenadas (N-NH₄⁺ + N-NO₂⁻) estão apresentadas na Figura 4.

Os ensaios cinéticos que apresentaram maiores coeficientes de correlação (r^2) entre os valores práticos e o modelo matemático usado no ajuste, foram os ensaios realizados no reator R1 e R6 com $r^2 = 0,9042$ e $r^2 = 0,9052$, respectivamente. A menor correlação foi encontrada no reator R4 com $r^2 = 0,7183$. Yao et al. (2015) também utilizaram modelo exponencial para ajuste dos dados atingindo $r^2 = 0,98$ e $r^2 = 0,97$ para o consumo de amônio e nitrito, respectivamente.

Visando corroborar os resultados do presente trabalho com outras pesquisas, a Tabela 4 apresenta trabalhos semelhantes sobre cinética da remoção de nitrogênio via Anammox.

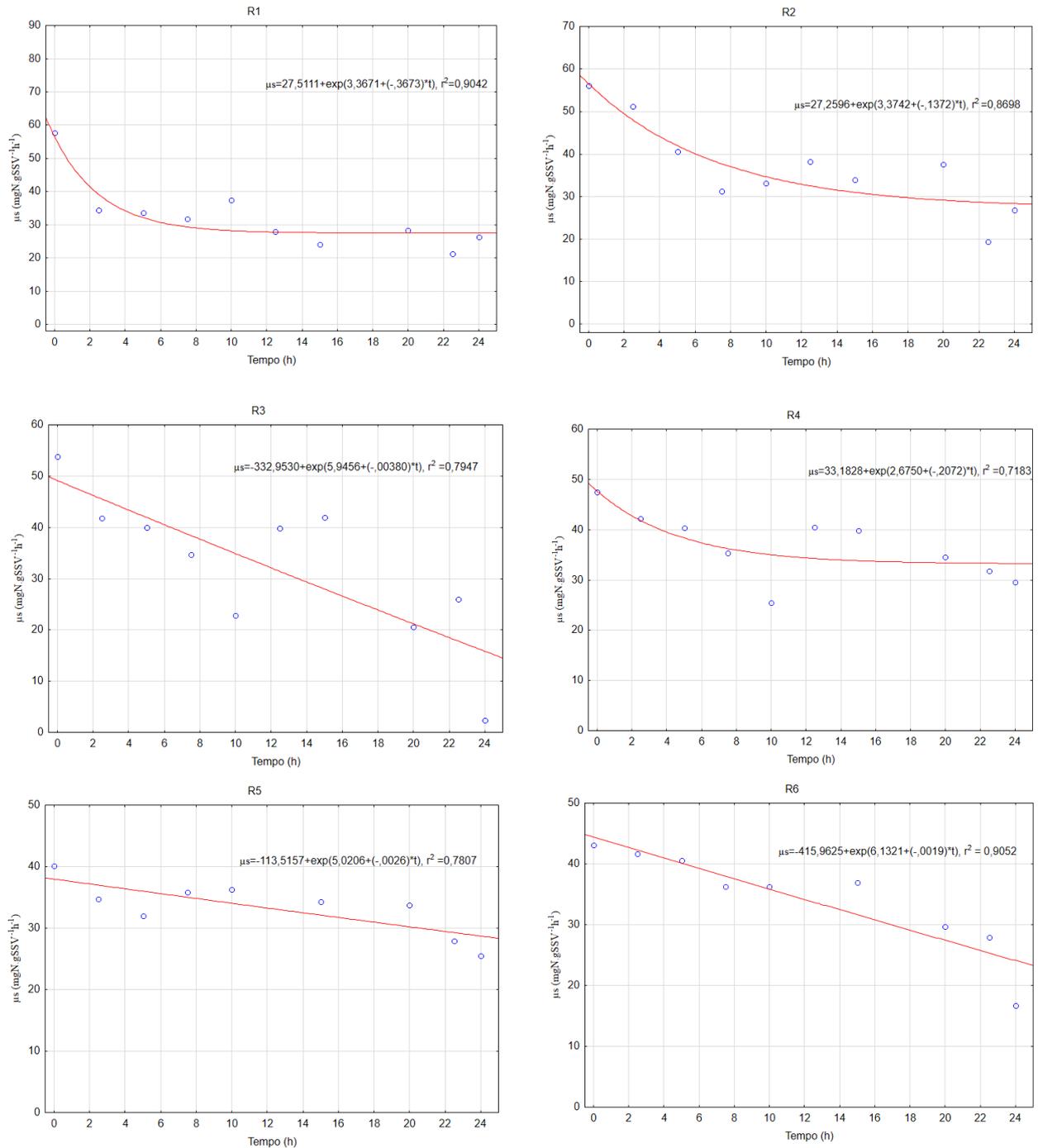


Figura 4. Velocidade específica de consumo de nitrogênio e modelos matemáticos exponenciais melhor ajustados ao comportamento de remoção biológica de nitrogênio atingido nos reatores MBR-BS.

Tabela 4. Velocidade específica de consumo de nitrogênio via Anammox relatada na literatura.

Parâmetro	Valor de μ s	Reator	Alimentação	Autoria
μ s (mgN-NH ₄ ⁺ .gSSV ⁻¹ .h ⁻¹ ;mgN-NO ₂ ⁻ .gSSV ⁻¹ .h ⁻¹)	Teste 1: 20,11 e 30,03; Teste 2: 19,38 e 14,22 para N-NH ₄ ⁺ e N-NO ₂ ⁻ , respectivamente	Testes de atividade de lodo Anammox conduzidos em batelada	Alimentação sintética, rica em amônio e nitrito.	Chini et al., (2016)
μ s (mgN.gSSV ⁻¹ .d ⁻¹)	0,4 valor máximo	Reator RBS inoculado com Lodo enriquecido Anammox proveniente de ETE municipal, com 3 meses de enriquecimento.	Alimentação sintética, com 273 mg.L ⁻¹ de NanO ₂ e 210 mg.L ⁻¹ de (NH ₄) ₂ SO ₄ e solução de micronutrientes.	Noophan et al. (2015)
μ s (mgN-NH ₄ ⁺ .gSSV ⁻¹ .h ⁻¹ ;mgN-NO ₂ ⁻ .gSSV ⁻¹ .h ⁻¹)	342,01 e 337,80 para N-NH ₄ ⁺ e N-NO ₂ ⁻ , respectivamente	SBR, testando diferentes relações de alimentação H ₂ N ₂ :NH ₄ ⁺ :NO ₂ ⁻ .	Sintética com relação máxima de 100:65 entre NH ₄ ⁺ :NO ₂ ⁻ .	Yao et al. (2015)
μ s (mgN.gSSV ⁻¹ .d ⁻¹)	850 para o 1º dia de experimento; após 100 dias de operação 528.	SBR com controle de temperatura em 15°C e 30°C.	Sintética relação 1:1 entre NH ₄ ⁺ :NO ₂ ⁻ .	Wang et al., (2021)
μ s (mgN.gSSV ⁻¹ .h ⁻¹)	67,1; 64,2; 72,5; 61,0	SBR com diferentes faixas de agitação.	Sintética com NH ₄ ⁺ :NO ₂ ⁻ 31,6/32,8 73/67 92,2/67,3	Martins et al., (2018)

A maioria das pesquisas apresentadas na Tabela 3, apresentam velocidade específica de remoção de nitrogênio compatível com os valores médios e máximos de μ s encontrada nos reatores do presente estudo. Destaca-se os valores apresentados por Martins et al. (2018), que foram mais próximos à presente pesquisa e possui características de entrada na alimentação mais próximos dos valores do presente ensaio cinético.

Uma observação importante a se fazer ao estudar a cinética do processo Anammox é relativa aos ensaios realizados por Wang et al., (2021), que chegaram a uma taxa inicial de 850 mgN.gSSV⁻¹.d⁻¹ e manteve ainda que menor uma alta taxa de remoção de N com 528 mgN.gSSV⁻¹.d⁻¹, demonstrando a alta performance de reatores Anammox operados com altas taxas de nitrogênio aplicada.

Em conformidade com o comentário anterior, os reatores R1, R2 e R3, observando a Figura 2, apresentaram indícios de entrar em velocidade linear baixa no intervalo de 8 a 16h, indicando que

para aproveitar a fase exponencial de consumo de nitrogênio, o tempo de detenção poderia ser reduzido permitindo, a ampliação da carga de nitrogênio a ser aplicada.

Considerações Finais

Os ensaios cinéticos demonstraram que existe uma progressão exponencial no consumo de nitrogênio em função do tempo, onde o destaque foi do reator R1 que apresentou μ_{\max} de 57,71 mgN.gSSV⁻¹.h⁻¹. Os reatores R1, R2 e R3 apresentaram fase exponencial mais visual que variou entre 8 e 16h, indicando que o tempo de detenção hidráulica tem potencial para ser reduzido, otimizando o processo Anammox de remoção de nitrogênio.

O reator com melhor correlação do ajuste dos dados ao modelo e com índice mais baixo de produção residual de nitrato foi o reator R1, que foi inoculado com lodo anaeróbio de estação de tratamento de esgoto doméstico. No que se refere à produção de nitrato nos demais reatores todos apresentaram comportamento semelhante com produção molar de nitrato 3 vezes maior que a estequiometria teórica. O reator R4 apresentou a maior produção de nitrato (R4=0,44 mol de N-NO₃⁻, teórico= 0,11 mol de N-NO₃⁻).

É importante destacar que embora a biomassa Anammox tenha se desenvolvido em todos os reatores, a fonte de biomassa de melhor desempenho, foi o lodo coletado na estação de tratamento de esgoto doméstico. Esse resultado é muito positivo pois essa é uma fonte de biomassa de fácil acesso e grande diversidade microbiológica, podendo ser facilmente explorada no desenvolvimento de biomassa robustas para aplicação em reatores Anammox de escala real.

O modelo MABR-BS se mostrou satisfatório na velocidade de remoção de nitrogênio, corroborando os resultados da literatura e demonstrando indicativos de que os reatores em especial R1, R2 e R3 têm potencial de reagir positivamente ao aumento de carga em futuras pesquisas.

Agradecimentos

À Capes, Campus France, Fundação Araucária e CNPq pelas bolsas de estudos concedidas aos estudantes de doutorado e iniciação científica.

Referências Bibliográficas

American Public Health Association – APHA. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21. ed. Washington, DC: APHA.

- Augusto, M.R., Camiloti, P.R., Souza, T.S.O. 2018. Fast start-up of the single-stage nitrogen removal using anammox and partial nitritation (SNAP) from conventional activated sludge in a membrane-aerated biofilm reactor. *Bioresource Technology* 266, 151–157.
- Cao, S.M.S. 2018. Nitrificação e desnitrificação em situações críticas de substrato. (Tese de doutorado) – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.
- Chini, Kunz, A., Viancelli, A., Scussiato, L.A., Dias, J.R., Jacinto, I.C. 2016. Recirculation and aeration effects on deammonification activity. *Water, air, Soil Pollut* 227, 67.
- Gong, Z., Yang, F., Liu, S., Bao, H., Hu, S., & Furukawa, K. 2007. Feasibility of a membrane-aerated biofilm reactor to achieve single-stage autotrophic nitrogen removal based on Anammox. *Chemosphere*, 69(5), 776–784.
- Gupta, H., P. Rasad, et al. 2019. Evaluation of corncob as a bio-carrier for the enrichment of anammox bacteria using activated sludge as seed. **Biocatalysis And Agricultural Biotechnology**, [s.l.], v. 19, p.101140-101144.
- Li, X., Sun, Y., Wang, Z., He, Z. 2019. Theoretical understanding of the optimum conditions for a mainstream granular nitritation-anammox reactor coupled with anaerobic pretreatment. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 669, p.683-691.
- Martins, T. H., Souza, T. S. O., & Varesche, M. B. A. 2018. The Influence of Stirring Speed, Temperature and Initial Nitrogen Concentration on Specific Anammox Activity. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 60(0), 1–11.
- Metcalf & Eddy. 2003. *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. 3. ed. New York: Mc Graw Hill.
- Morales, N., Val Del Río, Á., Vázquez-Padín, J.R., Méndez, R., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L. 2015. Integration of the Anammox process to the rejection water and main stream lines of WWTPs. *Chemosphere* 140, 99–105.
- Mulder, A.; Van De Graaf, A. A.; Roberson, L. A.; Kuenem, J. G. 1995. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.*, v. 16, p. 177-184.
- Noophan, P.; Boonyawat, T.; Saengsuwan, S.; Larpiattaworn, S. 2015. Mixing Intensity Effects of Attached Growth on Enriched Anammox Cultures. *Environment Asia*, 7(1), 104–111.
- Sliekers, A. O. et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor. *Water Research*, v. 36, n. 10, p. 2475–2482, 2002.
- Strous, M., Heijnen, J.J., Kuenen, G.J., Jetten, M.M.S. 1998. The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50, 589–596.
- Third, K. A et al. 2001. The CANON system (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria. *Systematic and applied microbiology*, v. 24, n. 4, p. 588–596.
- Wang, S., Ishii, K., Yu, H., Shi, X., Smets, B. F., Palomo, A., & Zuo, J. 2021. Stable nitrogen removal by anammox process after rapid temperature drops: Insights from metagenomics and metaproteomics. *Bioresource Technology*, 320(PA), 124231.
- Yao, Z., Lu, P., Zhang, D., Wan, X., Li, Y., & Peng, S. 2015. Stoichiometry and kinetics of the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) with trace hydrazine addition. *Bioresource Technology*, 198, 70–76.
- ZHU, G. et al. 2008. Biological Removal of Nitrogen from Wastewater. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 192, p. 159-195.

AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO - JUSSARA NA REMOÇÃO DE POLUENTES

| ID 19376 |

1Flávia Crescencio, 2Vanessa Daneluz Gonçalves, 3Luana Ricken Gonçalves Dias, 4Maira Juliana Felix de Souza Trevisan

Universidade Estadual de Maringá, e-mail: ra96541@uem.br¹; Universidade Estadual de Maringá, e-mail: vdgoncalves@uem.br²; Consórcio Intermunicipal de Saneamento do Paraná- CISPARG, e-mail: saneamento1.cispar@consorcio cispar.com.br^{3;4}

Palavras-chave: Saneamento básico; lagoas de estabilização; recursos hídricos.

Resumo

O presente estudo teve como objetivo analisar o desempenho na remoção de poluentes da Estação de Tratamento de Esgoto Jussara, localizada no município de Jussara no estado do Paraná. A ETE-Jussara é composta por tratamento preliminar (gradeamento, desarenador e calha Parshall), seguido do tratamento secundário (duas lagoas anaeróbias em paralelo, e uma lagoa facultativa em série) e tratamento terciário (cloração). As informações da ETE-Jussara, assim como dos parâmetros de qualidade do esgoto bruto e tratado, foram disponibilizadas pela SAMAE- Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Jussara. Ao todo, foram analisados oito parâmetros de qualidade: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), fósforo total (PT), nitrogênio amoniacal (NH₃), sólidos sedimentáveis (SSed), sólidos suspensos totais (SST), óleos minerais (OM) e óleos vegetais e gorduras animais (OVG); monitorados de janeiro a dezembro de 2019. Com estes dados, a ETE-Jussara foi avaliada quanto ao seu potencial de eficiência de remoção de poluentes, e quando pertinente, os parâmetros de qualidade foram confrontados quanto ao disposto nas resoluções nº 021/09-SEMA (Secretaria do Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos do Paraná) e CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº430, de 13 de maio de 2011. Entre os resultados, foram calculadas as seguintes médias de eficiências de remoção (considerando 12 meses, exceto valores negativos ou ausentes): 68,57±13,87% DQO; 76,28±12,61% DBO; 9,93±10,87% PT; 7,65±15,67% NNH₃; 84,11±26,88% SSed; 61,61±28,65% SST; 55,43±31,09% OM; e 90,24±15,67% OVG. Foi observado situações em desconformidade legal para o parâmetro DBO apenas nos meses de janeiro e fevereiro (eficiência menor que 60%), e conformidade legal dos parâmetros OM e OVG

em todo o período avaliado. De modo geral, foi verificada tendência de aumento da eficiência de remoção com o tempo para DQO, DBO, SSed, SST, OM e OVG. E eficiência esporádica na remoção de nutrientes, PT e NNH3. Sugere-se que o baixo tempo de detenção hidráulico da lagoa facultativa (menor que 10 dias), seja responsável pelos casos de ineficiência do sistema. Neste caso, o presente estudo propõe como medidas de solução para ETE-Jussara: (i) a adoção de chicanas na lagoa facultativa, as quais poderiam atuar como barreiras hidráulicas para aumentar a perda de carga e auxiliar na sedimentação de sólidos, com conseqüente aumento da eficiência do sistema; ou (ii) adoção de sistema de aeração na lagoa facultativa, transformando-a em uma lagoa aerada, e acrescentando uma nova unidade de tratamento após a lagoa aerada, como um decantador secundário ou uma lagoa de polimento, para que ocorra a sedimentação dos sólidos revolvidos pela aeração da lagoa anterior; ou (iii) implantação de uma nova lagoa após a facultativa, sugere-se a lagoa de polimento. E por fim, recomenda-se a realização eventual do monitoramento dos parâmetros de qualidade entre as lagoas anaeróbias e facultativa, para verificar as eficiências de remoção de poluentes de cada lagoa e assim, identificar com mais precisão a localização dos problemas e ineficiências. Além, da definição de um protocolo de operação e manutenção da ETE.

Introdução

Comparado aos demais países, o Brasil é privilegiado em termos de disponibilidade de recurso hídrico, porém esse recurso é distribuído de maneira heterogênea pelo país, a exemplo disso, estima-se que 80% dos corpos hídricos superficiais estão localizados na bacia Amazônica, região com baixa densidade demográfica (ANA, 2020). Adicionalmente, espera-se que até o ano de 2030 ocorra aumento da demanda por água em 23% Ana, 2020, fato que salienta a importância do gerenciamento dos recursos hídricos com o propósito de reduzir a poluição hídrica gerada por ações antrópicas, bem como, fazer sua correta distribuição e preservação, segundo os autores dados coletados no ano de 2019 apontam que 61,9% da população urbana tem acesso a rede coletora de esgotos, no entanto, somente 54,1% recebe tratamento.

Ao todo, aproximadamente 46% da população (que representa 96 milhões de pessoas) não tem acesso a tratamento de esgoto, sendo apenas 49% dos esgotos coletados direcionados a Estações de Tratamento de Esgotos (ETE), parte desses efluentes não tratados são despejados diretamente nos corpos d'água, sendo um dos fatores críticos da poluição hídrica no país (ANA, 2020). Nos dias atuais há uma grande variedade em tecnologias de tratamento nas ETEs, onde a melhor escolha deve ser realizada com base nas características e economia do local. Nessa perspectiva, o Brasil possui

condições meteorológicas e climáticas favoráveis à remoção de poluentes por meio de lagoas de estabilização, objeto de estudo deste trabalho, que representa 35% do total ETEs instaladas.

No entanto, é importante ressaltar os desafios acerca da implantação de saneamento básico em pequenas comunidades, onde o recurso financeiro disponível atua como um limitante na implantação e ampliação de estações de tratamento de água e esgoto (ANA, 2020), bem como na operação e monitoramento. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência na remoção de poluentes da Estação de Tratamento de Esgoto Jussara, a partir da análise de parâmetros de qualidade monitorados por 12 meses, e propor com base nos resultados, medidas e atividades para aumentar seu desempenho.

Material e Métodos

Situada no município de Jussara-PR, a Estação de Tratamento de Esgoto Jussara (ETE Jussara) está localizada a 200 metros da zona urbana com acesso através da BR-158, o corpo receptor é o Rio Ligeiro que pertence à bacia do Rio Ivaí com montante localizada na cidade de Araruna-PR e Jusante no rio Ivaí. A vazão média da ETE Jussara referente a 2018 totaliza 8,81 L/s, atendendo, neste ano, 6.343 pessoas, representando mais de 90% da população, que conforme IBGE (2017), referente ao censo realizado em 2010, é de 6.610 habitantes. A ETE Jussara é constituída por um sistema de tratamento preliminar (desanador e gradeamento), secundário (duas lagoas anaeróbias e uma facultativa) e terciário (cloração).

O projeto atual da SAMAE – Serviço Autônomo de Água e Esgoto, visa à ampliação e adequação do sistema ETE-Jussara para atender as legislações e parâmetros do lançamento do efluente tratado, com memorial descritivo elaborado em 17 de maio de 2019, tendo como responsável por esta obra a Doré Engenharia Ltda. O empreendimento está com processo de outorga para lançamento em andamento, e no presente, utiliza como base os parâmetros dispostos na licença de operação emitida pelo Instituto Ambiental do Paraná nº5887.

Para a realização deste trabalho, a empresa SAMAE disponibilizou o memorial descritivo de seu projeto de ampliação da Estação de Tratamento de Esgoto e o plano de controle ambiental (PCAS), com informações gerais e específicas do empreendimento. Também foram cedidos os relatórios mensais no período de doze meses (de janeiro à dezembro de 2019), contendo resultados de análises de qualidade de amostras do esgoto bruto e tratado da ETE-Jussara. Assim, os resultados dos parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), fósforo total (PT), nitrogênio amoniacal (NH₃), sólidos sedimentáveis (SSed), sólidos suspensos totais (SST), óleos minerais (OM) e óleos vegetais e gorduras animais (OVG); foram analisados em

termos de média, desvio padrão e eficiência de remoção; comparando-os com a literatura e a legislação ambiental vigente.

Tabela 1: Dimensões Lagoas Anaeróbias, Lagoa Facultativa I e Lagoa Facultativa II.

Dimensões	Lagoas Anaeróbias	Lagoa facultativa I	Lagoa facultativa II
Comprimento	92,00m	162,00m	125,00m
Largura	15,50m	37,00m	37,50m
Profundidade Útil	2,50m	1,20m	1,55m
Profundidade Total	3,00m	1,70m	2,05m
Volume Útil	3.421,33m ³	6.333,04m ³	6.965,49m ³
Volume Total	4.071,59 m ³	9.628,31m ³	±9.212,42 m ³
Vazão Média	761,18 m ³ /d	761,18 m ³ /d	761,18 m ³ /d
Tempo De Detenção Hidráulica	4,49 d	8,3 d	9,2d

Fonte: SAMAE (2019)

Resultados e discussões

Os resultados dos parâmetros monitorados entre os meses de janeiro e dezembro de 2019, foram avaliados em termos de valores máximos e mínimos obtidos (média e desvio padrão), bem como sua conformidade com legislação ambiental vigente e recomendações da literatura, verificando a evolução dos parâmetros ao longo do tempo e a eficiência de remoção dos contaminantes. A Tabela 1 contém os resultados (em termos de média ± desvio padrão) dos parâmetros de qualidade monitorados por 12 meses no esgoto afluente à ETE-Jussara (esgoto bruto) e no esgoto efluente à estação (esgoto tratado), além de resultados de eficiência de remoção para o período. Na Figura 1, pode-se visualizar os resultados mensais dos parâmetros de qualidade Demanda Bioquímica de Oxigênio e Demanda Química de Oxigênio.

De acordo com Jordão e Pessôa (2011), a DQO dos esgotos domésticos varia de 200 a 800 mg/L, no presente estudo, foi determinado valor médio afluente de 1160,83±157,81 mg/L (Tabela 2), acima da faixa de variação apresentada pelos autores. A legislação Federal CONAMA n° 430 de 2011, não estabelece valor máximo de lançamento de DQO para o controle de corpos d'água, sendo opcional sua implementação na legislação estadual. Neste contexto, a resolução da Secretaria do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos do Paraná, SEMA n° 021/09, dispõe quanto ao parâmetro DQO, a concentração máxima de 225 mg/L no esgoto tratado. Nessa perspectiva, nota-se que apesar do predomínio das concentrações de DQO efluente acima do disposto na resolução supracitada

(Figura 1a), verifica-se a tendência de redução das concentrações no tempo, mais especificadamente, nos meses de novembro (220 mg/L) e dezembro (183 mg/L) e atendimento ao limite estabelecido em resolução. Concomitantemente, verifica-se o aumento da eficiência de remoção determinada nesses meses (Figura 1b). Adicionalmente, salienta-se a eficiência de remoção de DQO média calculada para no período, de $68,57\% \pm 13,87\%$ (Tabela 2) e a máxima eficiência de remoção de DQO foi de 82,41% no mês de novembro.

Tabela 2: Resultados em termos de média e desvio padrão dos parâmetros de qualidade DQO, DBO, P, NNH3, SSed, SST, OM e OVG monitorados no esgoto afluente e efluente à ETE-Jussara, além de eficiência de remoção.

Parâmetros	Média \pm desvio padrão		Eficiência de remoção (%)
	Afluente	Efluente	
Demanda Química de Oxigênio-DQO, mg/L	1160,83 \pm 157,81	357,25 \pm 145,33	68,57 \pm 13,87
Demanda Bioquímica de Oxigênio-DBO, mg/L	727,00 \pm 128,36	166,91 \pm 79,22	76,28 \pm 12,61
Fósforo total-PT, mg/L	8,76 \pm 1,60	8,23 \pm 1,48	9,93 \pm 10,87
Nitrogênio Amoniacal-NNH3, mg/L	45,33 \pm 10,94	47,86 \pm 13,44	7,65 \pm 15,67
Sólidos Sedimentáveis-SSed, ml/L	6,49 \pm 3,58	1,38 \pm 3,35	84,11 \pm 26,88
Sólidos Suspensos Totais-SST, mg/L	435,09 \pm 185,88	152,91 \pm 127,90	61,61 \pm 28,65
Óleos Minerais-OM, mg/L	16,70 \pm 8,66	5,83 \pm 3,31	55,43 \pm 31,09
Óleos Vegetais e Gorduras animais-OVG, mg/L	160,27 \pm 46,23	14,89 \pm 13,45	90,24 \pm 15,67

Fonte: SAMAE (2019)

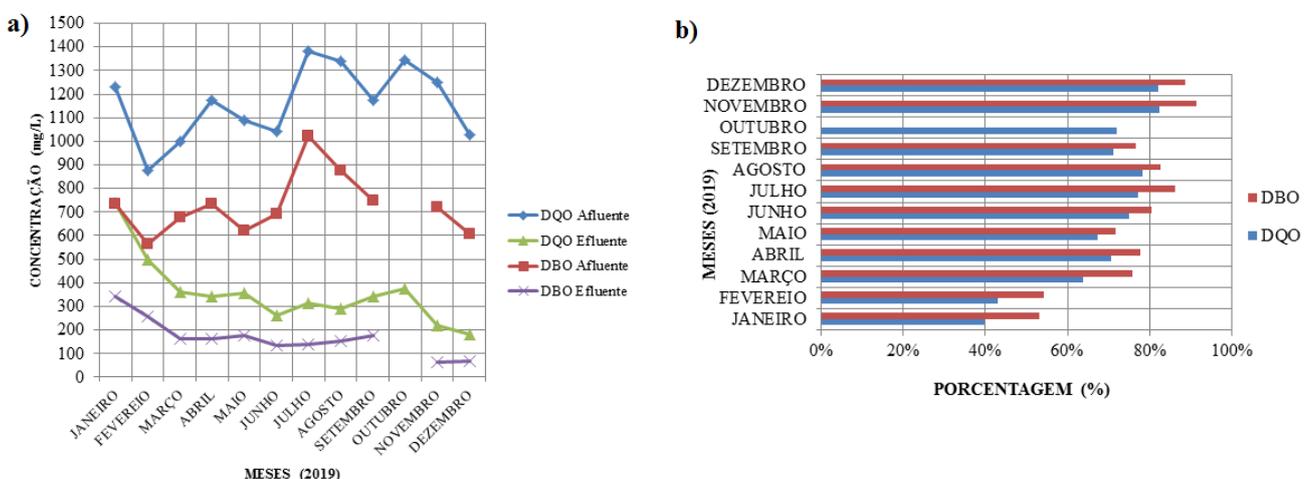


Figura 1: Resultados mensais dos parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) monitorados no esgoto afluente e efluente à ETE-Jussara: (a) Evolução dos parâmetros no tempo; (b) Eficiência de remoção
Fonte: SAMAE (2019)

Esta tendência de redução da concentração com o tempo, e concomitante aumento da eficiência de remoção, também foi observada nos resultados de DBO (Figura 1). De acordo com a legislação comparativa, resolução CONAMA n ° 430/11, a DBO do esgoto tratado não pode ultrapassar o valor de 120 mg/L; enquanto a resolução SEMA n°021/09 estabelece valores máximos de até 90 mg/L para a DBO tratada. Pela análise da Figura 1a, os meses de novembro (62 mg/L) e dezembro (68 mg/L) se enquadram conforme a legislação presente nas resoluções citadas. A análise do valor médio obtido para o parâmetro DBO (esgoto tratado) no período monitorado, de 166,91±79,22 mg/L (Tabela 1), está 39% acima do limite máximo permitido pela resolução CONAMA n°430/11; e está 85% acima do limite máximo permitido pela Resolução SEMA n°021/09.

Entretanto, a resolução CONAMA n ° 430/11, estabelece o padrão de lançamento de 120 mg/L de DBO pode ser ultrapassado, caso o sistema apresente eficiência de remoção mínima de 60% (exceto quando há estudos comprobatórios da capacidade de autodepuração do corpo hídrico com quantidades maiores de DBO). Neste caso, obteve-se a média de eficiência de remoção de DBO de 76,28% (Tabela 2), o que representa 16,28% acima do mínimo exigido. Apenas nos meses de janeiro e fevereiro foram observados valores eficiência de remoção de DBO (53,13% e 54,16%, respectivamente) abaixo do sugerido na resolução supracitada (Figura 1b). Segundo Von Sperling (1996), as eficiências típicas de remoção de DBO em sistemas de tratamento de lagoa anaeróbia seguido por lagoa facultativa é de 70-90%. Neste caso, a máxima eficiência de remoção de DBO foi de 91,39%, observada durante o mês de novembro.

De acordo com Von Sperling (1996), as características do esgoto, tais como concentrações de DQO e DBO, estão relacionadas ao uso que a água residual foi submetida, fatores climáticos, sociais, econômicos e hábitos populacionais, que interferem na sua qualidade. O mesmo autor sugere para esgotos domésticos brutos que a relação DQO/DBO varia entre 1,7 a 2,4. Para o esgoto da ETE-Jussara, esta relação média foi de 1,59, caracterizando uma relação baixa, em que a fração biodegradável é elevada, e dessa forma, é indicada para tratamento biológico. Nessa perspectiva a empresa optou pelos tratamentos adequados, investindo em lagoas anaeróbias e facultativas.

No entanto, conforme, Leo, 2008 a lagoa anaeróbia deve ter o TDH - Tempo de Detenção Hidráulica de 4 a 6 dias. Como foi exposto na (Tabela 1), o TDH é de 4,49 d que corresponde a aproximadamente 4 dias e 12h, estando em conformidade com o sugerido. Segundo Von Sperling (1996) na lagoa facultativa o TDH deve ser superior a 20 dias para a obtenção de uma eficiência remoção de poluentes satisfatória, contudo, conforme os dados repassados da empresa SAMAE (Tabela 1) apresentam valores de TDH inferiores a 10 dias, fato que pode comprometer a eficiência de remoção dos poluentes.

Em termos de concentração de nutrientes, a Figura 2 contém os resultados mensais dos parâmetros de qualidade fósforo total e nitrogênio amoniacal, ambos em concentração (Figura 2a) e quanto a eficiência de remoção (Figura 2b).

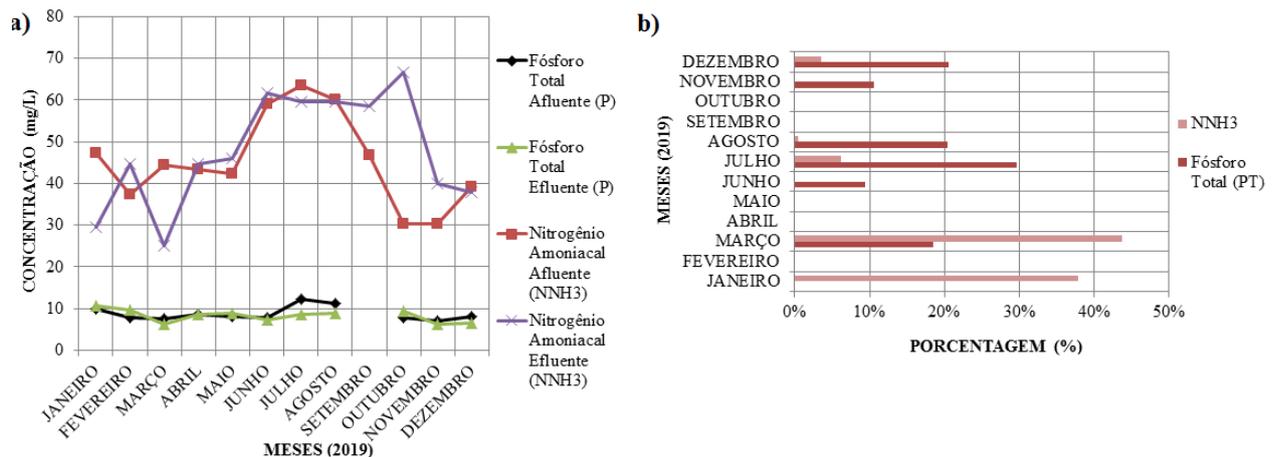


Figura 2: Resultados mensais dos parâmetros fósforo total (PT) e nitrogênio amoniacal (NNH3) monitorados no esgoto afluente e efluente à ETE-Jussara: (a) Evolução dos parâmetros no tempo; (b) Eficiência de remoção
Fonte: SAMAE (2019)

Pela Figura 2a, verifica-se que o PT afluente à ETE-Jussara não possui elevada ao longo do período avaliado, logo, seu desvio padrão é baixo e todos os valores estão bem próximos da média calculada ($8,76 \pm 1,60$ mg/L, Tabela 2), com valor máximo observado no mês de julho (12,15 mg/L) e mínimo em novembro (7,08 mg/L). Após o tratamento na ETE-Jussara, foi calculada a concentração média de PT de $8,23 \pm 1,48$ mg/L para o período de 12 meses (Tabela 2). A máxima concentração de PT no esgoto tratado foi de 10,66 mg/L (janeiro) e a mínima de 6,19 mg/L (março). Em termos de eficiência de remoção de PT, foi calculada para o período de 12 meses o valor de $9,93 \pm 10,87\%$ (considerando apenas os valores positivos), com eficiência máxima de remoção no mês de julho ($\sim 30\%$). No mês de setembro o relatório de análises não apresentava dados para o parâmetro.

O esgoto afluente à ETE-Jussara, apresentou concentração média de NNH_3 de $45,33$ mg/L $\pm 10,94$ para o período monitorado; superior à média efluente de $47,86 \pm 13,44$ (Tabela 2). O aumento da concentração de nitrogênio amoniacal, pode estar relacionado aos processos de degradação microbológica, em que a taxa de biodegradação do nitrogênio orgânico à amônia, é maior que a taxa de oxidação da amônia à nitrito e deste à nitrato. Fato que corrobora com o baixo tempo de detenção na lagoa facultativa que conforme a tabela 1 é < 10 dias, pelo qual não há tempo hábil para a realização dos processos de oxidação do nitrogênio amoniacal. Assim, para os cálculos de eficiência de remoção

de NNH_3 , foram contabilizados apenas os valores positivos. Neste caso, foi observado a máxima eficiência de remoção de NNH_3 no mês de março, 43,82% (Figura 2b).

As resoluções CONAMA n° 430/11 e a SEMA n° 021/09, não estabelecem limites de Fósforo (PT) e de nitrogênio amoniacal (NNH_3) no lançamento de esgotos. Entretanto, a CONAMA n° 430/2011, sugere que o órgão ambiental competente pode exigir o valor mínimo de 20,0 mg/L de NNH_3 no esgoto tratado. A respeito dos Sólidos Sedimentáveis a resolução CONAMA n° 430/11 estabelece valores máximos no lançamento de 1ml/L em teste imhoff, enquanto a resolução estadual SEMA 021/09 não define parâmetros. A Figura 3 apresenta os resultados mensais de sólidos sedimentáveis (SSed) e de sólidos suspensos totais (SST), no esgoto bruto e tratado.

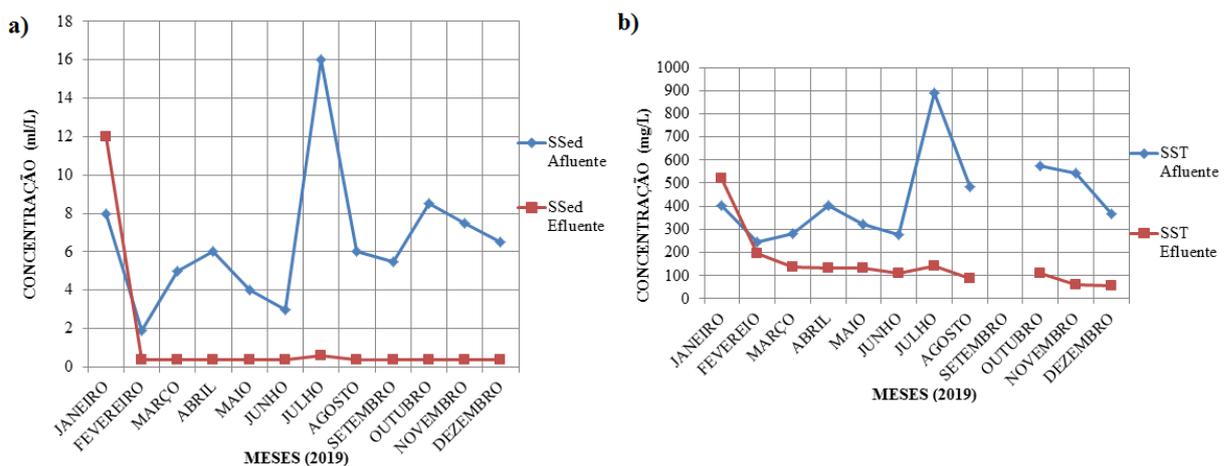


Figura 3: Resultados mensais dos parâmetros de qualidade monitorados no esgoto afluente e efluente à ETE-Jussara: (a) sólidos sedimentáveis (SSed); (b) sólidos suspensos totais (SST)

Fonte: SAMAE (2019)

Conforme Figura 3a, com exceção do mês de janeiro, a ETE-Jussara promoveu boa remoção de SSed, mesmo com aporte elevado no de 16 ml/L no mês de julho (superior à média para o período de 12 meses, $6,49 \pm 3,58$ ml/L, conforme Tabela 2). Fato que gerou elevada eficiência de remoção para o parâmetro, tanto em termos de média para o período avaliado ($84,11 \pm 26,88\%$, Tabela 2, considerando apenas valores positivos), quanto em valores mensais (Figura 4). A maior concentração de SSed no esgoto tratado em comparação com o esgoto bruto, observada no mês de janeiro, pode ter relação com fatores que geram o revolvimento de sólidos anteriormente sedimentados no fundo da lagoa, como alterações elevadas de velocidade de fluxo. Adicionalmente, o baixo tempo de detenção da lagoa facultativa, também pode dificultar a sedimentação dos sólidos.

Na Figura 3 (b) são apresentados os dados de sólidos suspensos totais (SST), e apesar do elevado aporte de SST observado em julho (890,00 mg/L), comparativamente aos demais meses, verifica-se a tendência de aumento da remoção de SST ao longo do tempo, e conseqüentemente, aumento da eficiência de remoção, conforme Figura 4.

Conforme o disposto por Jordão e Pessoa (2011), em efluentes tratados busca-se obter valores menores que 30 mg/L de sólidos suspensos totais, nessa perspectiva os valores mensurados na ETE-Jussara estão visivelmente elevados com médias de $435,09 \pm 185,88$ mg/L e $152,91 \pm 127,90$ mg/L (Tabela 2), para o efluente bruto e tratado, respectivamente, gerando uma eficiência de remoção global de $61,61 \pm 28,65\%$ (desconsiderando valores negativos de janeiro e ausência de dados em setembro). Conforme já destacado, apesar do aumento da eficiência de remoção de sólidos suspensos totais observada ao longo dos meses (Figura 4), mais uma vez, o baixo tempo de detenção hidráulico, TDH, da lagoa facultativa, corrobora para o baixo desempenho do sistema. Ainda, ressalta-se que as resoluções CONAMA n° 430/11 e SEMA n° 021/09 não definem parâmetros de lançamento de SST, no entanto a primeira estabelece que sólidos grosseiros e materiais flutuantes devem estar visualmente ausentes.

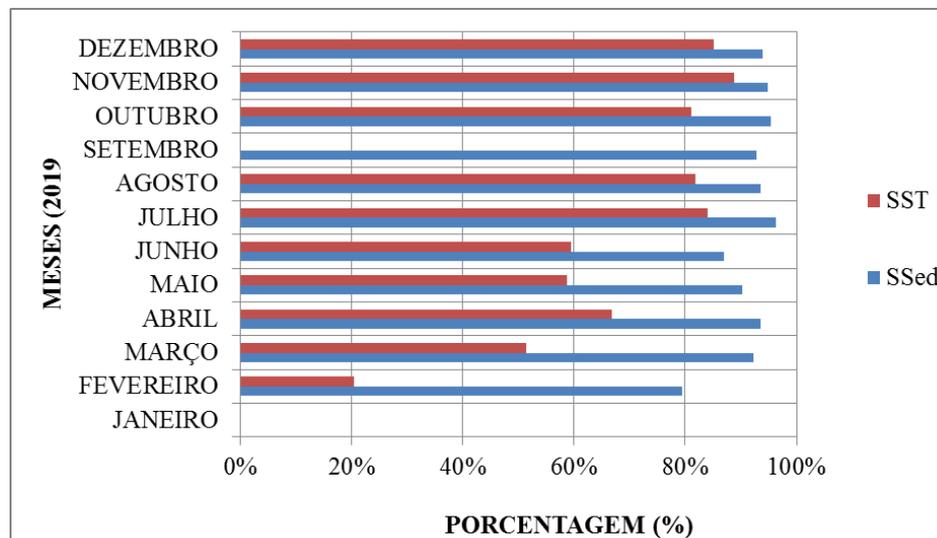


Figura 4: Resultados mensais de eficiência de remoção dos parâmetros de qualidade sólidos sedimentáveis (SSed) e sólidos suspensos totais (SST) monitorados no esgoto afluente e efluente à ETE-Jussara.

Fonte: SAMAE (2019)

Na Figura 5, pode-se visualizar os resultados mensais afluente e efluente à ETE-Jussara, dos parâmetros de qualidade óleos minerais (OM) e óleos vegetais e gorduras animais (OVG), além de informações calculadas de eficiência de remoção mensal para os parâmetros supracitados.

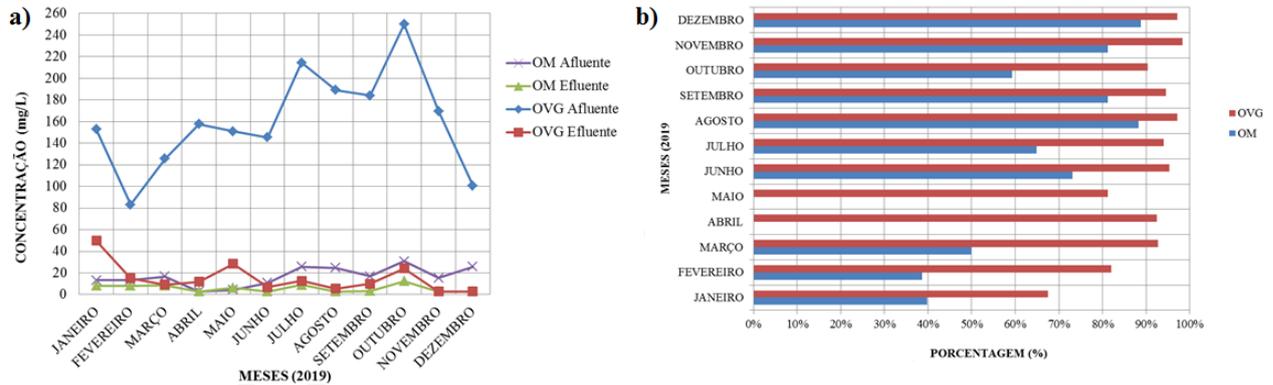


Figura 5: Resultados mensais dos parâmetros óleos minerais (OM) e óleos vegetais e gorduras animais (OVG) monitorados no esgoto afluente e efluente à ETE-Jussara: (a) Evolução dos parâmetros no tempo; (b) Eficiência de remoção

Fonte: SAMAE (2019)

Pela Figura 5a, observa-se o aporte mensal de OM e de OVG à ETE-Jussara, perfazendo concentrações médias no esgoto bruto de $16,70 \pm 8,66$ mg/L e de $160,27 \pm 46,23$ mg/L, respectivamente (Tabela 2). Após as etapas de tratamento na ETE-Jussara, verificou-se concentrações médias efluentes de $5,83 \pm 3,31$ mg/L para OM e de $14,89 \pm 13,45$ mg/L para OVG. Perfazendo uma eficiência de remoção global (para o período de 12 meses) de $55,43 \pm 31,09\%$ OM e de $90,24 \pm 9,04\%$ OVG, conforme Tabela 2 Ainda pela Figura 5a, verifica-se que o maior aporte de OVG foi de 250,00 mg/L no mês de outubro, e o menor aporte foi observado em fevereiro, 83,20 mg/L.

Em termos de eficiência mensal (Figura 5b), para OM não foi observado eficiência de remoção excepcionalmente nos meses de abril e maio, entretanto entre os meses de janeiro e março, a eficiência de remoção foi na faixa de 38-50%, e entre os meses de julho a dezembro, a eficiência ficou no intervalo aproximado de 60-90%. Quanto a remoção de OVG, foi observado menor eficiência de remoção no mês de janeiro (67,47%) e máxima eficiência de remoção em novembro com (98,29%).

Óleos Vegetais e Gorduras Animais são componentes característicos de esgotos domésticos, gerados na preparação de alimentos. A presença de Óleos Minerais no esgoto doméstico, em geral, está relacionada a efluentes industriais ou de postos de troca de óleo automotivo, dado que OM são

derivados do petróleo. A remoção desses óleos pode ser realizada através de caixas de gordura, flutuadores por ar dissolvido e decantadores com removedores de espuma (JORDÃO; PESSOA, 2011). Na Norma Técnica Interna SABESP NTS 005 de junho de 1997- SP, consta que óleos e graxas possuem baixa solubilidade em água, o que ocasiona vários problemas nas ETEs, visto que, poucas estações possuem unidades específicas para a sua remoção, ressaltando que o tratamento de lodo ativado é seriamente afetado com quantidades de óleos e graxas significativas.

As resoluções CONAMA n° 430/11 e a SEMA n° 021/09, estabelecem limites máximos no efluente de 20 mg/L para óleos minerais e 50 mg/L para óleos vegetais e gorduras animais, nessa perspectiva, pela análise da Tabela 2, nota-se que ambos estão dentro dos parâmetros estabelecidos legalmente, visto que, apresentam uma média de $5,83 \pm 3,31$ mg/L de OM e $14,89 \pm 13,45$ mg/L de OVG.

Quanto ao tratamento terciário de cloração presente na ETE-Jussara, destaca-se que a resolução SEMA 021/09, estabelece no artigo 14° a não obrigatoriedade do processo de desinfecção em ETE's onde o corpo receptor não possui o contato primário de balneabilidade. Conforme o apresentado no PCAS (2019) - Plano de Controle Ambiental Simplificado - o rio Ligeiro apresenta essas características, visto que, o uso e ocupação do solo ao redor do ponto de lançamento são exclusivamente por vegetação nativa, áreas de preservação permanente e agricultura.

Para um resultado satisfatório em uma ETE, de acordo com Von Sperling (1996), é necessário definir, de forma clara, os objetivos do tratamento de esgoto antes de iniciar a concepção e dimensionamento do mesmo, visto que, observa-se a padronização de dados, onde há concepções que subestimam e superestimam as eficiências de remoção. O autor indaga sobre a grande preocupação exclusiva na eficiência de remoção de DBO, ressaltando a importância dos outros parâmetros, ainda afirma, que a decisão do correto tratamento a ser utilizado, precisa levar em conta os aspectos econômicos e financeiros do local, sendo necessário o bom senso por parte do órgão responsável.

Os maiores obstáculos relacionados a implantação e operação de sistemas de saneamento básico são as de caráter técnico, financeiro, gestão e capacitação técnica, afirma Porto (2014), e ainda complementa que entre os anos de 2009 e 2013, os municípios com mais de 500 mil habitantes contrataram 149 obras, com investimento de 8,32 bilhões, onde ao final de 2013, 19% das obras estavam concluídas, 19% em andamento, 23% paralisadas, 22% atrasadas, 3% recém iniciadas, 13% não iniciadas. A autora ainda ressalta a existência de projetos ruins e quadros técnicos deficientes, onde verifica-se a ausência até mesmo de engenheiros.

A falta de recursos atrelada à construção e operação de estações de tratamento de esgoto levou a parceria de instituições que tem como objetivo estabelecer diretrizes e estratégias que direcionam o abastecimento de água, coleta e tratamento de esgoto para pequenas comunidades, como exemplo

tem-se o PNRS- Plano Nacional de Saneamento Rural criado em 2014 pela FUNASA (Fundação Nacional da Saúde) em parceria, a partir de 2015, com UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais), Funasa, 2017, o site oficial ainda está em construção.

Segundo Júnior, G.B.A et al [2001?] para uma melhor eficiência de remoção de poluentes em um sistema de lagoas facultativas, o mesmo não deve possuir uma lagoa facultativa secundária como uma lagoa terminal, mesmo que ela apresente um longo TDH, o autor ainda conclui que o ideal é, inserir de forma racional o número de lagoas, acrescentando ao sistema, lagoas de maturação.

Em síntese, salvo os casos de aumento da concentração na estação e ausência de dados, a ETE-Jussara apresentou eficiência de remoção de matéria orgânica (DBO e DQO); de sólidos (SSed e SST) e de compostos oleosos (OM e OVG), crescentes com o tempo; e eficiência de remoção de nutrientes (PT e NNH₃) esporádica. Parte dos problemas relacionados à eficiência de remoção de poluentes, possivelmente, ocorre pelo tempo de detenção hidráulico (TDH) decorrente do projeto da lagoa facultativa ser insuficiente (menor que 10 dias). Neste caso, a adoção de chicanas na lagoa facultativa, poderia atuar como barreiras hidráulicas para aumentar a perda de carga, e auxiliar na sedimentação de sólidos com conseqüente aumento da eficiência do sistema. No entanto, conforme SAMAE (2019), a lagoa facultativa já possui esse mecanismo de tratamento com o divisor de fluxo com 0,3x143,65m.

Adicionalmente, pode-se aumentar a eficiência da lagoa facultativa, ao acrescentar um sistema de aeração nela, transformando-a em uma lagoa aerada, e acrescentando uma nova unidade de tratamento após a lagoa aerada, como um decantador secundário ou uma lagoa de polimento, para que ocorra a sedimentação dos sólidos revolvidos pela aeração da lagoa anterior. Ou ainda, pode-se implantar uma nova lagoa após a facultativa, seja ela de polimento. Em ambas situações, se corretamente dimensionadas, podem promover aumento da eficiência de remoção dos poluentes.

Por fim, recomenda-se a realização eventual do monitoramento dos parâmetros de qualidade entre as lagoas anaeróbias e facultativa, para verificar as eficiências de remoção de poluentes de cada lagoa e assim, identificar com mais precisão a localização dos problemas e ineficiências. Dado que a análise da eficiência global do sistema, como realizada neste trabalho, não permite este tipo de investigação de eficiência por operação unitária.

Propõe-se também, a definição de um protocolo de operação e manutenção da ETE, com observações de verificação da existência de obstruções no canal de entrada, verificação da estabilidade dos 37 taludes, confirmação do dimensionamento do gradeamento, caixa de areia e calha parshall, execução de procedimento de limpeza periódica ou sempre que verificado o acúmulo de resíduos no gradeamento e na caixa de areia (fazendo o seu correto descarte). Ainda, caso verificado o excesso de resíduos que ultrapasse a grade, acrescentar mais grades de menor espessura

entre as barras. Monitorar a vazão da calha parshall diariamente e remover o excesso de material flutuante das lagoas, enfim, procedimentos simples que otimizam a unidade de tratamento.

De acordo com a SAMAE (2019), visando um melhor desempenho da remoção de poluentes, foram realizados estudos para implantar no sistema de tratamento secundário, mais uma lagoa facultativa, entretanto, a equipe técnica especializada, ainda está avaliando as possibilidades.

Estudo de caso 1 : ETE do Vale do Rio Paraíba

Avaliou-se a eficiência do tratamento de esgoto doméstico em uma ETE por lagoas de estabilização que está localizada na região do Vale do rio Paraíba, conforme Silva et al. (2018) o sistema de tratamento utilizado é composto por duas lagoas anaeróbias e duas facultativas (modelo australiano), o sistema analisado não possui desarenador (ocasionando assoreamento) e nem desinfecção após o tratamento biológico. Monitorou-se os sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS) e demanda química de oxigênio (DQO) mensalmente no período de três meses, nesse período os autores destacam uma elevada remoção de (SS) e (ST), visto que, o tratamento biológico ocorre em regime permanente com TDH altos, no entanto, não é suficiente pois a legislação (CONAMA 430/2011) estabelece que sólidos grosseiros e materiais flutuantes devem estar virtualmente ausentes Silva et al. (2018). Nesta perspectiva a DQO se apresentou satisfatória, apresentando uma eficiência global de 80% de remoção, atendendo a legislação ambiental vigente (CONAMA 430/2011), contudo, observou-se a presença de *Pistia stratiotes* (Alfices d'água), o que interfere na quantidade de oxigênio e conseqüentemente na taxa de degradação da matéria orgânica (Silva et al. (2018)

Estudo de caso 2: ETE Trindade

O município de Trindade-GO possui uma população estimada de 104448 habitantes, onde 39,3% da população tem rede de esgoto, o sistema de tratamento utilizado é composto por tratamento preliminar (gradeamento, caixa de areia e calha Parshall) seguido por três módulos em paralelo (A, B e C), contendo em cada um, uma lagoa anaeróbia, uma lagoa facultativa e uma lagoa de maturação em série, no entanto o módulo C fora desativado fazendo que as lagoas do módulo A e B trabalhem com um volume acima do qual foram projetadas (D'Alessandro et al. 2015).

O presente estudo analisou as relações entre as variáveis físico-químicas e biológicas do módulo (A) no período de 6 meses (setembro, outubro, novembro e dezembro de 2010) e (abril e maio de 2011) onde a lagoa anaeróbia apresentou o TDH médio de 4,4 dias, lagoa facultativa com média de TDH 13,6 dias e maturação com média de TDH 5,6 dias, além disso, notou-se que o TDH aumenta 8 dias em períodos de chuva em relação ao período de seca.

O monitoramento realizado por D'Alessandro et al. (2015) avaliou os parâmetros OD: Oxigênio Dissolvido, pH: Potencial Hidrogeniônico; CND: Condutividade elétrica do esgoto; SST: Sólidos Suspensos Totais; SSV: sólidos suspensos voláteis; SSF: sólidos suspensos fixos; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO: Demanda Química de Oxigênio; NH₄⁺: amônia; NO₃⁻: nitrato; PT: Fósforo Total; PO₄⁻³: ortofosfato, na entrada do efluente bruto e saída de cada lagoa.

Através dos resultados obtidos notou-se, no módulo A, que os períodos de melhor eficiência de remoção, conforme D'Alessandro et al. (2015), ocorrem durante a seca, visto que, o efluente é mais concentrado, ressalta-se a não remoção de SST e SSV no período chuvoso, em média o sistema apresentou melhor eficiência de remoção da DBO e pior da NH₄⁺ e DQO, sendo a média de remoção de DQO de 45%,

Os autores propõe que a baixa eficiência de remoção de sólidos na lagoa facultativa pode estar ligada ao crescimento intensivo das algas devido à alta disponibilidade de nutrientes, outro fator de destaque é o fato de a lagoa facultativa apresentar melhor eficiência na remoção de DBO em relação a lagoa anaeróbia, o que está relacionado a elevada profundidade da lagoa facultativa, em comparação com o projeto, o que a faz atuar como uma lagoa anaeróbia.

Ainda concluem que sazonalidade influenciou na profundidade da lagoa facultativa e de maturação, aumentando conseqüentemente, o seu TDH, mesmo assim a lagoa facultativa apresentou TDH abaixo da faixa típica, o que aponta a necessidade da elaboração de estudos de sazonalidade, e que os mesmos sejam considerados no dimensionamento de uma estação de tratamento de esgotos visando a evitar futuros problemas com enchentes. Verificou-se que a ETE tem capacidade de suportar o aumento populacional, à medida que, as vazões estiveram bem baixas da capacidade média projetada.

Análise Comparativa dos Estudos De Caso

Nota-se que segundo os autores Silva et al. (2018), estudo de caso 1, a remoção de poluentes se dá satisfatória devido ao elevado TDH, no entanto, não se apresenta suficiente, visto que, a ETE não possui desarenador. No estudo de caso 2, os autores enfatizam como sazonalidade pode aumentar o TDH afetando na eficiência de remoção de poluentes na ETE, ressaltando a importância de considerar períodos chuvosos no dimensionamento das lagoas.

Comparando a experiência dos autores verifica-se a importância de cada operação unitária, bem como o seu correto funcionamento, o TDH se demonstra fundamental para um desempenho satisfatório, mas o mesmo, não é o único fator determinante para elevada eficiência de remoção de poluentes.

Considerações Finais

Os parâmetros avaliados neste trabalho foram disponibilizados pela SAMAE (2019) e comparados conforme o disposto na resolução CONAMA n° 430/11 e SEMA n° 021/09. Nesta perspectiva, nota-se que em alguns meses do ano de 2019 ocorreu ausência de análises de parâmetros, bem como, valores que se apresentam em desconformidade com as legislações supracitadas. Entretanto, foi observado o aumento da eficiência de remoção do sistema com o passar do tempo. Isso ficou evidente em parâmetros de DQO, DBO, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos totais, óleos minerais e óleos vegetais e gorduras animais. A remoção de nutrientes foi esporádica. Verificou-se que o tempo de detenção hidráulico da lagoa facultativa, não está em conformidade com a literatura, nessa perspectiva, pode-se atribuir a este fator a divergência de alguns parâmetros conforme a legislação ambiental vigente. Para a ETE-Jussara, diante dos resultados analisados, recomenda-se a intervenção no sistema com: (i) adoção de chicanas na lagoa facultativa; ou (ii) adoção de sistema de aeração na lagoa facultativa e implantação de uma lagoa de polimento/ou decantador secundário a jusante; (iii) adoção de uma lagoa de polimento a jusante. Vale destacar que as resoluções CONAMA n° 430/11 e SEMA n° 021/09, não estabelecem valores máximos permitidos no lançamento de efluentes quanto aos parâmetros de fósforo total, nitrogênio amoniacal e SST. Contudo deve-se ressaltar a carência de análises de desempenho em cada operação unitária de tratamento biológico, não sendo possível calcular a eficiência de remoção de cada uma, o que pode dificultar a identificação de problemas na eliminação de poluentes, atuando como um limitante na verificação da eficiência de remoção, impedindo uma análise precisa. Não obstante, o alto custo de execução de análises impede que empresas que atendam uma população pequena consigam implementar tecnologias e aumentar a quantidade de análises, por isso, é de extrema importância uma boa gestão, com estratégias bem delineadas para que seja possível adquirir a melhor eficiência e tecnologias que sejam viáveis economicamente.

Referências Bibliográficas

ANA (Agência Nacional de Águas - Brasil). CONJUNTURA DOS RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL (relatório pleno). Brasília, 2017.169 p

ANA (Agência Nacional de Águas - Brasil). CONJUNTURA DOS RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL (relatório pleno). Brasília, 2017.169 p. ANA (Agência Nacional de Águas - Brasil). CONJUNTURA DOS RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL (informe anual). Brasília, 2019. 100 p .

ANA (Agência Nacional de Águas - Brasil). CONJUNTURA DOS RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL (informe anual). Brasília, 2020. 129 p.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) PANORAMA JUSSARA, 2017. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/jussara/panorama>> Acesso 22 de Setembro de 2020.

D'ALESSANDRO, E.B, Saavedra, N.K, Santiago, M.F, D'Alessandro, N.C. INFLUÊNCIA DA SAZONALIDADE EM LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO, 2015. 18p. Disponível em: <<https://iwaponline.com/IA/article/19/4/193/68580/Influencia-da-sazonalidade-em-lagoas-de>>. Acesso em 06 Julho de 2021.

FUNASA (Fundação Nacional da Saúde) PROGRAMA NACIONAL DE SANEAMENTO RURAL DISPONIBILIZA SUAS DIRETRIZES PARA CONSULTA PÚBLICA, 2017. Disponível em <http://www.funasa.gov.br/home/-/asset_publisher/ihdKjCvMf50A/content/programa-nacional-de-saneamento-ruraldisponibiliza-suas-diretrizes-para-consulta-publica?inheritRedirect=false>, acesso em 28 de Janeiro de 2021.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. TRATAMENTO DE ESGOTOS DOMESTICOS - Eduardo Pacheco Jordão, Constantino Arruda Pessoa - 6 a edição.pdf, 2011. 994p. <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> Poluição por metais pesados na bacia do rio Barigui, estado do Paraná

JORDÃO, E.P; PESSÔA, C.A. (2014). TRATAMENTO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS. 7 ed. Rio de Janeiro: ABES, 1087 p.

JÚNIOR, Humberto Carlos Ruggeri. PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LAGOA FACULTATIVA VISANDO A REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL. Tese doutorado (Doutorado Engenharia Hidráulica e Sanitária) - USP, São Paulo, 2011. 366 p. Disponível em , acesso em 2 de junho de 2020. 40

JÚNIOR, G.B.A et al. COMPORTAMENTO DE LAGOAS FACULTATIVAS SECUNDÁRIAS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DOMÉSTICAS, 21º Congresso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Campina Grande-PB, Brasil, [2001?]. 6p. Disponível em :< <https://www.researchgate.net/>> acesso, 13 de fevereiro de 2021.

PORTO, Mônica. OS DESAFIOS DO SETOR DE SANEAMENTO NO BRASIL. Seminário: 120 anos de Legislação Sanitária , os muitos percursos do desenvolvimento paulista- 1984-2014, 2014- USP. 21p. Disponível em: , acesso 06 de Fevereiro de 2021.

SAMAE (Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto - Jussara/Pr). AMPLIAÇÃO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DO MUNICÍPIO DE JUSSARA. Elaboração: Doré Engenharia Ltda, 2019 25p.

SILVA, Louise Antunes; FONTÃO, Cauê Reis; MENDES, Paulo Ricardo Amador; ROMÃO, Érica Leonor. MONITORAMENTO DA EFICIÊNCIA DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO POR LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO. II Encontro Acadêmico da Engenharia Ambiental da EEL-USP, São Paulo, p. 1-4, 6 ago. 2018. Disponível em: <https://enamb.eel.usp.br/system/files/2018/trabalho/216/artigo-etesabesp.pdf>. Acesso em: 05 Julho 2021.

SPERLING, M. VON. INTRODUÇÃO A QUALIDADE DAS ÁGUAS E AO TRATAMENTO DE ESGOTOS. 2. ed. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG, 1996. 243p.

ANÁLISE E MELHORIA OPERACIONAL DE FLOTADOR POR AR DISSOLVIDO TRATANDO ÁGUA RESIDUÁRIA DA PRODUÇÃO DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS

| ID 19380 |

1Mariana Prado, 2Tamirys Martineli, 3Carla Eloísa Diniz dos Santos, 4Rodrigo Soares Garcia da Silva, 5Vinícius Carvalho Rocha

1Universidade Federal do Triângulo Mineiro, email: mari.ana.prado@hotmail.com; 2Universidade Federal do Triângulo Mineiro, email: tamirys_martineli@hotmail.com; 3Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e-mail: carla.santos@uftm.edu.br; 4Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e-mail: rodrigo.silva@uftm.edu.br; 5Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e-mail: vinicius.rocha@uftm.edu.br

Palavras-chave: flotação por ar dissolvido; efluentes oleosos; turbidez.

Resumo

Neste trabalho investigou-se a eficiência de três coagulantes químicos na redução da turbidez e na concentração de sólidos de água residuária produzida em indústria de equipamentos elétricos, associando o uso do coagulante à melhoria do desempenho da unidade de flotação por ar dissolvido (FAD) já existente na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da indústria. O protocolo experimental foi baseado em ensaios preliminares em laboratório para definição das dosagens de coagulantes que permitiriam maior redução da turbidez e ensaios *in loco*, nos quais as dosagens ótimas de coagulantes foram adicionadas antes do tratamento no FAD. Na etapa preliminar, os coagulantes testados foram sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), cloreto férrico (FeCl_3) e policloreto de alumínio (PAC). As dosagens que proporcionaram maiores eficiências de remoção de turbidez foram 4, 35 e 40 mg L^{-1} para os coagulantes PAC, FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, respectivamente. Nos testes *in loco* apenas os coagulantes PAC e sulfato de alumínio foram testados. A dosagem de 40 mg L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ demonstrou maior eficiência de remoção de ST e SST. Já a remoção de turbidez foi mais eficaz utilizando o PAC na dosagem de 4 mg L^{-1} . Devido ao melhor desempenho nos testes *in loco* uma análise comparativa de custos foi realizada para os coagulantes PAC e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sendo o PAC escolhido como a alternativa de coagulante mais econômica para a operação da FAD existente na ETE industrial.

Introdução

A industrialização é um dos principais fatores que vem aumentando a poluição do solo e dos recursos hídricos no mundo. No geral, as atividades industriais demandam água de alta qualidade, produzindo em contrapartida, grandes volumes de águas residuárias contaminadas, cujo lançamento em corpos hídricos receptores é de grande preocupação, sob o ponto de vista ambiental e de saúde (MEYER et al. 2019; ILOMS et al. 2020).

No processo produtivo de equipamentos elétricos de uso doméstico é imprescindível o lixamento de peças metálicas que compõem os produtos finais. Tal processo é comumente realizado em uma politriz (lixadeira orbital), a qual pule e lixa as superfícies a partir de movimentos circulares rápidos. Para que o processo ocorra adequadamente é necessário que grande quantidade de água escoe entre as lixas e superfícies metálicas, evitando o aquecimento da máquina politriz. Deste modo, o efluente oriundo desta etapa é composto por água, alumínio e sílica (proveniente das lixas), sendo encaminhado à uma filtração simples em tecido não tecido (TNT) para retenção de material de maiores dimensões e consequente reúso na politriz. A eficiência de reúso de água no processo produtivo é uma prática importante para a Produção Mais Limpa (P+L) de uma empresa (VAN BERKEL, 2007). As atividades de manutenção e reparos de equipamentos impactam sobre a qualidade do efluente industrial de uma empresa de equipamentos elétricos, o qual adquire característica oleosa em consequência da mistura com resíduos de óleo, solventes, lubrificantes, tintas e graxas. A baixa solubilidade de óleos e graxas tem efeito negativo no tratamento biológico de efluentes industriais e, quando tais rejeitos atingem os corpos hídricos naturais, podem formar um filme insolúvel na interface ar/líquido, impossibilita a penetração de luz solar e prejudicando as trocas gasosas nos ambientes aquáticos (ROSA; RUBIO, 2003; BAPTISTA NETO et al., 2015).

O processo de flotação por ar dissolvido (FAD) é baseado na suspensão do material particulado. O resíduo é carregado por micro-bolhas, que são injetadas no fundo da unidade. Ao chegar à superfície, a suspensão (resíduo flotado) pode ser removida por processos físicos convencionais (raspagem, sucção etc.) (EDZWALD, BUNKER, 1994; DI BERNARDO, DANTAS, 2005). A flotação é um processo físico, que vem sendo utilizado na clarificação de efluentes com altos teores de óleos e graxas (DI BERNARDO, DANTAS, 2005) e por conta desta característica foi a operação unitária escolhida para finalizar o tratamento primário da indústria examinada neste trabalho.

Após o FAD, o efluente tratado recebe o esgoto doméstico originado nos refeitórios, sanitários e nas atividades de limpeza da indústria e é encaminhado à unidade de tratamento biológico aeróbio do tipo lodos ativados. Tamburus et al. (2020) analisaram a eficiência dos tanques aerados desta indústria por meio de uma caracterização da microfauna, da estrutura e sedimentabilidade dos flocos

biológicos. Como resultado foi observada a baixa diversidade microbiana (qualidade do lodo pobre) e a má sedimentabilidade (TAMBURUS et al., 2020), sendo possível inferir uma relação entre estas características e a qualidade do efluente que chega ao sistema de lodos ativados, o qual é proveniente da unidade FAD e apresenta turbidez elevada.

Sabe-se que a adição de coagulantes e floculantes nos processos de FAD é indicada para melhorar a eficiência de separação, pois amplia a probabilidade da colisão bolha-partícula, acelera a cinética da flotação e aumenta a eficiência da utilização de ar (ROSA; RUBIO, 2003). Tal prática é comum na operação de ETEs industriais (ROSA; RUBIO, 2003; MARCHETTI, 2014). A coagulação baseia-se, de forma abrangente, na reação química do coagulante com a água e formação de espécies hidrolisadas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Na sequência, ocorre a etapa física, a qual representa o transporte das espécies hidrolisadas para que tenha contato entre as impurezas presentes na água (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A escolha do coagulante e da sua dosagem ideal depende da viabilidade econômica e de características do efluente, sendo investigada pela realização de ensaios de tratabilidade. Muitos coagulantes químicos são utilizados no tratamento de águas residuárias, sendo os mais comumente aplicados: sais de alumínio e ferro, devido ao seu baixo custo e capacidade de coagulação (LÉDO et al., 2010; VAZ et al., 2010). Constantino e Yamamura (2009) cita que os mais comuns são o sulfato de alumínio, sulfato ferroso, sulfato férrico, cloreto férrico, sulfato ferroso clorado, aluminato de sódio e o policloreto de alumínio (PAC).

O teste em jarros (*jar test*) é comumente empregado para auxiliar nessa escolha de dosagem e tipo do coagulante, além de aferir os aspectos hidrodinâmicos da mistura necessários à ocorrência de uma boa coagulação. As condições de mistura e tamanhos de flocos gerados em testes de jarros, testes em escala piloto e testes em escala real não são as mesmas. Apesar dos flocos possuírem dimensões maiores em testes de jarros, Saxena e Brighu (2020) apontam que esta diferença de tamanho é pequena e não impacta significativamente na qualidade da água residual, sendo, portanto, um mecanismo que pode ser utilizado com segurança.

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo principal investigar a eficiência de três coagulantes químicos – sulfato de alumínio, cloreto férrico e PAC - na redução da turbidez e na concentração de sólidos de água residuária produzida em indústria de equipamentos elétricos, associando o uso do coagulante à melhoria do desempenho da unidade de flotação por ar dissolvido (FAD) já existente na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da indústria. Ao final foi executada uma avaliação econômica dos coagulantes que apresentaram melhor desempenho nos testes *in loco*, visando subsidiar as decisões para melhorias no processo de operação da ETE industrial.

Metodologia

Características da água residuária e do processo produtivo

O efluente oriundo dos processos de polimento e lixação das peças metálicas é misturado à resíduos de óleo, solventes, lubrificantes, tintas e graxas produzidos em atividades de manutenção e reparos de equipamentos e encaminhado à ETE industrial. A vazão de água residuária varia na faixa de 15 a 24 m³/semana. A ETE industrial conta com tratamento em níveis preliminar, primário e secundário. A Figura 1 ilustra o processo de pré-tratamento do efluente, antes de ser encaminhado ao sistema de tratamento por lodos ativados.

O tratamento preliminar consiste em gradeamento por barras metálicas paralelas com espaçamento de 2", permitindo a retenção dos sólidos grosseiros em suspensão e materiais flutuantes. Na sequência a água residuária é encaminhada para dois tanques de equalização. O sistema dispõe de unidade de bombeamento helicoidal (Geremia, WHT 32), a qual transporta a água residuária oleosa para a etapa de FAD.

A flotação caracteriza-se pela associação entre câmara de saturação e um tanque de flotação. Nestas condições, o método de pressurização empregado é a pressurização total, onde toda a vazão afluente é pressurizada. Segundo Ledo et al. (2013) a pressurização total é recomendada quando o líquido a ser clarificado possui sólidos em suspensão. O objetivo desta pressurização é promover a redução da massa específica do floco, possibilitando a emersão do material em suspensão no tanque de flotação (FERREIRA FILHO, 2020) Na entrada do tratamento secundário (tanque aeróbio de lodos ativados) ocorre a adição do esgoto doméstico originado nos refeitórios, sanitários e nas atividades de limpeza da indústria. Após a etapa de decantação o efluente final é lançado em corpo receptor classe 2, conforme diretrizes da Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005).

Protocolo Experimental

Este trabalho foi desenvolvido em duas etapas. Os ensaios de tratabilidade (etapa preliminar) foram executados em equipamento Jar-Test (SP Labor) e tiveram como objetivo definir as dosagens de coagulantes que permitiriam maior redução da turbidez da água residuária. As características dos coagulantes e as dosagens testadas na etapa preliminar são apresentadas na Tabela 1. Cada dosagem foi testada em triplicata e seus valores foram baseados nos resultados observados por Ariano (2009), Léo et al. (2010) e Vaz et al. (2010), os quais avaliaram a remoção de turbidez de diferentes águas residuárias pelos processos de coagulação/floculação e flotação utilizando os coagulantes PAC, sulfato de alumínio e cloreto férrico, respectivamente.

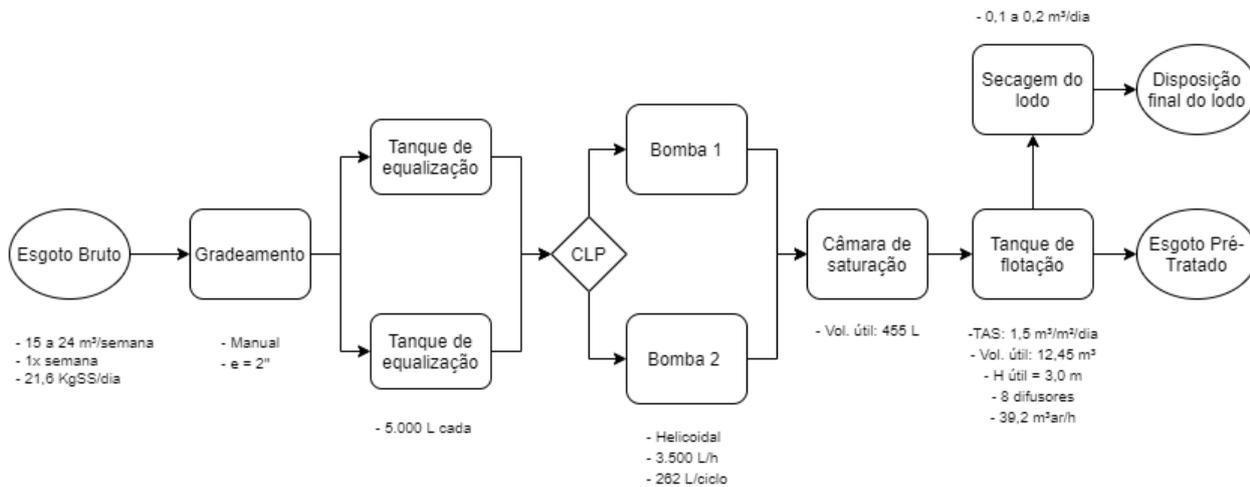


Figura 1 – Fluxograma das operações unitárias de níveis preliminar e primário da ETE industrial.

A operação do Jar-Test seguiu as etapas sequenciais de mistura rápida sob agitação de 750 rpm (duração de 15 segundos) e sedimentação (30 minutos). Os valores de turbidez da água residuária bruta e do efluente final (após decantação) foram aferidos, permitindo o cálculo da eficiência de remoção (%). Análises estatísticas (software Minitab) dos resultados de turbidez inicial e final e das eficiências de remoção de turbidez foram realizadas a fim de subsidiar a definição das dosagens ótimas de cada coagulante.

Tabela 1 – Características dos coagulantes químicos e dosagens testadas nos ensaios de tratabilidade.

Coagulante	Aspecto	Marca	Teor de ativo (%)	Densidade (g cm ⁻³)	Dosagens testadas na etapa preliminar (mg L ⁻¹)
Al ₂ (SO ₄) ₃	pó	Quimipool Decânter	-	-	30, 40 e 50
FeCl ₃	líquido	Projesan Saneamento Ambiental	38,25	1,4	15, 25 e 30
PAC	líquido	Projesan Saneamento Ambiental	16,27	1,358	4, 5 e 6

A partir da análise de desempenho dos ensaios de tratabilidade realizaram-se os testes *in loco* (segunda etapa), nos quais foram avaliados os efeitos em termos de remoção de turbidez e remoção

de sólidos na unidade FAD. Para tanto, volumes específicos de cada coagulante (relacionados às dosagens ótimas) foram adicionados ao tanque de equalização da ETE industrial. Em seguida, homogeneizava-se o tanque contendo efluente e coagulante e retirava-se uma amostra inicial. Posteriormente, acionava-se a flotação por ar dissolvido e coletava-se uma amostra do efluente final. Todas as amostras foram armazenadas em frascos plásticos higienizados e submetidas à quantificação de variáveis físico-químicas de interesse no Laboratório de Saneamento do Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas (ICTE) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

Análises físico-químicas

Os seguintes parâmetros físico-químicos foram determinados: pH, temperatura, turbidez, sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos dissolvidos totais (SDT). As concentrações de sólidos foram monitoradas de acordo com APHA (2012). A turbidez e o pH foram determinados por equipamentos de bancada: turbidímetro MS TECNOPON Instrumentação Científica (modelo TB 1000) e pHmetro mPa - 210.

Análise de custo

A partir dos melhores resultados observados nos testes *in loco*, analisou-se a viabilidade econômica da adição dos coagulantes na rotina operacional da ETE industrial. Para tanto, determinaram-se a massa e volume requeridos dos coagulantes na operação da unidade FAD (Equações 1 e 2) e o preço total de aplicação semanal do coagulante (Equações 3 e 4):

$$m = Q \times C \quad (1)$$

Em que: m = massa requerida de sulfato de alumínio (kg semana^{-1}); Q = vazão de água residuária que chega à unidade FAD ($\text{m}^3 \text{semana}^{-1}$); C = concentração ótima de coagulante (kg m^{-3}).

$$Vol = Q \times C \quad (2)$$

Em que: Vol = volume requerido de PAC (L semana^{-1}); Q = vazão de água residuária que chega à unidade FAD ($\text{m}^3 \text{semana}^{-1}$); C = concentração ótima de coagulante (L m^{-3}).

$$P_{TOTAL1} = m \times P_{KG} \quad (3)$$

Em que: P_{TOTAL1} = custo total do sulfato de alumínio por semana (R\$ semana⁻¹); m = massa requerida de coagulante (kg semana⁻¹); P_{KG} = preço comercial por quilo de coagulante (R\$ kg⁻¹).

$$P_{TOTAL2} = Vol \times P_{KG} \quad (4)$$

Em que: P_{TOTAL2} = custo total de PAC por semana (R\$ semana⁻¹); Vol = volume requerido de coagulante (L semana⁻¹); P_{KG} = preço comercial por litro de coagulante (R\$ L⁻¹).

Resultados e Discussões

Testes de tratabilidade

Nos testes preliminares, observou-se que a água residuária bruta possui turbidez inicial elevada, o que pode estar relacionado à quantidade excessiva de partículas de alumínio e sílica proveniente do processo de lixamento na politriz. O pH da água residuária bruta variou entre 7,32 e 8,12. Todos os coagulantes permitiram a redução da turbidez da água residuária bruta (Tabela 2).

Tabela 2 - Eficiências de remoção de turbidez atingidas nos testes preliminares em laboratório.

Coagulante	pH médio	Dosagem (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
Al ₂ (SO ₄) ₃	8,12±0,08	30	58,0 ± 12,1
	8,06±0,14	40	72,7 ± 5,8
	8,08±0,12	50	76,4 ± 5,8
PAC	7,77±0,32	4	72,7 ± 10,4
	7,89±0,28	5	76,7 ± 6,36
	8,07±0,19	6	35,1 ± 9,33
FeCl ₃	8,01±0,11	15	46,2 ± 12,7
	7,99±0,10	25	51,3±8,0
	8,05±0,14	35	72,5±13,8

As melhores eficiências de remoção para o sulfato de alumínio foram observadas para as dosagens de 40 e 50 mg L⁻¹ (Tabela 2). O teste de Mann-Whitney Rank Sum indicou diferença estatística (p-valor<0,05) na comparação dos valores de turbidez inicial para as duas dosagens. Sendo assim, a decisão da dosagem ótima foi realizada a partir da análise da menor turbidez final ao invés da eficiência de remoção. A menor turbidez final alcançada com a dosagem de 40 mg L⁻¹ foi de 22 NTU em pH de 8,04. Já para a dosagem de 50 mg L⁻¹, a menor turbidez final foi de 21 NTU em pH de 8,21. Portanto, pode-se afirmar que ambas dosagens permitiram obter efluente final com turbidez

equivalente e por este motivo considerou-se mais vantajoso economicamente dosar-se 40 mg L⁻¹ de sulfato de alumínio nos testes *in loco*.

Felipucci (2017) estudou o tratamento da água residuária produzida em indústria de equipamentos elétricos via coagulação/floculação, entretanto usando sulfato de alumínio, *Moringa Oleifera* e polímero Ken Talosep A3XL. Dentre as três opções, a maior eficiência de remoção de turbidez (81,22%) foi obtida com a dosagem de 40 mg L⁻¹ de sulfato de alumínio em pH de 8,3. Vaz et al. (2010) também observaram maiores eficiências de remoção de cor (98,1%) e turbidez (98,8%) em testes de coagulação/floculação aplicados ao tratamento de efluente de galvanoplastia empregando 40 mg L⁻¹ de sulfato de alumínio e tempo de sedimentação de 20 minutos. No estudo realizado por Ferrari et al. (2011) para tratamento de água de abastecimento público, o sulfato de alumínio apresentou duas regiões com eficiência de remoção de turbidez superior a 60%. A primeira região foi identificada para dosagem de 30 mg L⁻¹ e pH menor que 5, predominando o mecanismo de adsorção e neutralização de cargas devido ao pH baixo (FERRARI et al., 2011). Já a segunda região foi identificada com pH médio de 7,3 e dosagem de 50 mg L⁻¹, predominando o mecanismo de remoção por varredura (FERRARI et al., 2011).

Nos testes de tratabilidade aplicando o PAC, as melhores eficiências de remoção foram observadas para as dosagens de 4 e 5 mg L⁻¹ (Tabela 2). Teste T indicou que não houve diferença estatística entre os valores de turbidez da água bruta nos ensaios com dosagens de 4 e 5 mg L⁻¹, sendo assim a decisão da melhor dosagem foi pautada na comparação entre as eficiências máximas de remoção de turbidez, as quais foram equivalentes para ambas as dosagens. Na dosagem de 4 mg L⁻¹, a eficiência máxima de remoção foi de 84,5% em pH = 8,01. Já para a dosagem de 5 mg L⁻¹, a dosagem a maior eficiência (83,9%) foi obtida com pH de 8,17. Sendo assim, a dosagem de 4 mg L⁻¹ foi considerada a mais economicamente viável e será adotada nos testes *in loco*.

De acordo com Pavanelli (2001), o uso de cloreto férrico para tratamento de efluentes industriais pode contribuir com a remoção de metais pesados quando o pH é alcalino (>10). Bresaola Júnior e Carrara (2000) avaliaram a eficiência dos processos de coagulação/floculação com cloreto férrico no tratamento de água residuária de galvanoplastia do zinco, níquel, cromo e fosforização. Os autores observaram eficiência de remoção de turbidez de, aproximadamente, 99% quando cloreto férrico foi aplicado na dosagem de 30 mg L⁻¹ em pH de 10 (BRESAOLA JÚNIOR, CARRARA, 2000). Dentre os três coagulantes testados, a maior instabilidade/variação nos valores de turbidez final foi observada nos testes aplicando cloreto férrico. A dosagem de 35 mg L⁻¹ de cloreto férrico foi a que apresentou maior eficiência média de remoção de turbidez para o efluente em estudo (Tabela 2). Na dosagem de 35 mg L⁻¹ de cloreto férrico, o pH médio foi de 8,05±0,14, sendo a maior eficiência absoluta de remoção de turbidez (86,3%) observada com pH = 8,19 e a menor eficiência (42,3%)

verificada em $\text{pH}=7,96$. Além disso, observou-se que para as três dosagens testadas, o efluente adquiriu coloração amarelada/turva, o que pode estar relacionado à presença excessiva de ferro (VAZ et al., 2010). Nos ensaios com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e PAC, observou-se que a formação dos flocos se deu de forma suave, sem mudança de coloração do efluente. Ante o exposto, decidiu-se avaliar apenas o uso de sulfato de alumínio e do PAC nos testes *in loco*.

Testes *in loco*

Nesta etapa foram analisados os efeitos, em termos de remoção de turbidez e remoção de sólidos (ST e SST), da adição prévia dos coagulantes PAC e sulfato de alumínio ao efluente que passa pelo processo de flotação. Com o intuito de avaliar as possíveis melhorias de eficiência devido ao acréscimo dos coagulantes, operou-se também o flotador sem adição prévia de coagulantes. Este teste ilustra como se dá o tratamento primário atual da ETE industrial. A Figura 2 apresenta os principais resultados em termos de eficiência de remoção (%).

Com relação à remoção de sólidos notou-se que o sistema FAD operado sem adição prévia de coagulantes alcançou eficiências de remoção de ST e SST de 34,13 e 64,53 % (Figura 2). Vale ressaltar que eficiência superior a 50% de remoção de SST já era esperada para operação do FAD sem adição de coagulante ou floculante. Isto se deve ao bom desempenho na remoção deste composto em unidades de floculação, como observado por Coutinho (2007). Este autor obteve eficiência de 98% na remoção da carga de SST de amostras dos córregos Ressaca e Sarandi, afluentes da Represa da Pampulha (Belo Horizonte-MG), via processo FAD.

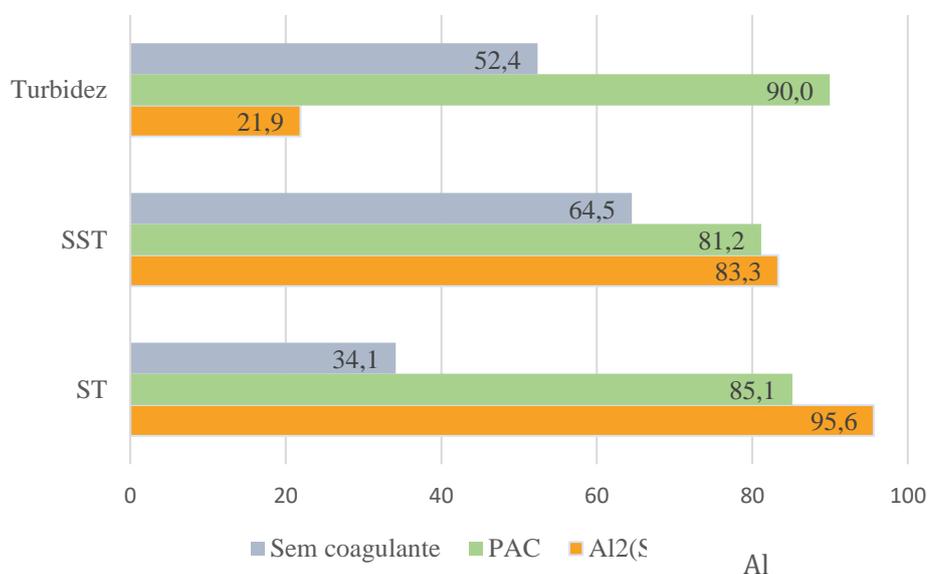


Figura 2 – Eficiências de remoção de turbidez, ST e SST observadas nos testes *in loco* (%).

A Figura 2 mostra que a adição dos dois coagulantes resultou em aumento da remoção de ST e SST após a flotação, sendo que o sulfato de alumínio permitiu a remoção mais eficiente de ST (95,6%) e SST (83,3%). Segundo Marchetti (2014), a agregação de partículas aumenta a probabilidade da colisão bolha-partícula no flotador, incrementando a cinética da flotação e aumentando a eficiência de uso da vazão de ar.

Com relação à remoção de turbidez, observou-se que o PAC foi o coagulante mais eficiente, resultando em eficiência de remoção de turbidez de 90% (Figura 2). Já a pior eficiência de remoção de turbidez (21,9%), sendo inclusive inferior à eficiência atingida sem adição de coagulante (52,4%), foi identificada no teste com sulfato de alumínio (Figura 2).

A baixa remoção de turbidez observada nos testes *in loco* pode ser explicada devido à ausência de um agitador que proporcione um tempo de mistura e gradiente de velocidade ideal, semelhante aos valores utilizados no teste dos jarros. Yukselen e Gregory (2002) estudaram o processo de ruptura e rearranjo dos flocos após a ruptura flocos. Os autores concluíram que ao se aplicar um gradiente de velocidade muito elevado, em poucos segundo ocorre a ruptura do floco, e mesmo após cessar o aumento da mistura o floco é incapaz de retornar ao seu tamanho original.

Outro fator que pode ter impactado na baixa remoção de turbidez foi a variação do pH. Nos testes preliminares o valor médio do pH foi de 8,06 para a dosagem de 40 mg L⁻¹, enquanto no ensaio *in loco* o valor do pH médio foi de 7,88. Voltan (2007, p.52) construiu um diagrama de coagulação para avaliação de água de abastecimento, utilizando dosagem de 40 mg L⁻¹ de sulfato de alumínio. Para pH 6,6 a turbidez remanescente foi de 4,66 UT, e para pH 6,5 a turbidez remanescente foi de 12,5 UT (aumento de 268% na turbidez remanescente). Apesar das características da água a ser tratada deste estudo serem distintas, o trabalho de Voltan (2007) é importante para mostrar o efeito da variação do pH no processo de coagulação, e, conseqüentemente na formação dos flocos que serão removidos pelo flotador.

O PAC também foi o coagulante que permitiu maior eficiência de remoção de turbidez nos estudos desenvolvidos por Constantino e Yamamura (2009), Santos et al. (2014) e Andrade (2015). No tratamento primário de efluente da indústria petroquímica, Santos et al. (2014), alcançaram eficiência de remoção de turbidez de 96,5% aplicando dosagem 150 mg L⁻¹ de PAC e pH de 8,0. Andrade (2015) avaliou o desempenho do PAC e semente de Moringa oleífera no tratamento de efluente da indústria de laticínios via processos de coagulação/floculação/flotação/filtração. Este autor observou eficiência de remoção de turbidez de 90,85% com aplicação do PAC, enquanto que a eficiência obtida com semente de moringa foi de 40,4% (ANDRADE, 2015).

Com relação às legislações de lançamento de efluentes pertinentes, a Resolução CONAMA nº 430/2011 não dispõe de limites para a turbidez e concentração de SST do efluente final, portanto,

utilizou-se a Resolução CONAMA nº 357/2005 e a Deliberação Normativa COPAM/CERH-MG nº 01/2008 para análise comparativa, considerando lançamento em corpos hídricos Classe II. Com relação à turbidez, em ambas normativas, o valor máximo de turbidez para lançamento nestas condições é de 100 NTU. De acordo com os dados dos testes *in loco*, na condição de operação do flotor sem adição prévia de coagulantes, a turbidez do efluente final foi superior ao limite máximo. Entretanto, nos testes executados com adição de PAC e sulfato de alumínio o valor médio da turbidez final permaneceu abaixo do limite permitido pelas legislações federal e estadual. Com relação ao parâmetro SST destaca-se que a Deliberação Normativa COPAM/CERH-MG nº01/2008 estabelece limite máximo de 100 mg L⁻¹ em águas doces Classe II. Com os dados efluentes dos testes *in loco*, observou-se que tal limite não foi cumprido em nenhuma situação. Entretanto, ressalta-se que a ETE industrial conta com sistema secundário de tratamento composto por unidade de lodos ativados, na qual a remoção deste composto será realizada, juntamente com a remoção do material orgânico e nitrogenado presente no esgoto sanitário produzido na indústria.

Avaliação econômica

A Tabela 3 exhibe o comparativo dos custos de operação semanal da unidade FAD com aplicação prévia dos coagulantes PAC e Al₂(SO₄)₃ nos tanques de equalização da indústria estudada. Tais estimativas foram realizadas a partir das Equações 1 e 2 e considerando os valores dos coagulantes, referentes a 2018, da empresa Art Aratrop Industrial.

Tabela 3 – Comparativo dos custos para aplicação dos coagulantes PAC e sulfato de alumínio na rotina operacional da ETE industrial.

Coagulante	PAC	Sulfato de alumínio
Vazão de água residuária máxima (m ³ semana ⁻¹)	24	24
Concentração ótima de coagulante	⁽¹⁾ 0,0181 L.m ⁻³	0,04 kg.m ⁻³
Preço comercial do coagulante	R\$ 5,20.L ⁻¹	R\$ 3,75. Kg ⁻¹
Custo total semanal (R\$ semana ⁻¹)	2,26	3,60

⁽¹⁾concentração equivalente a 4 mg.L⁻¹

De acordo com o comparativo econômico, o PAC se mostrou como alternativa mais viável, representando um custo semanal à indústria de apenas R\$ 2,26.

Considerações Finais

O presente trabalho combinou a execução de ensaios de tratabilidade e testes *in loco* baseados nos processos de coagulação/floculação/flotação, permitindo a inferência e proposição de melhorias reais na operação de flotor por ar dissolvido de uma indústria produtora de equipamentos elétricos. Nos testes preliminares, três coagulantes químicos foram aplicados, visando reduzir a turbidez da água residuária industrial. Como resultado, PAC e sulfato de alumínio apresentaram as melhores eficiências de remoção de turbidez (>70%), dispensando a correção do pH da água residuária. Analisando a viabilidade econômica entre os coagulantes PAC e $Al_2(SO_4)_3$, os quais exibiram, respectivamente, os melhores resultados para a turbidez e sólidos nos testes *in loco*, obteve-se menor custo mensal com uso do policloreto de alumínio. Este fato representa para a empresa uma opção eficiente e econômica de melhorar seu tratamento preliminar e, por consequência, reduzir os impactos da carga de alumínio e sílica do efluente no tratamento secundário biológico (lodos ativados).

Agradecimentos

Os Autores gostariam de agradecer a Universidade Federal do Triângulo Mineiro/Departamento de Engenharia Ambiental (UFTM/DEAM) e a empresa pelo apoio na execução do trabalho.

Referências Bibliográficas

Andrade, G. C. 2015. Eficiência dos processos de flotação e filtração com uso de coagulante natural e químico no tratamento de efluente de laticínio. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina – PR, p. 82.

APHA. 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. 1º ed. Washington DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation.

Ariano, G. C. 2009. Coagulação, floculação e flotação do efluente de reatores anaeróbios, tratando esgoto sanitário, com aplicação de diferentes dosagens de coagulante em função da variação da turbidez do esgoto afluente ao longo do dia. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos/USP. São Carlos, 193 p.

Baptista Neto, F.; Rodrigues, G. G. M.; Kister, A. G.; Almagro, A. S.; Nucci, E. R.; Rocha, S. M. S. 2015. Casca de macadâmica como bioadsorvente para óleos e graxas. Anais do XXXVII ENEMP, 10 p.

Brasil. 2005. Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 21 de maio de 2021.

Constantino, A. F.; Yamamura, V. D. 2009. Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC. Anais do Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana (SIMPGEU), 10 p.

Di Bernardo, L.; Dantas, A. D. B. 2005. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2. ed. São Carlos (SP): Rima. 792 p.

Edzwald, J. K., Bunker, D.Q. 1994. Dissolved air flotation: pretreatment and comparisons to sedimentation. Chemical Water and Wastewater Treatment III Hahn and Klute. Berlin, Springer-Verlag, p. 5-17.

Felipucci, A. L. 2017. Coagulação de Efluente Industrial Composto por Alumínio em Suspensão. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba-MG.

Ferrari, T. N., De Julio, M., De Julio, T. S. 2011. Emprego do sulfato de alumínio e do cloreto de polialumínio em estudos de tratabilidade da água que abastece o município de São José dos Campos-SP. Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, 8 (4), p. 118-137.

Ferreira Filho, S. S. 2020. Tratamento de água: concepção, projeto e operação de estações de tratamento. 1^oed. Rio de Janeiro: GEN/LTC.

Ilmos, E.; Ololade, O. O.; Ogola, H. J. O.; Selvarajan, R. 2020. Investigating Industrial Effluent Impact on Municipal Wastewater Treatment Plant in Vaal, South Africa. International Journal of Environmental Research and Public Health, 17, p. 1096.

Lédo, P. G. S.; Lima, R. F. S.; Paulo, J. B. A. 2010. Efficiency of aluminium sulphate and *Moringa oleifera* seeds as coagulants for the clarification of wáter. Land Contamination & Reclamation, 18 (1), p. 57-64.

Marchetti, T. 2014. Tratamento de efluente líquido da indústria de cosméticos com sulfato de alumínio e biopolímero. Revista da Graduação, 7 (1), p. 1-20.

Meyer, A.M.; Klein, C.; Fünfroeken, E.; Kautenburger, R.; Beck, H.P. 2019. Real-time monitoring of water quality to identify pollution pathways in small and middle scale rivers. Science of the Total Environment, 651, p. 2323–2333.

Pavanelli, G. 2001. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

Rosa, J. J.; Rubio, J. 2003. Desenvolvimento de um novo processo de tratamento de águas oleosas - processo FF. Anais do XIX Prêmio Jovem Cientista. Brasil.

Santos, F. S.; Oliveira, S. M.; Cammarota, M. C.; Yokoyama, L. 2014. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/floculação aplicado ao tratamento primário de efluente da indústria petroquímica. Engvista, 16 (4).

Saxena, K.; brighu, U. 2020. Comparison of floc properties of coagulation systems: Effect of particle concentration, scale and mode of flocculation. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(5).

Tamburus, I. E.; Rocha, V. C.; Senhuk, A. P. M. S.; Anhê, A. C. B. M. 2020. Efficiency of the activated sludge system of an electrical equipment industry. Ciência e Natura, 42 (35), 31 p.

Yukselen, M. A.; Gregory, J. 2002. Breakage and re-formation of alum flocs. Environmental Engineering Science, 19(4).

Van Berkel, R. 2007. Cleaner production and eco-efficiency initiatives in Western Australia 1996–2004. Journal of Cleaner Production, 15(8-9), p. 741–755.

Vaz, L. G., L.; Klen, M. R.F.; Veit, M. T.; Silva, E. A.; Barbiero, T. A.; Bergamasco, R. 2010. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. *Eclética Química*. São Paulo, v. 35 (4), p. 45-54.

Voltan, P. E. N. 2007. Avaliação da ruptura e recrescimento de flocos na eficiência de sedimentação em água com turbidez elevada. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo.

TRATAMENTO ANAERÓBIO DE VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADA COM BIOPOLÍMERO À BASE DE CÁLCIO

| ID 19386 |

1Vinícius Carvalho Rocha, **2**Carla Eloísa Diniz dos Santos, **3**Rodrigo Soares Garcia da Silva, **4**Eduardo Cleto Pires

1Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e-mail: vinicius.rocha@uftm.edu.br; 2Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e-mail: carla.santos@uftm.edu.br; 3Universidade Federal do Triângulo Mineiro, e-mail: rodrigo.silva@uftm.edu.br; 4Universidade de São Paulo, e-mail: ecpires@sc.usp.br

Palavras-chave: digestão anaeróbia; cálcio; metano.

Resumo

Neste trabalho investigou-se a influência da coagulação de vinhaça de cana-de-açúcar, utilizando um biopolímero à base de cálcio, no tratamento anaeróbio em reator de bancada. Operou-se durante 155 dias dois reatores anaeróbios (R1 e R2), sendo o denominado R1 alimentado apenas com vinhaça bruta. Dividiu-se a operação em três etapas, E1 (inoculação e adaptação), E2 e E3, sendo a diferença entre estas duas últimas o fato de o reator alimentado com vinhaça pré-tratada ter apresentado falha no tratamento. Monitorou-se o pH, alcalinidade e DQO na entrada e na saída dos reatores, e a produção de metano durante as etapas 2 e 3. Durante a fase de adaptação (E1), aplicou-se cargas orgânicas volumétricas de aproximadamente (COV) 2,0 kgDQO/m³.d e o lodo dos reatores 1 e 2 apresentaram boa adaptação ao efluente. Após esta etapa, aumentou-se progressivamente a COV até atingir valores próximos a 7,0 kgDQO/m³.d. A eficiência de remoção de DQO do R1 foi de 82,9 ± 4,4%, e do R2 de 72,2 ± 18,1%. O reator 2, operando com vinhaça pré-tratada, apresentou queda na remoção de DQO e na produção de metano, indicando possível influência do biopolímero no tratamento. Após recuperação do reator, iniciou-se a terceira etapa. A eficiência de remoção de DQO para R1 e R2 nesta etapa foi de 77,5 ± 9,4% e 79,2 ± 9,7%, respectivamente. Após 155 dias de operação, o reator 2 apresentou, novamente, queda na eficiência de remoção de DQO e na produção de metano, indicando nova falha. Analisou-se por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDS) a qualidade dos grânulos de lodo do inóculo (início da operação), R1 e R2 (após 155 dias de operação). As imagens indicaram um

aumento da rugosidade dos grânulos de R1 e R2, possivelmente devido à deposição de compostos sedimentáveis presentes na vinhaça, tanto bruta quanto pré-tratada. As análises de EDS indicaram elevada presença de cálcio nos grânulos no reator 2, indicando que este composto atuou na diminuição da transferência de massa entre a matéria orgânica da vinhaça e os microrganismos presentes nos grânulos.

Introdução

A vinhaça de cana-de-açúcar é um subproduto da fabricação de álcool e se caracteriza como um efluente com elevada carga orgânica, podendo atingir concentrações de DQO desde 27.000 até 37.000 mg/L (Godoi et al., 2019). Esta concentração é substancialmente maior do que a comumente observada em esgotos domésticos (600 mg/L), e isto indica o quão potencialmente poluente é este efluente industrial (von Sperling, 2005). Para evitar demasiados danos ambientais, especialmente aos corpos d'água, a vinhaça é despejada in natura no solo, na fertirrigação dos canaviais.

A aplicação excessiva de vinhaça no solo pode resultar em efeitos indesejáveis, como a queda da qualidade da cana para produção de açúcar, contaminação das águas subterrâneas e a potencial salinização do solo (Centurion et al., 1989). Uma alternativa a esta situação é o tratamento biológico da vinhaça, que visa, principalmente, a redução da concentração de matéria orgânica. O efluente tratado apresenta menor potencial de impacto ao meio ambiente ao ser disposto, maior aplicabilidade no solo e consequente aumento do potencial de fertirrigação.

O tratamento anaeróbio da vinhaça é uma possibilidade, visto que o efluente tratado possui menor carga orgânica e o processo gera subprodutos com potencial valor econômico, como o metano e o hidrogênio (Santos et al., 2014; Moraes et al., 2014; Leme e Seabra, 2017; Nakashima e Oliveira Junior, 2020). O uso de reatores anaeróbios no tratamento de vinhaça é relatado como uma eficiente forma de reduzir a concentração de matéria orgânica a do efluente, visto que são unidades de tratamento de alta taxa, relativo baixo custo e maior simplicidade operacional, quando comparados a reatores aeróbios (Mota, Araújo e Amaral, 2015).

O tratamento físico-químico também é apresentado como alternativa ao lançamento in natura da vinhaça no solo. Um exemplo desta técnica consiste na separação líquido-sólido por meio de coagulação/floculação/sedimentação, o que resulta em um efluente final clarificado, com menores teores de sólidos e matéria orgânica particulada (Sapla, 2012; Sacchi et al., 2020; Sica et al., 2020; Syaichurrozi et al., 2020). O processo de coagulação consiste em aplicar na água/efluente um aglutinante, inorgânico ou orgânico, que apresenta capacidade de desestabilizar partículas sólidas.

A partir desta aplicação, os sólidos se unirão, formando flocos, terão seu diâmetro médio aumentado e, por consequência, a velocidade de sedimentação. Portanto, os sólidos poderão ser removidos por gravidade. Os coagulantes mais utilizados no tratamento de efluentes são os sais de metais (Fe^{+3} e Al^{+3}), polímeros à base de taninos, à base poliácridamida e polímeros naturais. Dentre os polímeros, pode-se destacar a utilização dos polieletrólitos no processo de clarificação de efluentes, utilizados tanto como coagulante ou como auxiliar de coagulação (Castro, Yamashita e Silva, 2012; Sapla, 2012; Guimarães, 2017; Secchi et al., 2020).

Diversos são os estudos sobre clarificação da vinhaça, inclusive em termos de proposição de metodologias específicas para este fim. De fato, o que se observa é a clarificação como técnica eficiente, principalmente como pré-tratamento a reatores biológicos, em especial ao tratamento anaeróbio (Bichara, 1988; Meza-Pérez et al., 1996; Gonçalves e Silva, 2000; Heredia et al., 2005; Coravubias e Luna, 2007; Girardi, 2009; Souza, 2010; Sapla, 2012).

A combinação dos tratamentos físico-químico e anaeróbio é um possível arranjo em sistemas de tratamento de efluente deste tipo, uma vez que a separação da fração sólida induziria a um aumento da eficiência de remoção de DQO e na produção de biogás, diminuiria sua toxicidade para com os microrganismos responsáveis pelo tratamento, dentre outras vantagens (von Sperling, 2005; Rocha, 2012; Paz-Pino, Barba-Ho e Marriaga-Cabrales, 2014).

Considerando esta premissa de potencial melhoria do tratamento anaeróbio de vinhaça de cana-de-açúcar por meio da prévia coagulação/floculação, levantou-se a hipótese de que a clarificação da vinhaça por meio de um biopolímero à base de cálcio (1) aumentaria a eficiência de remoção de DQO e (2) aumentaria a produção de biogás.

Portanto, os objetivos deste artigo são apresentar a metodologia utilizada no tratamento de vinhaça por meio de clarificação seguida de digestão anaeróbia, analisar os resultados obtidos no período de operação do sistema em escala de bancada e avaliar os efeitos do pré-tratamento da vinhaça na digestão anaeróbia.

Materiais e Métodos

Caracterização da vinhaça de cana-de-açúcar

A vinhaça utilizada neste estudo foi coletada em uma usina sucroalcooleira localizada no município de Pradópolis, Estado de São Paulo, Brasil e resfriada à 4°C, tendo volumes retirados de acordo com a demanda do tratamento. As amostragens foram realizadas em três momentos diferentes e em cada um foram feitas análises químicas a fim de caracterizar e determinar a variabilidade da qualidade da vinhaça nestes distintos períodos. Todas as análises foram realizadas

de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). A Tabela 1 apresenta a caracterização físico-química da vinhaça utilizada neste estudo.

Tabela 1 – Caracterização físico-química da vinhaça de cana-de-açúcar

Parâmetro	Unidade	Média ± Desvio Padrão
pH	-	4,6 ± 0
DQO	g/L	37,8 ± 3,1
DQO solúvel	g/L	17,4 ± 8,8
NTK	mg/L	599,9 ± 359,3
N-NH ₄	mg/L	38,6 ± 22,6
P	mg/L	200,8 ± 49,0
SO ₄	mg/L	1403,3 ± 400,8
K	mg/L	4958,3 ± 490,7

Reator Anaeróbio

Os reatores utilizados neste trabalho foram do tipo híbrido em termos de posicionamento da biomassa, sendo uma parcela desta imobilizada em materiais suporte e outra parcela dispersa, concentrada no fundo reator (biomassa floculenta) (Figura 1). R1 (controle) foi alimentado com vinhaça bruta e R2 foi alimentado com vinhaça pré-tratada, ambos com volume útil de 1,38 litros. O meio suporte utilizado foi do tipo PEAD, modelo ABC (Aqwise), apresentando elevada porosidade e rugosidade, permitindo a formação de biofilme.

Optou-se por recircular o efluente nos reatores com o intuito de reaproveitar a alcalinidade total que apresentou valores elevados no efluente tratado, além de auxiliar na diluição do afluente e, assim, diminuir o impacto da elevada concentração de DQO da vinhaça. Ainda assim, suplementou-se alcalinidade com adição de bicarbonato de sódio na proporção 1:1 (g:g) com a DQO afluente no R1. Esta suplementação também atuou na neutralização do afluente ao R1, visto que a vinhaça bruta apresentou pH sempre próximo a 4,6. O biopolímero possuía como principal característica sua elevada alcalinidade por conta do óxido de cálcio, portanto não se mostrou necessário suplementar alcalinidade neste reator.

Dividiu-se o experimento em três etapas, classificadas como etapa 1 (E1), etapa 2 (E2) e etapa 3 (E3). A E1 teve duração de 22 dias e compreendeu a inoculação, *start* e adaptação do lodo com a vinhaça, e aplicou-se baixas COV e sem a necessidade de recircular o efluente. As etapas E2 e E3 possuíam as mesmas características, contudo, o R2 apresentou queda no rendimento de remoção de DQO e de produção de biogás durante a operação. Após recuperação do rendimento, continuou-se

com a operação e dividiu-se as etapas para efeitos de análise e compreensão desta queda de rendimento. A E2 teve 69 dias e a E3 teve 37 dias de duração.

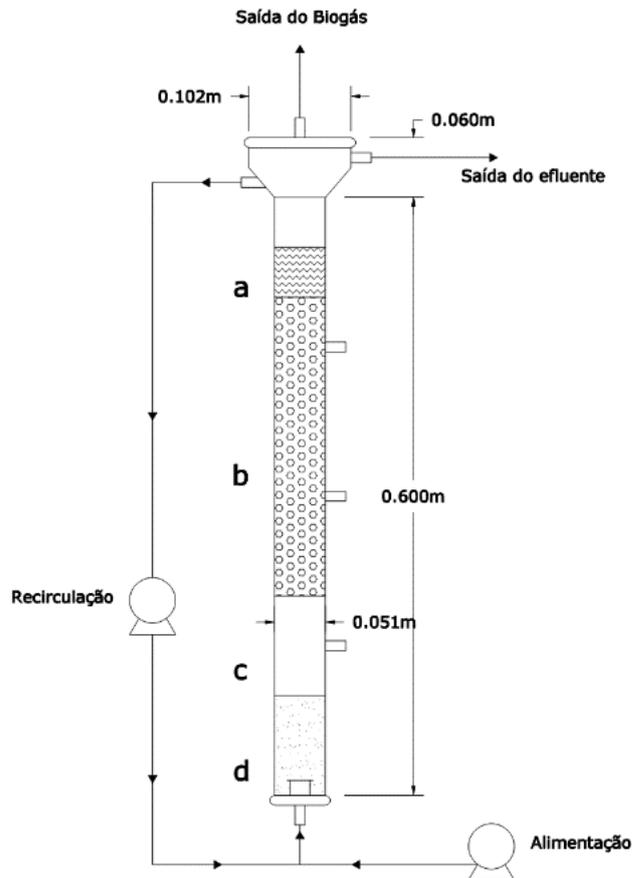


Figura 1 - Desenho esquemático do reator anaeróbico. a) anteparo poroso; b) biomassa granular imobilizada em material suporte flutuante móvel; c) espaço livre de biomassa; e d) biomassa floculenta

As condições de operação, ao longo do experimento, estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições de operação dos reatores durante o período de experimentação

Reator	Vazão (L/d)	Recirculação* (L/d)	COV** mínima (kg/m ³ d)	COV* máxima (kg/m ³ d)
R1	1,00	3,00	0,92	12,89
R2	1,00	3,00	0,88	10,97

*nas etapas 2 e 3**COV – carga orgânica volumétrica

Monitorou-se os seguintes parâmetros durante a operação dos reatores: DQO, pH, sulfato e alcalinidade (APHA, 2012) e metano (Aquino et al., 2007).

Biopolímero à base de cálcio

A tecnologia do biopolímero é baseada no conceito de geração de um polieletrólito da partir da extração e indução enzimática de microalgas da espécie *Spirillum Calcium*. O biopolímero possui função catiônica devido à formação de um complexo via oxidação com óxido de cálcio, formando um produto com função de coagulante, auxiliando na floculação e neutralização de odores (Rocha, 2012).

A preparação da vinhaça pré-tratada foi realizada em bateladas em aparelho jar test, a 200 rpm, tempo de agitação de 60 segundos e tempo de sedimentação de 1,0 hora. A dosagem utilizada no pré-tratamento foi de 14 g/L, conforme recomendações de Sapla (2012). Considerando esta condição de operação, ocorreu remoção de DQO e de turbidez na ordem de 30% e 86%, respectivamente. Como o óxido de cálcio compõe o biopolímero, o pH da vinhaça pré-tratada elevou-se a cada ensaio, ficando em torno de 12,4. Portanto, foi necessário neutralizar o pH com HCl concentrado, deixando o afluente ao R2 com pH próximo a 8,0.

Resultados e Discussão

As condições de operação dos reatores foram mantidas constantes em cada etapa com o intuito de se avaliar a influência do biopolímero na eficiência de tratamento anaeróbio. Os dados de operação nas três fases estão dispostos na Tabela 2 .

Tabela 2 - Caracterização das condições de operação dos reatores nas distintas fases

Etapa	Duração (dias)	Reato r	DQO (g/l)	Adição de bicarb. (gNaHCO ₃ /gDQO)	TDH* (h)	COV (kg DQO/m ³ .d)	Recirc .
E1	22	1	2,8 ± 1,7	1,0	35,7 ±	1,9 ± 1,1	Não
		2	3,3 ± 1,6	-	0,2	2,2 ± 1,1	Não
E2	69	1	9,8 ± 4,4	1,0	39,5 ±	5,3 ± 1,3	Sim
		2	9,7 ± 5,6	-	0,3	5,3 ± 1,6	Sim
E3	37	1	7,6 ± 3,6	1,0	35,7 ±	5,1 ± 2,4	Sim
		2	7,5 ± 3,4	-	0,2	5,0 ± 2,3	Sim

*TDH - tempo de detenção hidráulica

Em termos de TDH, e a consequente vazão afluyente, manteve-se praticamente constante em ambas as fases, demonstrando uma uniformidade na taxa de aplicação hidráulica. O controle da COV na E1 se deu por meio de diluição do afluyente, pois esta foi a etapa de adaptação da biomassa à vinhaça, tanto bruta quanto pré-tratada. A COV e o TDH estabelecidos nas três etapas seguiram as recomendações de Brown (2012).

Etapa 1 - Adaptação

A primeira etapa, fase de adaptação da biomassa, deve duração de 22 dias e manteve-se a COV em torno de 2,0 kgDQO/m³.d e um TDH de 36 horas em ambos os reatores. Neste período os reatores apresentaram eficiência de remoção de DQO quase sempre acima de 80%. A constância na apresentada na eficiência indicou a adaptação bem-sucedida da biomassa para com os afluentes.

Os valores de COV e eficiência para os dias de operação da E1 estão dispostos nas Figuras 2 e 3.

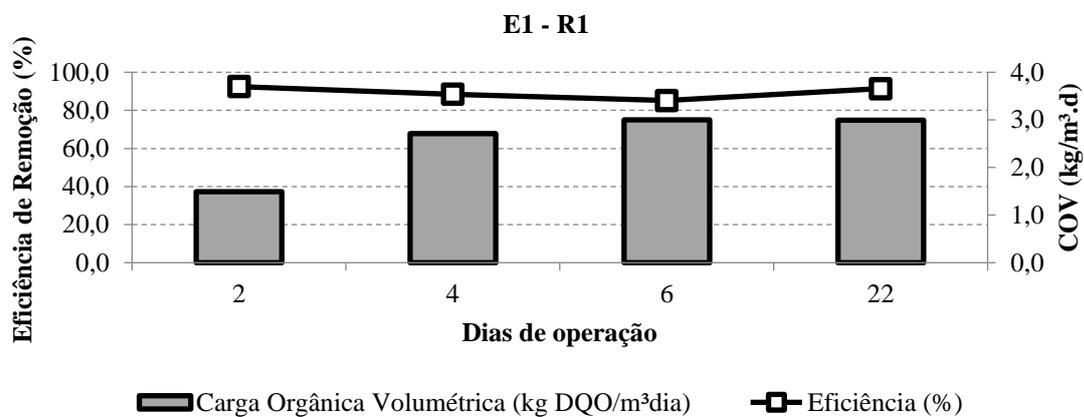


Figura 2 - Variação da COV e eficiência de remoção de DQO no reator 1 (R1) durante a etapa 1 (E1)

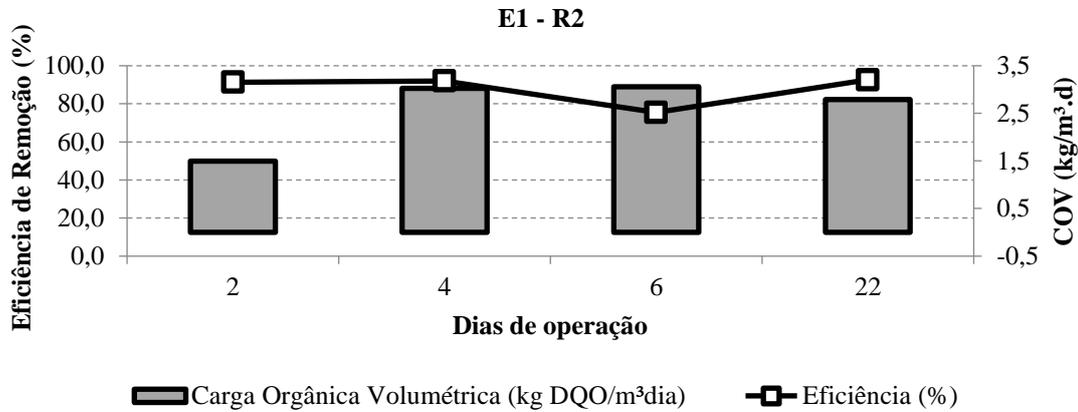


Figura 3 – Variação da COV e eficiência de remoção de DQO no reator 2 (R2) durante a etapa 1 (E1)

Etapa 2 – Operação

Iniciou-se esta etapa com operação aplicando uma COV de 4,0 kg/m³.d e um TDH de 36 horas, sendo este valor mantido até o final da etapa 3. À partir desta etapa o efluente foi recirculado em uma razão de 3:1 em relação à vazão afluyente. A COV foi gradativamente elevada até atingir o valor de aproximadamente 7,0 kg/m³.d, valor recomendado por Chernicharo (2007) para reatores UASB.

Os reatores se comportaram de forma similar durante quase todo o período de operação, apresentado elevadas eficiências de remoção de DQO, pH efluente estável, alcalinidade acima de 1000 mgCaCO₃/L (Metcalf & Eddy, 2016) e produção contínua de biogás, indicando estabilidade dos reatores. Entretanto, à partir do 85º dia de operação, a remoção de DQO e a produção de biogás do R2 decaiu bruscamente, indicando colapso ou inibição do metabolismo anaeróbico.

Os resultados da operação dos reatores R1 e R2 durante a etapa 1 estão demonstrados nas Figuras 4 e 5.

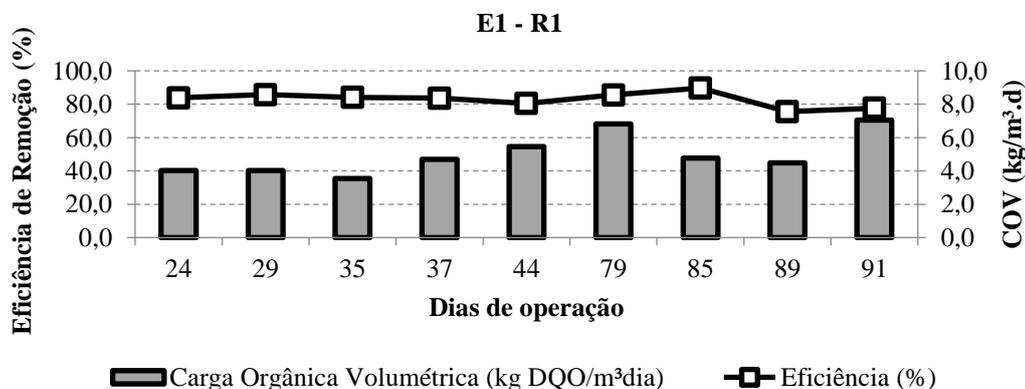


Figura 4 – COV afluyente no reator 1 durante a etapa 2 e sua respectiva eficiência de remoção de DQO

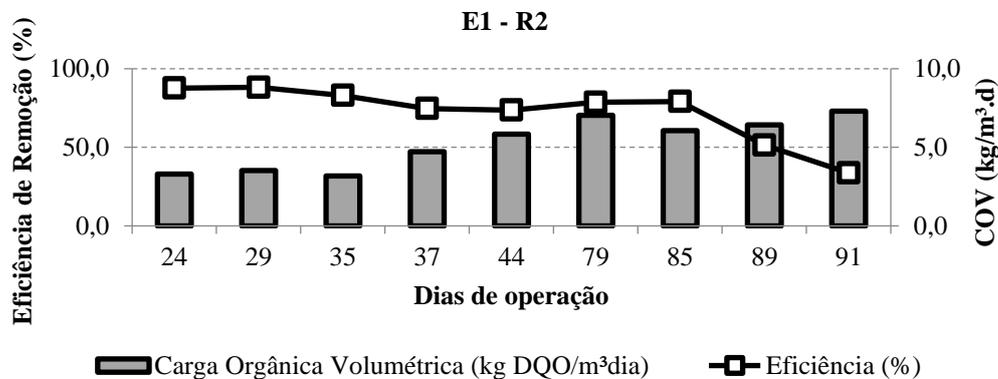


Figura 5 - COV afluyente no reator 2 durante a etapa 2 e sua respectiva eficiência de remoção de DQO

Os resultados obtidos durante a primeira etapa, para ambos os reatores, estão dispostos na Tabela 3, indicando as médias e os desvios-padrão.

Tabela 3 - Parâmetros de monitoramento dos reatores 1 e 2 durante a etapa 2

Parâmetros	R1		R2	
	Afluyente	Efluente	Afluyente	Efluente
DQO (g/L)	9,8 ± 4,4	1,5 ± 0,5	9,7 ± 5,6	2,8 ± 2,3
pH (-)	6,6 ± 1,2	8,7 ± 0,4	7,5 ± 1,1	7,7 ± 0,2
Alcalinidade (mg/L)	4027,0 ± 3981,4	5846,3 ± 3766,9	1792,8 ± 653,7	2260,3 ± 914,7
Sulfato (mg/L)	373	74,2	542,3	ND

A eficiência média de remoção de DQO nos reatores 1 e 2 nesta etapa foi de $82,9 \pm 4,4\%$ e $72,2 \pm 18,1\%$, respectivamente. O menor resultado apresentado no R2, e seu elevado desvio padrão, demonstram que, além de não auxiliar no pré-tratamento, o biopolímero contribuiu na inibição do processo anaeróbio. Antes de apresentar este comportamento, a eficiência média, até o dia 85 de operação, foi de $80,7 \pm 5,8\%$, similar ao R1. Entretanto, de fato não refletiu os potenciais benefícios do pré-tratamento. Um efeito benéfico observado devido a aplicação do biopolímero à base de cálcio foi a redução do odor característico da vinhaça e do efluente ao reator anaeróbio, ainda mais considerando a elevada concentração de sulfato e sua consequente conversão em H_2S através das bactérias redutoras de sulfato. A não detecção de sulfato no efluente do R2 indica este polímero com uso potencial na redução de odor em efluentes.

Depois de observar a queda na eficiência de remoção de DQO no R2, cessou-se a alimentação com vinhaça pré-tratada e iniciou-se um processo de recuperação do sistema. Para isso, repetiu-se as condições da etapa 1 para ambos os reatores e aplicou-se uma COV de aproximadamente 3,0 kg/m³.d de vinhaça bruta em ambos os reatores durante 29 dias.

Etapa 3 - Operação

Retomou-se a operação dos reatores incrementando a COV até que se atingisse valores próximos a 7,0 kg/m³.d, similar à primeira etapa. As eficiências de remoção de DQO para os dois reatores seguiram atingindo valores na ordem de 80%. Os valores de COV e eficiência dos reatores 1 e 2 estão demonstrados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Durante o período de operação na etapa 3, a COV aplicada aos reatores se estabilizou em torno de 7,0 kg/m³.d e à partir do dia 150 o reator 2 apresentou queda na remoção de DQO, sendo este um indício de novo colapso do sistema causado pela utilização do biopolímero à base de óxido de cálcio. A eficiência de remoção média para R1 e R2 foram, $77,5 \pm 9,4\%$ e $79,2 \pm 9,7\%$, respectivamente. Isto indica o potencial de tratamento deste efluente utilizando as condições de operação adotadas neste trabalho, principalmente considerando o tratamento da vinhaça bruta, sem pré-tratamento.

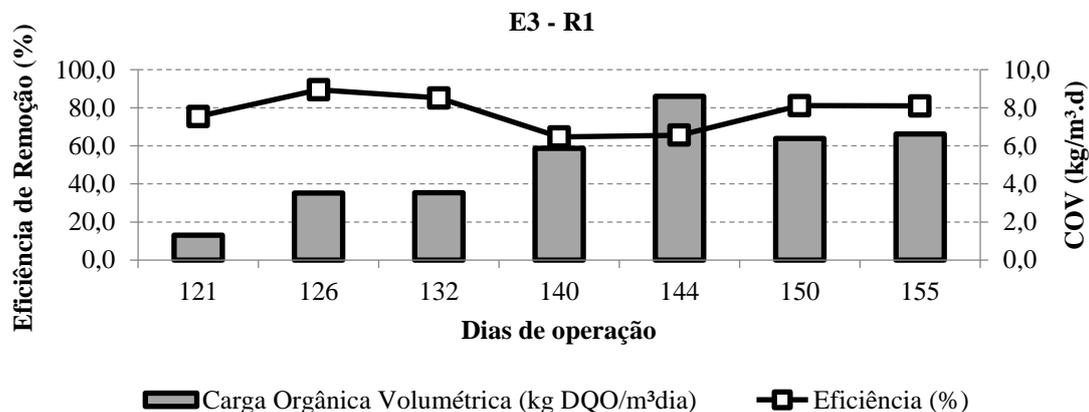


Figura 6 - COV afluente no reator 1 durante a etapa 3 e sua respectiva eficiência de remoção de DQO

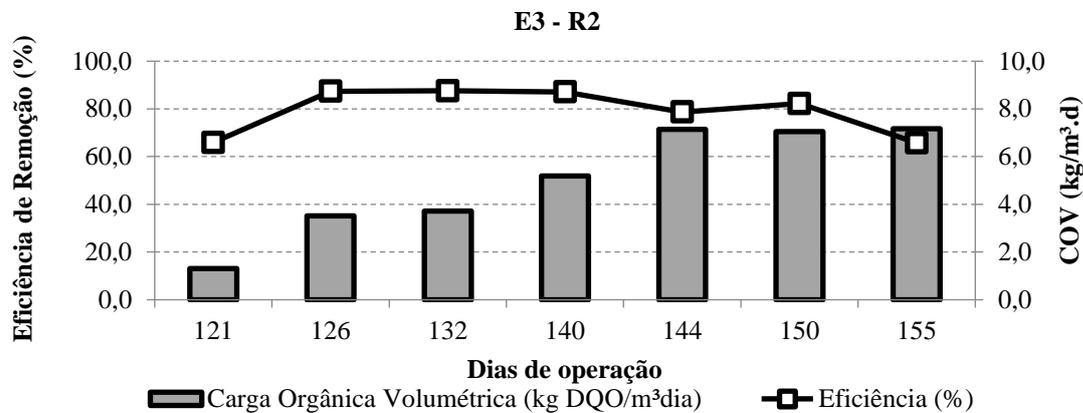


Figura 7 - COV afluyente no reator 2 durante a etapa 3 e sua respectiva eficiência de remoção de DQO

Os resultados obtidos durante a terceira etapa estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de monitoramento dos reatores 1 e 2 durante a etapa 3

Parâmetros	R1		R2	
	Afluyente	Efluyente	Afluyente	Efluyente
DQO (g/L)	7,6 ± 3,6	1,8 ± 1,5	7,5 ± 3,4	1,5 ± 1,1
pH	6,2 ± 0,5	8,2 ± 0,4	7,4 ± 0,4	7,3 ± 0,5
Alcalinidade (mg/L)	1058,4 ± 342,9	3082,0 ± 772,8	1792,8 ± 563,7	2260,3 ± 914,7
Sulfato (mg/L)	611,7 ± 1,5	104,6 ± 3,1	814,6 ± 8,5	204, ± 4,2

O que se observou durante todo o processo de tratamento da vinhaça, nas três etapas, foi que a remoção de DQO neste tipo de reator anaeróbio sempre se mostrou satisfatória e em torno de 80%. Outro relevante parâmetro de monitoramento foi a produção de biogás, o que corroborou para o sucesso no tratamento de vinhaça bruta, indicando potencial de aproveitamento energético deste subproduto.

Produção de biogás/metano

Monitorou-se a produção de biogás e metano durante o tratamento anaeróbio da vinhaça nos dois reatores nas etapas 2 e 3. A tendência de aumento da produção de biogás seguiu os valores de COV aplicadas. O mesmo vale para a queda de rendimento do R2 em ambas a etapas, e o

monitoramento de biogás indicou de forma rápida e objetiva que este reator estava prestes a entrar em colapso e que o processamento anaeróbico estava sob inibição por ação do biopolímero.

Os resultados do monitoramento de biogás e metanos nos reatores, nas etapas 2 e 3, estão ilustrados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

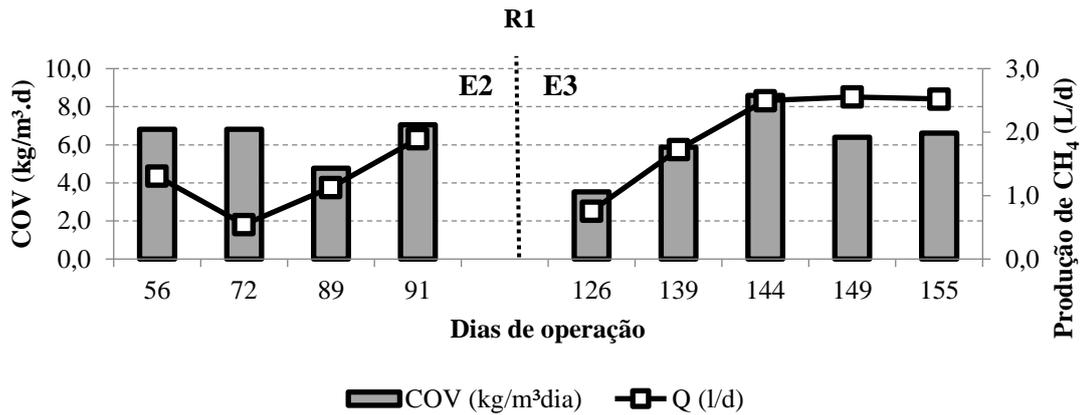


Figura 8 - COV afluente no reator 1 durante as etapas 2 e 3 e sua respectiva produção de metano (CH₄)

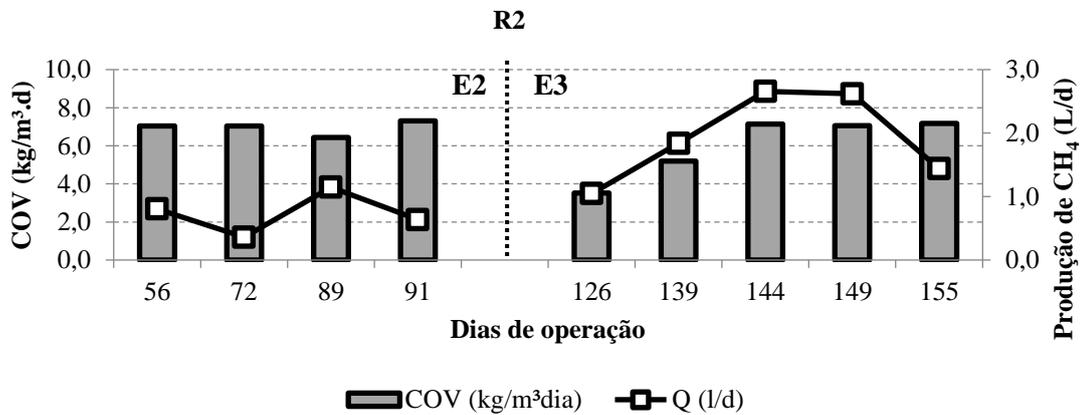


Figura 9 - COV afluente no reator 2 durante as etapas 2 e 3 e sua respectiva produção de metano (CH₄)

Durante a operação dos reatores na etapa 2, observou-se a produção de metano foi ligeiramente maior no R1. De forma análoga como ocorreu com a remoção de DQO no R2 próximo ao dia 91, houve uma queda na vazão de gás, indicando um início de falha no tratamento. Para esta etapa, a produção média de metano foi de $1,22 \pm 0,56$ L CH₄/d para o R1 e $0,74 \pm 0,33$ l CH₄/d para o R2.

Após a recuperação do R2, monitorou-se a produção de metano e, desta vez, a vazão deste subproduto foi similar para ambos os reatores em quase todo período ($2,01 \pm 0,78$ l CH₄/d para o R1 e $1,92 \pm 0,71$ l CH₄/d para o R2). Entretanto, a vazão de metano no R2 voltou a diminuir no dia 155, sendo um indício de uma potencial falha no sistema. Neste momento decidiu-se encerrar as operações e realizar uma análise das possíveis causas destas quedas nos rendimentos apresentados nas etapas 2 e 3.

Análise do lodo granular anaeróbio

Foram analisadas as imagens do lodo granular do inóculo e dos reatores monitorados. Juntamente com as imagens obtidas, foram feitas análises de espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDS), fornecendo os compostos presentes nas amostras.

Durante a análise das imagens obtidas pôde-se observar uma mudança evidente na estrutura superficial dos grânulos. A diferença mais evidente foi a elevada rugosidade na superfície dos grânulos dos reatores 1 e 2, em comparação com o inóculo. Supõe-se que esta rugosidade é devida ao depósito de substâncias inorgânicas presente na vinhaça e no biopolímero experimental. A Figura 10 ilustra, em microscopia eletrônica de varredura (MEV), a superfície dos grânulos do inóculo (início da operação) e dos reatores 1 e 2 após 155 dias tratando vinhaça bruta e pré-tratada.

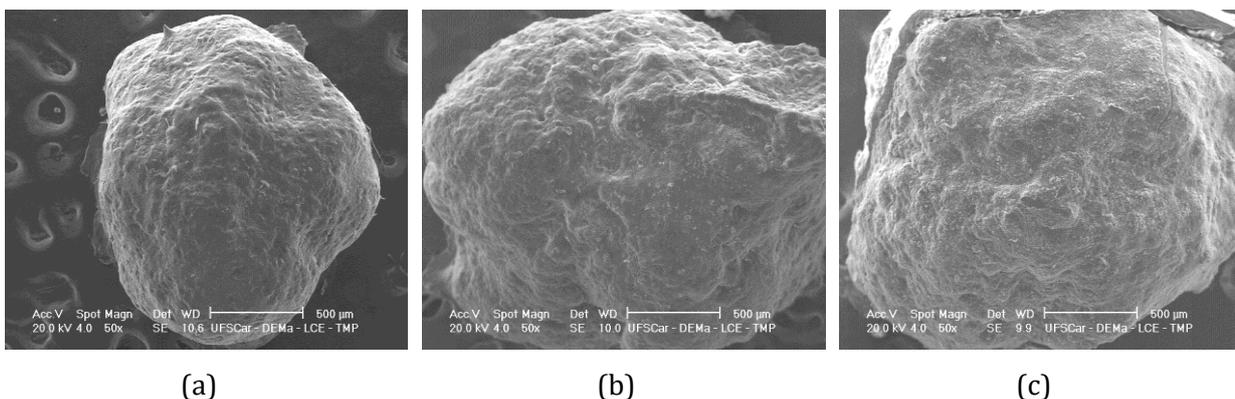


Figura 10 – Micrografias eletrônicas de varredura nos grânulos anaeróbios do inóculo ao início da operação e dos reatores 1 e 2 após 155 dias de operação

Foram observadas diferenças na superfície entre os grânulos dos dois reatores, sendo os grânulos do reator 2 os que apresentaram maior rugosidade. A substância inorgânica em maior quantidade, neste caso, provavelmente é o cálcio, pois aparentemente a rugosidade é devida a depósitos deste elemento na superfície dos grânulos, conforme evidenciado por análises de EDS. Os resultados destas análises estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Análise de EDS nas amostras dos grânulos do inóculo (a) e dos reatores 1 (b) e 2 (c) após 155 dias de operação

Elemento	Porcentagem na Amostra (%)		
	Inóculo	Reator 1	Reator 2
Si	35,20	1,81	1,67
S	12,69	41,70	16,35
K	5,51	6,45	4,84
Ca	22,91	39,08	49,90
Fe	23,67	10,96	27,25

Si – sílica; S – enxofre; K – potássio; Ca – cálcio; Fe – ferro

A análise de EDS indicou predominância de sílica, enxofre, potássio, cálcio e ferro na superfície dos grânulos. Apesar de não apresentar um padrão claro de aumento ou diminuição dos elementos para as três amostras, o que se pôde observar foi a diminuição de sílica nos grânulos dos reatores em relação ao inóculo. Isto pode estar relacionado à diferença da característica do efluente tratado no reator onde se coletou o lodo. Este reator anaeróbio estava localizado em um abatedouro de aves, o que confere ao efluente a qualidade de um líquido predominantemente proteico. Já a vinhaça, subproduto da produção de álcool e açúcar, possui elevadas cargas de carboidratos.

Entretanto, o resultado mais evidente, e relevante, foi o aumento da proporção de cálcio nos grânulos, principalmente no reator 2. Tal resultado era de se esperar, uma vez que o biopolímero possui como característica o óxido de cálcio como principal componente. Van Langerak et al. (1998) consideraram que a precipitação de carbonato de cálcio pode influenciar na atividade da biomassa. Esta precipitação está relacionada na concentração do íon Ca^{+2} e na eficiência de remoção de DQO. O impacto do precipitado na biomassa é complexo, e a influência deste nos grânulos está relacionado na queda de atividade causado pela limitação na transferência de massa. Entretanto, a biomassa ativa pode ser formada em camadas finas de biofilmes na superfície do precipitado. Portanto, a atividade líquida (total) da biomassa seria a média destes dois efeitos. (VAN LANGERAK et al., 1998). Desta forma, pode-se basear a falha ocorrida no reator 2, nas duas fases de operação, na deposição de cálcio na superfície da biomassa, dificultando a transferência de massa entre os grânulos e o substrato (vinhaça).

A Figura 11 apresenta a imagem em MEV dos grânulos do R1 e R2 e evidencia a deposição de cálcio na superfície e, assim, indicando a influência negativa na transferência de massa entre o líquido e o grânulo. As setas indicam as regiões onde foram identificadas as deposições de cálcio na superfície do grânulo do reator 2.

Comentários finais

A coagulação da vinhaça através do biopolímero experimental como pré-tratamento ao processamento anaeróbio não se mostrou vantajosa, pois após três meses de operação notou-se uma queda brusca da eficiência de remoção de DQO, provavelmente um colapso inicial do sistema. Após o reestabelecimento das condições iniciais do tratamento anaeróbio, também foi observado uma tendência de queda da eficiência e possível colapso do sistema, ao se completar pouco mais de um mês de operação.

A produção de metano em ambos os reatores, durante as etapas 2 e 3, esteve em concordância com a eficiência de remoção de DQO, sendo um indicador de qualidade da digestão anaeróbia. Assim, este parâmetro foi importante para indicar falhas no sistema, no caso, o reator 2 durante as duas fases de operação.

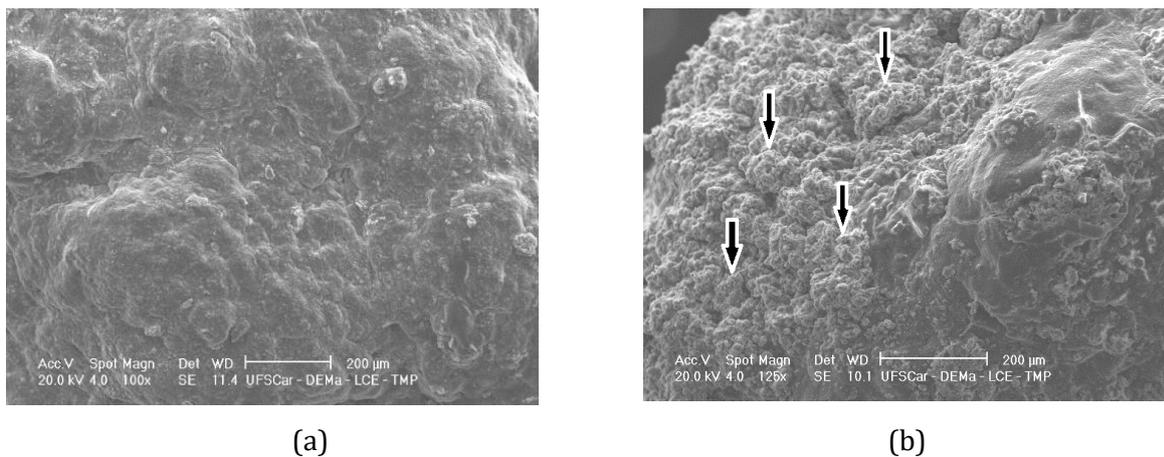


Figura 11 - Micrografia eletrônica de varredura das superfícies dos grânulos dos reatores 1 (a) e 2 (b) após 155 dias de operação

As análises de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X indicam a presença do elemento cálcio com aproximadamente 23% para o inóculo, 39% para o reator 1 e 50% para o reator 2 da massa dos elementos analisados das amostras de grânulos. Em conjunto com as micrografias realizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura puderam-se observar depósitos de algum tipo de composto na superfície dos grânulos adaptados para a vinhaça, principalmente nas amostras do reator 2. Há indícios de que estes depósitos sejam de compostos providos de cálcio, e que estes estejam interferindo na capacidade de assimilação de substrato por parte da biota presente na estrutura granular, sendo esta a possível causa da falha no reator 2. Desta forma, o cálcio estaria agindo como composto inibidor da digestão anaeróbia.

Em uma análise global sobre a conduta deste experimento, pode-se concluir que o uso de um biopolímero à base de cálcio como coagulante em um pré-tratamento ao processamento anaeróbio de vinhaça não foi benéfico, portanto, não recomendado.

Agradecimentos

Os Autores gostariam de agradecer à FAPESP pelo financiamento da pesquisa por meio do projeto temático. À CAPES e CNPq pela bolsa concedida durante o mestrado. À USP, à EESC e ao SHS pelas condições oferecidas para esta pesquisa.

Referências Bibliográficas

- Aquino, S. F. et al. Metodologias para Determinação da Atividade Metanogênica (AME) Específica em Lodos Anaeróbios. 2007. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 12, n. 2, p. 192-201
- APHA. 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. 1º ed. Washington DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation.
- Bichara, J. M. Contribuição ao estudo físico-químico da vinhaça: coagulação, floculação e sedimentação. Dissertação de Mestrado. 1988. USP. EESC.
- Castro, A. P.; Yamashita, F.; Silva, S. M. C. P. Adição de polieletrólito ao processo de floculação no pós-tratamento de lixiviado por coagulação-floculação-sedimentação. 2012. Eng Sanit Ambient | v.17 n.1. 285 – 32.
- Centurión, R. E. B.; Moraes, V. A.; Percebon, C. M.; Ruiz, R. T. Destinação final da vinhaça produzida por destilarias autônomas e anexas, enquadradas no programa nacional do álcool. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Fortaleza, novembro 1989. 07.
- Chernicharo, C. A. L. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios. 2.ed. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2007. v.5, 379p.
- Covarubias, G. I.; Luna, F. P. Reduction of solids and organic load concentration in tequila vinasses using a polycrylamide (PAM) polymer flocculant. 2007. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 23(1). 17-24.
- Girardi, G. Tratamento da vinhaça utilizando coagulante natural. Dissertação de Mestrado. 2009. UEM. 116p.
- Godoi, L. A. G.; Camiloti, P. R.; Bernardes, A. N.; Sanchez, B. L. S.; Torres, A. P. R.; Gomes, A. C.; Botta, L. S. 2019. Seasonal variation of the organic and inorganic composition of sugarcane vinasse: main implications for its environmental uses. Environmental Science and Pollution Research. 26. 29267-29282.
- Gonçalves, C.A.S.; Silva, E.L. Tratamento físico-químico da vinhaça. In. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária de Ambiental. 2000. Porto Alegre. Ref. I-021. 8p.
- Guimarães, N. R. Impacto da Coagulação Química na Remoção de Compostos Orgânicos em Efluente Tratado por Processo de Lodos Ativados. Tese de Doutorado. 2017. USP. EP. 97p.

- Heredia, J.B.; Dominguez, J.R.; Partido, E. Physico-chemical treatment for the depuration of winedestillery wastewaters (vinasses). 2005. *Water Science and Technology*. 51(1) 159-166.
- Leme, R. M.; Seabra, J. E. A. Technical-economic assessment of different biogas upgrading routes from vinasse anaerobic digestion in the Brazilian bioethanol industry. 2017. *Energy*. 119. 754-766.
- Mesa-Pérez, A.; Briones-Méndez, R.; Ilangovan, K. Floculación-coagulación como postratamiento del efluente de un reactor anaerobio que trata vinazas tequileras. 1996. In: *Proceedings of the XXV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. Ciudad de México, México. 7p.
- METCALF, L.; EDDY, H. P. *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos*. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.
- Moraes, B. S.; Junqueira, T. L.; Pavanello, L. G.; Cavalett, O.; Matelatto, O. E.; Bonomi, A.; Zaiat, M. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? 2014. *Applied Energy*. 113. 825-835.
- Mota, V. T.; Araújo, T. A.; Amaral, M. C. S. Comparison of Aerobic and Anaerobic Biodegradation of Sugarcane Vinasse. 2015. *Appl Biochem Biotechnol* 176:1402–1412.
- Nakashima, R. N.; Oliveira Junior, S. Comparative exergy assessment of vinasse disposal alternatives: Concentration, anaerobic digestion and fertirrigation. *Renewable Energy*. 147. 1969-1978.
- Paz-Pino, O.L.; Barba-Ho, L. E.; Marriaga-Cabrales, N. Vinasse treatment by coupling of electro-dissolution, heterocoagulation and anaerobic digestion. 2014. *DYNA*. Medellín. 81(187) 102-107.
- Rocha, V. C. *Processamento anaeróbico de vinhaça pré-tratado com biopolímero à base de cálcio*. 2012. Dissertação de Mestrado. USP. EESC. 104p.
- Sacchi, G. D.; Leite, L. S.; Reali, M. A. P.; Bichara, A.; Seleghim, M. H. R. Coagulation and Microfiltration Application for Sugarcane Vinasse Clarification. 2020. *Water Air Soil Pollut* 231: 571.
- Santos, S. C.; Rosa, P. R. F.; Sakamoto, I. K.; Varesche, M. B. A.; Silva, E. L. 2014. Hydrogen production from diluted and raw sugarcane vinasse under thermophilic anaerobic conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39. 9599-9610.
- Sapla, R. B. *Tratamento físico químico da vinhaça de destilaria de etanol com biopolímero à base de cálcio*. Dissertação de mestrado. 2012. USP. EESC. 92p.
- Sica, P.; Carvalho, R.; Bertrame, H.; Baptista, A. S. Assessment of ohe Effects of Sugarcane Straw Addition to the Flocculation/Coagulation Process on Vinasse Concentration.2020. *Acta Technologica Agriculturae*. 3. 132-136.
- Syaichurrozi, I.; Sarto, S.; Sediawan, W. B.; Hidayat M.; Effect of Current and Initial pH on Electrocoagulation in Treating the Distillery Spent Wash with Very High Pollutant Content. 2021. *Water*. 13. 1-20.
- Souza, R. P. *Redução da toxicidade da vinhaça: tratamento combinado coagulação/floculação/fotocatálise*. 2010. Dissertação de Mestrado. UEM. 168p.
- Van Langerak, E. P. A. et al. Effects Of High Calcium Concentrations On The Development Of Methanogenic Sludge In Upflow Anaerobic Sludge Bed (UASB) Reactors. *Wat. Res., Great Britain*, v. 32 no. 4, p. 1255-1263, 1998.
- Von Sperlin, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3ed. Belo Horizonte: DESA-UFGM, 2005, 452p.

WETLAND CONSTRUÍDO DE BANCADA PARA TRATAMENTO DE ESGOTO SINTÉTICO

| ID 19401 |

1Mikaele Silva Kuriki, 2 Francisco Lledo dos Santos, 3Isabela Naia Talhacoli, 4 Cristiano Poletto

1Universidade do Estado de Mato Grosso, e-mail:mikaelekuriki@gmail.com; 2Universidade do Estado de Mato Grosso, e-mail: franciscolledo@unemat.br; 3 Universidade do Estado de Mato Grosso, e-mail: isabelanaia@outlook.com; 4 Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e-mail: cristiano.poletto@ufrgs.br

Palavras-chave: Wetland; tratamento de esgoto.

Resumo

Atualmente, diversas tecnologias de tratamento dos recursos hídricos destinados à recuperação e manutenção das características químicas, físicas e biológicas têm sido difundidos. Nos últimos 20 anos elevou-se o interesse e potencial dos estudos quanto aos sistemas biológicos naturais para auxiliar na purificação das águas (ALMEIDA et al., 2005). Wetland construído é uma tecnologia de tratamento de águas residuárias, recuperação de habitats degradados, além do controle de enchentes em áreas alagadas que se fundamenta em processos vistos em ecossistemas naturais, ou seja, são um aprimoramento de processos que acontecem no meio ambiente, como exemplo, os pântanos, brejos e mangues (ZANELLA, 2008). De modo geral, esses sistemas são utilizados para o tratamento dos mais variados tipos de efluentes, tais como os esgotos domésticos, tanto em nível secundário como terciário, água da chuva, efluentes industriais e tratamento de chorume (SCHARF et al., 2006). O sistema possui vantagens como o baixo custo de implantação, operação e manutenção, quando comparado aos convencionais. Além disso, o Brasil é um dos países que desfruta de condições climáticas e ambientais adequadas para wetlands construídos. Outro ponto relevante diz respeito ao país possuir déficit no tratamento de águas residuárias (VALENTIM, 2003). Os sistemas de wetlands construídos possuem resultados eficazes na remoção de orgânicos e sólidos em suspensão, e ainda permite a remoção de nitrogênio, que pode ser maximizada pela combinação de vários tipos de wetlands (CUNHA et al., 2009). É estimado que no Brasil em torno de 54,1% da população total possui atendimento por rede de esgoto e apenas 49,1% dos esgotos

gerados no país passam por algum processo de tratamento (SNIS, 2019). Nesse contexto, é necessário que tecnologias alternativas sejam implantadas, a fim de mitigar as dificuldades que o setor de saneamento básico enfrenta. É fundamental a escolha de um sistema adequado para o tratamento de efluente, sobretudo em estados como o de Mato Grosso que ainda possui uma ampla área que necessita de atendimento. Os Wetlands Construídos têm se mostrado versáteis e eficientes na redução de elementos como Sólidos em Suspensão, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Nitrogênio Amoniacal, Fósforo Total, Nitrato e Nitrito. A remoção desses poluentes se dá através de mecanismos de filtração, adsorção, sedimentação, decomposição, metabolismo microbiano e do metabolismo das plantas aquáticas. O presente trabalho tem o objetivo de verificar a eficiência de um Wetland Construído de bancada para o tratamento de esgoto sintético. O estudo foi desenvolvido no Laboratório de Ictiologia do Pantanal Norte - LIPAN da Universidade do Estado de Mato Grosso - UNEMAT, Campus Jane Vanini no município de Cáceres. O sistema de wetland construído de bancada foi desenvolvido para o tratamento de esgoto sintético, produzido no laboratório. O experimento é composto por três sistemas em série, onde cada sistema é composto por um WC sem saturação (F1A, F2A e F3A), estes ficam na parte superior da bancada do laboratório, e por um segundo WC (F1B, F2B, F3B), com saturação que fica na parte inferior da bancada. Ainda foram desenvolvidos sistemas com a presença de macrófitas (*Cyperus alternifolius*) (FM1B, FM2B e FM3B), implantadas apenas nos sistemas com saturação, para comparação entre eles. Nesse sentido, verificou-se que o esgoto sintético obteve redução significativa nos parâmetros de DQO (71,74%), DBO (29,09%), Nitrogênio Amoniacal (87,15%), Fósforo Total (88,77%), Nitrato (82,85%), Nitrito (76,71%) e Sólidos Suspensos Totais (94,02%), após sua percolação pelo sistema de WC. Constatou-se, que houve melhora dos parâmetros de Sólidos em Suspensão, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio, Nitrogênio Amoniacal, Fósforo Total, Nitrato e Nitrito. O parâmetro em que houve redução menos significativa no sistema foi o de DBO, não ocorrendo diferenças significativas entre os sistemas sem e com macrófitas. Portanto, os sistemas alternativos estudados demonstraram viabilidade para o tratamento de esgoto, apresentando-se como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes, a fim de colaborar com a maior abrangência do tratamento de esgoto nas comunidades.

Introdução

O saneamento básico é fundamental para proporcionar qualidade de vida às populações. Nesse sentido, a coleta e tratamento dos esgotos gerados devem ser prioridade, a fim de se neutralizar ou

pelo menos mitigar danos à população e ao ambiente. Efluentes não tratados são poluentes dos ecossistemas aquáticos, causando problemas de contaminação principalmente por meio de organismos patogênicos ou acúmulo de sedimentos, por exemplo. Dessa forma, surge a necessidade de um tratamento prévio para que esses efluentes sejam lançados nos corpos hídricos.

Os wetlands são sistemas construídos que auxiliam na melhoria da qualidade da água, por meio de mecanismos biológicos, químicos e físicos, exemplo disso, são os processos que podem ocorrer no sistema, onde as raízes e caules das plantas, possuem a capacidade de filtrar componentes incomuns inseridos no meio, como metais pesados e troca e adsorção de íons no meio aquoso. Esse ambiente serve de habitat para populações de bactérias, e estas contribuem na diminuição da DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio. As águas sem movimentos turbulentos proporcionam a sedimentação de sólidos suspensos e as plantas aquáticas amenizam as intempéries do microclima, como temperatura, insolação e ventos (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998). Observa-se, que o pantanal, com suas áreas alagadas, pode ser denominado um wetland natural.

Surge então a proposição de Wetlands Construídos, sistemas que podem tratar vários tipos de efluentes, como esgotos domésticos, águas pluviais, efluentes de aterros sanitários e industriais (ORMONDE, 2012). A ampliação das pesquisas tem o intuito de identificar e aprimorar a função de cada componente que atua no tratamento, tais como o material filtrante, o fluxo empregado, as macrófitas, máximos carregamentos afluentes, depuração, transferência de oxigênio, estrutura de formação do biofilme e a vida útil do sistema (SEZERINO, 2006).

Mesmo com o aumento de pesquisas nessa área, o conhecimento sobre Wetlands Construídos ainda se encontra fragmentado e com pouca padronização, principalmente na região de estudo pretendida (Pantanal Matogrossense). Assim, o objetivo do presente estudo é avaliar o comportamento de um Wetland Construído (WC) de bancada para tratamento de esgoto sintético e proposição de padronização para sua aplicabilidade, através de um Procedimento Operacional Padrão – POP.

Revisão bibliográfica

Wetland Construído de Escoamento Vertical

No Wetland Construído de escoamento vertical, o efluente circula de modo intermitente e vai sendo gradativamente drenado verticalmente de maneira descendente ou ascendente por meio do leito filtrante (Figura 1). Essa forma de aplicação intermitente possibilita uma elevada transferência de oxigênio atmosférico para o substrato, sendo suficiente para a nitrificação e para a degradação da matéria orgânica (ROSSEAU et al., 2002).

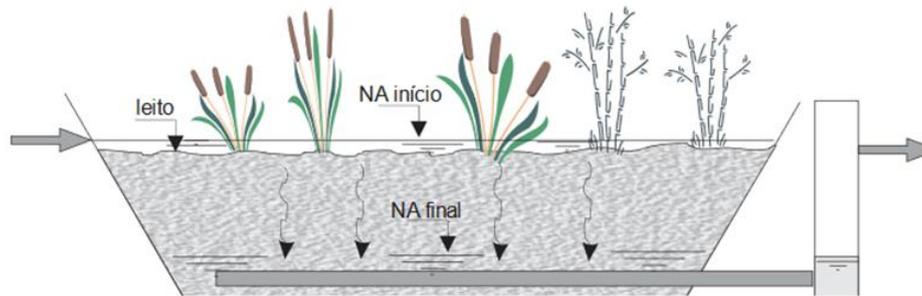


Figura 1: Wetland Construído de escoamento vertical

Fonte: Von Sperling (2014)

Esse sistema é um típico filtro de areia, cascalho ou brita, plantado com vegetação. O fundo do meio filtrante possui uma série de dutos que coletam os efluentes tratados. Sua operação se dá por meio de ciclos com bateladas de dosagem e drenagem, se diferenciando da operação dos sistemas de escoamento horizontal que possuem alimentação contínua. Como a dosagem é intermitente, o escoamento geralmente é em meio não saturado hidráulicamente. Posteriormente a passagem do líquido, os poros são ocupados de ar, facilitando a manutenção de condições aeróbias. A alimentação é alternada entre leitos com unidades em operação e em descanso (VON SPERLING, 2014).

O modo de aplicação intermitente do efluente permite grande arraste de ar para os interstícios do maciço filtrante. Essa quantidade pode ser suficiente para possibilitar a remoção de matéria orgânica e nitrificação (COOPER et al., 1996). De acordo com a Associação Internacional das Águas (IWA) (2000), nessa situação, o oxigênio arrastado pela atmosfera é maior do que o que está presente na zona aérea das raízes, sendo um fator relevante no balanço de oxigênio, necessário à manutenção das condições aeróbias para a nitrificação e oxidação da matéria orgânica.

Devido à potencialidade da aderência de nitrificantes no maciço e a uma entrada de oxigênio maior que a demanda de conversão da matéria carbonácea, os wetlands construídos de fluxo vertical têm sido aplicados para a remoção de sólidos suspensos, realização da nitrificação e remoção de DBO (PHILIPPI e SEZERINO, 2004). Um estudo realizado por KANTAWANICHKUL et al. (1999) na Tailândia com esse sistema em escala laboratorial demonstrou que pode-se alcançar uma eficiência de DQO de 90%, todavia, com o aumento simultâneo das cargas hidráulicas e orgânicas, a eficiência tende a reduzir.

Uma variação importante conhecida como Sistema Francês foi desenvolvida pelo Instituto Cemagref/Irstea, da França, esse tipo de sistema recebe esgoto bruto, sendo compostos por 2 estágios em série. O primeiro estágio possui três unidades em paralelo e o segundo estágio possui

duas unidades em paralelo, tendo uma forma particular de operação, onde ocorre a alternância dos leitos em alimentação e descanso, e alimentação dos esgotos em pulsos. No primeiro estágio o objetivo principal é a remoção da matéria orgânica e dos sólidos em suspensão, além da remoção parcial da amônia por nitrificação. No segundo estágio há a remoção complementar da amônia (VON SPERLING, 2014).

Rodrigues (2016) enfatiza que no estágio primário cada unidade recebe a carga orgânica total do afluente dobro do tempo desse período, com alternância, pois enquanto um recebe a alimentação os outros estão em fase de descanso. Com a alternância de fases é possível perceber a importância do crescimento da biomassa que auxilia na manutenção das condições aeróbias e da mineralização dos depósitos orgânicos que provém dos sólidos em suspensão, facilitando o gerenciamento do lodo gerado. O segundo estágio recebe um efluente com uma carga orgânica menor para finalizar o tratamento, em particular, a nitrificação (LIENARD et al., 1990).

Esse tipo de sistema geralmente é composto por brita para que não ocorra entupimento. Sua eficiência de remoção no decorrer da fase de alimentação, que dura de 3 a 4 dias, depois a fase de descanso pode durar até o de matéria orgânica gira em torno de 80% e a de nitrificação chega a 85% (WECF, 2011; MOLLE, 2005). Porém, a desnitrificação alcança patamar de até 50% apenas, fazendo com que o sistema tenha uma limitação quanto a remoção de nitrogênio total. Para contornar essa dificuldade, cria-se um leito parcialmente saturado no sistema que proporciona uma zona anóxica para a desnitrificação (SILVEIRA, 2015).

Remoção de Poluentes nos Wetlands Construídos

Existem alguns processos importantes que ocorrem nos wetlands construídos, eles podem ser abióticos (físicos e químicos) ou bióticos (realizados por microrganismos e plantas). Os Wcs são capazes de remover os sólidos em suspensão nos efluentes, por meio da sedimentação. O processo químico que permite essa retenção de contaminantes a curto ou longo prazo é o processo de sorção, que combina processos de absorção e adsorção (ITRC, 2003).

Já a remoção biológica, como exemplo, a biodegradação e absorção pelas plantas podem ser considerados os processos mais relevantes para a remoção de contaminantes. Os mecanismos envolvidos são: a respiração microbiana aeróbia, absorção pelas plantas, reações enzimáticas intra e extracelulares, predação microbiana e fermentação microbiana anaeróbia. A maior parte das transformações químicas dos poluentes acontece nas águas, detritos e zonas de solo/raízes, sendo o resultado da elevada atividade microbiana.

A produção de sólidos suspensos, nos wetlands, acontece devido à morte de invertebrados, crescimento de microrganismos anexados ao leito e a superfície das plantas e a fragmentação de

detritos de plantas. Há relativa efetividade dos WCs na remoção de sólidos suspensos, devido à baixa velocidade do fluxo e a alta área superficial no leito do sistema (TONIATO, 2005).

Conforme Akinbile et al. (2012), existe uma redução significativa da concentração de sólidos suspensos em leitos com baixo tempo de detenção hidráulica, mas quando esse tempo aumenta a diferença na concentração de sólidos suspensos totais no efluente e afluente se tornam insignificantes por causa da remobilização desses sólidos.

A decomposição microbiana aeróbia e anaeróbia são importantes para remoção dos compostos orgânicos, todavia, existem outros processos que podem ter essa função, como a absorção pelas plantas, volatilização, hidrólise química, sorção e enterramento no solo (REDDY; D'ANGELO, 1997). A biodegradação de materiais orgânicos está relacionada, principalmente, com a ação das bactérias heterotróficas e certas bactérias autotróficas, fungos incluindo leveduras e protozoários específicos (DORDIO; CARVALHO, 2013).

O nitrogênio (N) é um nutriente que pode ser removido através de absorção pelas plantas do sistema, pela transformação dos compostos de nitrogênio. O íon amônio e nitrato absorvido pelas plantas são armazenados na forma orgânica na vegetação dos WCs. O pH tem influência relevante sobre a remoção de nitrogênio. Valores acima de 8,5 e menores que 5,8 podem inibir os processos de nitrificação. Já a volatilização da amônia é geralmente irrisória quando os valores de pH estão abaixo de 7,5 – 8,0. A faixa adequada de pH para a amonificação é entre 6,5 e 8,5 (SAEED; SUN, 2012).

Quanto a remoção de fósforo (P) nos WCs, ela ocorre por meio de adsorção, absorção pelas plantas e precipitação. Todavia, os materiais filtrantes como cascalho e pedra britada não promovem uma alta capacidade de sorção, para melhorar a remoção é preciso selecionar materiais com elevada capacidade de adsorção de fósforo, e isto depende das propriedades físicas e químicas. Esses materiais podem incluir minerais com hidróxidos ou grupo de óxidos de ferro e alumínio reativo sobre as suas superfícies e ainda materiais calcários que promovem a precipitação de Ca-fosfato (VYMAZAL, 2014).

Estudos desenvolvidos por Zangh et al. (2009) compararam a capacidade de remoção de fósforo e nitrogênio em sistemas de wetlands construídos para tratamento de fluentes domésticos na China, com diferentes configurações, concentrações de nutriente dos efluentes, tempo de retenção e cargas hidráulicas, constatando-se que a eficiência de remoção para nitrogênio total variou entre 44% e 56% e para fósforo total variou entre 53% e 80%. Os valores mais altos foram verificados em sistemas híbridos, combinado por estágios em séries de Wcs. Os sistemas híbridos são mais semelhantes ao sistema natural em suas características, cuja taxa de ciclagem de nutrientes é superior à de wetlands construídos.

A matéria carbonácea que está presente nos esgotos, geralmente medida e quantificada em termos de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), é na maior parte, degradada aerobiamente (na presença de oxigênio dissolvido) por microrganismos, principalmente bactérias. A degradação anaeróbia (ausência de oxigênio dissolvido) também ocorre, e é reportada em sistemas saturados de água/esgoto. Resultados de experimentos, tanto em escala real quanto em escala piloto, demonstraram que wetlands construídos verticais com alimentação intermitente e alternância de alimentação com períodos de repouso, conseguem remover elevadas quantidades de DBO e amônia, por meio da oxigenação adequada do leito filtrante (PHILIPPI; SEZERINO, 2004).

Remoção de Organismos Patogênicos / Coliformes

Os mecanismos/fatores que são determinantes na remoção de organismos patogênicos em wetlands construídos são: retenção nas raízes das plantas e no biofilme, temperatura, adsorção à matéria orgânica, competição, predação e morte natural e radiação solar (CALIJURI et al., 2009). Os mecanismos de maior predomínio podem variar, dependendo da configuração do sistema, das características da água residuária, do clima local e do regime hidráulico aplicado (WU et al., 2016).

Segundo Hoffman et al. (2011) a retirada de organismos patogênicos depende do tempo de detenção hidráulica e do tipo de material filtrante, sendo que os wetlands construídos de fluxo horizontal (devido ao maior tempo de detenção hidráulica) são geralmente mais eficientes do que os wetlands construídos de fluxo vertical e a areia é sempre mais eficiente que a brita.

Nos wetlands construídos de fluxo vertical, as maiores eficiência de remoção de patógenos foram encontradas nos sistemas operados com maiores tempos de detenção hidráulica (TORRENS et al., 2009b). Pesquisas têm mostrado que esse tipo de sistema apresenta como vantagem a presença de oxigênio no meio filtrante, contribuindo na remoção de bactérias do grupo coliformes (HEADLEY et al., 2013; WINWARD et al., 2008).

No monitoramento de estação de tratamento de efluente, o uso de organismos indicadores de contaminação fecal, como coliformes totais e *Escherichia coli*, é bastante útil, principalmente devido à dificuldade de detecção de organismos patogênicos (dentre eles alguns tipos de vírus, bactérias e protozoários), os quais geralmente estão presentes em baixas concentrações na água/esgoto (VON SPERLING, 2005).

Materiais e Métodos

O estudo foi desenvolvido no Laboratório de Ictiologia do Pantanal Norte - LIPAN da Universidade do Estado de Mato Grosso – UNEMAT, Campus Jane Vanini no município de Cáceres.

O sistema de wetland construído de bancada foi desenvolvido para o tratamento de esgoto sintético, produzido no laboratório. O experimento é composto por três sistemas em série, onde cada sistema é composto por um WC sem saturação (F1A, F2A e F3A), estes ficam na parte superior da bancada do laboratório, e por um segundo WC (F1B, F2B, F3B), com saturação que fica na parte inferior da bancada. Ainda foram desenvolvidos sistemas com a presença de macrófitas (*Cyperus alternifolius*) (FM1B, FM2B e FM3B), implantadas apenas nos sistemas com saturação, para comparação entre eles (Figura 2).



Figura 2: Sistemas de WC em série, sendo a) sistema A1, b) sistema A2 e c) sistema A3

Fonte: Autores (2021)

Dimensionamento das Unidades de Tratamento

Os sistemas de wetland construídos de bancada foram dimensionados conforme metodologia empregada por Sezerino & Philippi (2003), para isso foram utilizados 6 bombonas plásticas de 50

litros, reproduzindo 3 sistemas de WC, com dimensões de 0,39 m de largura por 0,32 m de comprimento e 0,55 m de altura (Figura 3).



Figura 3: Bombonas com dimensões de 0,39x0,32x0,55 m

Fonte: Autores (2021)

Para o experimento foi reproduzido esgoto sintético, nesse sentido, levou-se em consideração análises do esgoto tratado na ETE do município de Tangará da Serra – MT. Considerando que almeja-se alcançar polimento da WC, foi adotado a vazão de 10 litros por dia, com fundamentação nos estudos de Sezerino & Philippi (2003), como resultante dos cálculos chegou-se ao valor de $16\text{g/m}^2\text{d}$ que está adequado, visto que o valor máximo permitido para a carga é de $20\text{g/m}^2\text{d}$.

Esgoto Sintético

A composição básica do esgoto sintético foi adaptada de Torres (1992) e de Araújo (2014), conforme tabela 1.

Tabela 1: Composição Orgânica dos Componentes

FRAÇÃO ORGÂNICA	PERCENTAGEM DA DQO (%)
Proteínas	21
Carboidratos	47
Lipídeos	36

Fonte: Autores (2021)

A composição do substrato sintético para a produção de 5 litros de esgoto com uma DQO de 500 mgO₂/L são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Composição do Substrato Sintético

COMPOSTOS ORGÂNICOS	CONCENTRAÇÃO
Extrato de Soja	6,20 g
Sacarose	1,40 g
Amido comercial	2,20 g
Óleo vegetal	1,00 ml
Detergente	2,00 g
Bicarbonato de sódio	4,00 g

Fonte: Adaptado de Torres (1992) e Araújo (2014)

O esgoto sintético era preparado todos os dias, sendo produzidos 5 litros de esgoto sintético no período da manhã (7 horas) e 5 litros no período da tarde (17 horas) para cada sistema de WC, totalizando uma produção de 15 litros por turno, respectivamente 30 litros por dia para promover a alimentação dos sistemas.

Assim, sempre colocava-se o esgoto nos sistemas F1A, F2A e F3A de cada conjunto de bombonas, realizava-se a coleta e o restante do efluente passava pelos sistemas (F1B, F2B, F3B). Posteriormente foram implantadas as macrófitas nos sistemas (FM1B, FM2B e FM3B) que ficavam na parte inferior da bancada.

A alimentação ocorreu desde o dia 26 de agosto (exceto finais de semana e feriados). As amostras eram coletadas de 10 em 10 horas e armazenadas em recipientes com nome da amostra, data da coleta e então armazenadas em ambiente com refrigeração até o momento de sua análise, para que as características dos efluentes fossem preservadas sem comprometer a eficiência de seus resultados (Figura 4).



Figura 4: Amostras coletadas no dia 1º de setembro

Fonte: Autores (2021)

Etapas da Construção do WC de Bancada

Na Figura 5 são apresentadas as etapas da montagem do Wetland Construído de bancada. A primeira fase consistiu em cortar a tampa da bombona, seu corte foi feito com maquina, posteriormente cortou-se os canos PVC para esgoto de 25 mm de diâmetro em pedaços de 25 cm e então foram feitos orifícios com o uso de furadeira com broca de 10 mm na tubulação com espaçamentos de 5 em 5 cm, no formato de T (junção da tubulação realizada com “tê” de 25 mm).



Figura 5: a) Corte da tampa da bombona; b) Corte de cano PVC; c) Ligação em T da tubulação; Furos com espaçamento de 5 cm na tubulação

Fonte: Autores (2021)

Após as bombonas estarem com a tubulação e as torneiras instaladas, foram incorporados ao sistema a primeira camada de 20 cm com brita número 1, a segunda camada com 5 cm de pó de pedra peneirado (Figura 6) e a terceira camada de 10 cm com areia média (Figura 7).



Figura 6: Camada de brita nº 1 e pó de pedra peneirado
Fonte: Autores (2021)



Figura 7: Camada de areia média
Fonte: Autores (2021)

A implementação das macrófitas ocorreu na segunda fase do experimento (Figura 8), no dia 24 de setembro de 2020, elas foram introduzidas há 10 cm na camada de areia. Foram plantadas 3 mudas de macrófitas nos sistemas, então denominados (FM1B, FM2B e FM3B). As coletas após a implantação das macrófitas ocorreram do dia 25 de setembro ao dia 1^o de outubro



Figura 08: a) Sistemas com as macrófitas aquáticas; b) Sistemas com as macrófitas aquáticas

Fonte: Autores (2021)

Análises das variáveis físico-químicas e estatísticas

Quanto as análises físico-químicas, foram analisados os parâmetros de nitrogênio amoniacal, fósforo total, nitrato, nitrito, DBO, DQO e sólidos suspensos totais. As análises foram baseadas no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (2005).

Para a comparação dos valores dos parâmetros físico-químicos analisados entre sistemas e apresentação dos dados, realizou-se análises de variância de uma via (ONE-WAY ANOVA), seguido do teste Post Hoc de Tukey. Os resultados obtidos foram plotados em gráficos de caixa (box-plot) para melhor entendimento. A significância foi estimada em 5%, todos os preceitos de homoscedasticidade e normalidade dos dados foram aferidos.

Resultados e Discussão

Demanda química de oxigênio

Após o esgoto sintético passar pelo sistema de WC houve uma redução significativa de DQO nos WC, onde em F1A, F2A e F3A ocorreu reduções de 57,08%, 58,31% e 58,40% respectivamente. Posteriormente ao passar pelos sistemas F1B, F2B e F3B houve melhoria nos resultados de 71,37%, 71,74% e 71,55% e nos filtros com macrófitas FM1B, FM2B e FM3B a remoção foi de 71,73%, 71,56% e 70,83%, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Resultado das análises de DQO

Parâmetro estatístico	Afluente	Efluentes								
		F1A	F2A	F3A	F1B	F2B	F3B	FM1B	FM2B	FM3B
DQO										
Média	205,23	90,82	88,86	89,97	60,95	60,89	60,45	60,12	60,83	61,71
Mínimo	205,10	86,51	85,57	85,40	58,77	58,01	58,40	58,02	58,37	59,62
Máximo	205,30	92,52	90,83	93,10	63,52	64,03	64,15	63,72	62,95	64,03
Desvio Padrão	0,09	1,94	1,81	2,32	1,37	1,88	1,80	1,57	1,44	1,44
Porcentagem de Eficiência		57,08%	58,31%	58,40%	71,37%	71,74%	71,55%	71,73%	71,56%	70,83%

Fonte: Autores (2021)

Demanda bioquímica de oxigênio

Em F1A, F2A e F3A a eficiência foi de 22,66%, 22,57% e 21,05% respectivamente, conforme apresentado na Tabela 4. Em F1B, F2B e F3B a redução foi de 27,87%, 29,09% e 29,04%, sugerindo-se aumento reduzido de eficiência, quanto aos sistemas sem saturação. E nos sistemas com macrófita não houve aumento redução quanto aos filtros F1B, F2B e F3B. Assim, os resultados em FM1B, FM2B e FM3B foi de 27,70%, 27,41% e 27,22%.

Tabela 4: Resultado das análises de DBO

Parâmetro estatístico	Afluente	Efluentes								
		F1A	F2A	F3A	F1B	F2B	F3B	FM1B	FM2B	FM3B
DBO										
Média	104,32	83,97	84,54	85,19	78,57	77,43	76,80	77,59	77,82	78,10
Mínimo	104,20	80,81	80,91	82,50	75,37	74,10	74,15	75,55	75,85	76,05
Máximo	104,50	88,17	87,68	88,01	80,78	80,55	79,13	80,33	80,15	79,86
Desvio Padrão	0,09	2,35	2,49	1,72	1,86	2,34	1,55	1,37	1,20	1,37
Porcentagem de Eficiência		22,66%	22,57%	21,05%	27,87%	29,09%	29,04%	27,70%	27,41%	27,22%

Fonte: Autores (2021)

Sólidos em suspensões totais

Os resultados de Sólidos Suspensos Totais mostraram elevada redução já na passagem pelos sistemas F1A, F2A e F3A com 89,87%, 89,50% e 89,55% de redução. Na sequência, a passagem do efluente por F1B, F2B e F3B houve aumento na redução do parâmetro, alcançando-se 93,29%, 94,02% e 94,00%. Os Wetlands Construídos FM1B, FM2B e FM3B alcançaram 93,63%, 92,98% e 93,16%, de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5: Resultado das análises de Sólidos em Suspensão Totais

Parâmetro estatístico	Afluente	Efluentes								
		F1A	F2A	F3A	F1B	F2B	F3B	FM1B	FM2B	FM3B
Sólidos Suspensos Totais										
Média	38,43	5,34	5,91	5,31	3,69	3,13	3,37	3,44	3,49	3,33
Mínimo	38,40	3,90	4,04	4,02	2,58	2,30	2,31	2,45	2,70	2,61
Máximo	38,50	6,38	7,42	7,45	4,44	4,32	4,01	4,50	4,40	4,49
Desvio Padrão	0,05	0,81	1,12	1,32	0,72	0,67	0,54	0,64	0,64	0,62
Porcentagem de Eficiência		89,87%	89,50%	89,55%	93,29%	94,02%	94,00%	93,63%	92,98%	93,16%

Fonte: Autores (2021)

Nitrato

Quanto aos resultados de Nitrato o sistema de WC demonstrou pouca variação entre os sistemas, sendo que em F1A, F2A e F3A a eficiência foi de 53,42%, 53,42% e 44,52%, apresentados na Tabela 6. Nos WC F1B, F2B e F3B obteve-se um incremento, alcançando-se 60,27%, 67,12% e 66,43% respectivamente. Nos sistemas com macrófita FM1B, FM2B e FM3B, alcançou-se 76,71% de eficiência em ambos.

Tabela 6: Resultado das análises de Nitrato

Parâmetro estatístico	Afluente	Efluentes								
		F1A	F2A	F3A	F1B	F2B	F3B	FM1B	FM2B	FM3B
Nitrato										
Média	1,45	0,97	0,91	0,98	0,74	0,74	0,69	0,44	0,51	0,44
Mínimo	1,44	0,68	0,68	0,81	0,51	0,48	0,49	0,34	0,34	0,34
Máximo	1,46	1,26	1,29	1,15	0,91	0,91	0,89	0,60	0,61	0,54
Desvio Padrão	0,01	0,21	0,18	0,13	0,12	0,16	0,14	0,10	0,08	0,07
Porcentagem de Eficiência		53,42%	53,42%	44,52%	60,27%	67,12%	66,43%	76,71%	76,71%	76,71%

Fonte: Autores (2021)

Nitrato

Os resultados das análises de nitrato demonstraram eficiência significativa em ambos os sistemas, onde F1A, F2A e F3A alcançaram 48,80%, 49,89% e 49,01% respectivamente. Após a passagem pelo primeiro sistema, em F1B, F2B e F3B alcançou-se 73,84%, 74,28% e 74,50% respectivamente. E nos sistemas com macrófitas FM1B, FM2B e FM3B obteve-se redução de 83,07%, 82,41% e 82,85% (Tabela 7).

Tabela 7: Resultado das análises de Nitrato

Parâmetro estatístico	Afluente	Efluentes								
		F1A	F2A	F3A	F1B	F2B	F3B	FM1B	FM2B	FM3B
Nitrato										
Média	4,50	2,58	1,99	1,55	1,42	1,39	1,38	1,37	1,37	1,37
Mínimo	4,47	2,28	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Máximo	4,55	2,94	2,94	2,94	2,94	2,94	2,94	2,94	2,94	2,94
Desvio Padrão	0,02	0,18	1,08	1,03	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Porcentagem										

Fonte: Autores (2021)

Nitrogênio amoniacal total

Os resultados das análises de Nitrogênio Amoniacal apresentaram eficiência ao passar por todos os sistemas, onde em F1A, F2A e F3A ocorreu eficiência de 53,30%, 53,23% e 52,80% respectivamente, sendo apresentado na Figura 14. Posteriormente ao se passar pelos sistemas F1B, F2B e F3B as porcentagens se elevaram para 78,49%, 78,06% e 78,56%. Nos Wc com macrófita obteve-se o resultado de 87,15% em todos (Tabela 8).

Tabela 8: Resultado das análises de Nitrogênio Amoniacal Total

Parâmetro estatístico	Afluente	Efluentes								
		F1A	F2A	F3A	F1B	F2B	F3B	FM1B	FM2B	FM3B
Nitrogênio Amoniacal Total										
Média	25,63	12,77	12,95	13,21	6,19	6,10	6,01	3,49	3,54	3,66
Mínimo	25,44	12,06	12,09	12,20	5,56	5,67	5,54	3,32	3,32	3,32
Máximo	25,85	13,73	13,88	14,00	6,49	6,35	6,38	3,86	3,85	3,89
Desvio Padrão	0,13	0,55	0,62	0,58	0,27	0,24	0,29	0,16	0,16	0,23
Porcentagem de Eficiência		53,30%	53,23%	52,80%	78,49%	78,06%	78,56%	87,15%	87,15%	87,15%

Fonte: Autores (2021)

Fósforo total

Os resultados das análises de Fósforo Total apresentaram boa eficiência na passagem pelos sistemas F1A, F2A e F3A com eficiência de 29,64%, 29,85% e 28,51% respectivamente. E um aumento na redução de Fósforo Total nos sistemas F1B, F2B e F3B de 76,68%, 76,68% e 76,61%. Nos sistemas com macrófita a diminuição de Fósforo Total foi de 88,77% em ambos, apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultado das análises de Fósforo Total

Parâmetro estatístico	Afluente	Efluentes								
	F1A	F2A	F3A	F1B	F2B	F3B	FM1B	FM2B	FM3B	
Fósforo Total										
Média	51,45	37,03	37,49	37,92	12,41	12,37	12,40	5,95	6,00	6,06
Mínimo	51,38	36,22	36,11	36,80	12,00	12,01	12,04	5,78	5,78	5,77
Máximo	51,48	37,56	38,66	38,93	12,74	12,79	12,93	6,18	6,22	6,23
Desvio Padrão	0,03	0,38	0,84	0,70	0,21	0,23	0,35	0,12	0,15	0,16
Porcentagem de Eficiência		29,64%	29,85%	28,51%	76,68%	76,68%	76,61%	88,77%	88,77%	88,77%

Fonte: Autores (2021).

Considerações Finais

Percebe-se que não existe uma uniformização dos principais parâmetros de operação e projeto, tampouco a predominância nas formas de escoamento usadas. Isso se dá, principalmente, por se tratar de estudos experimentais e com isso torna-se fundamental a adoção de diferentes critérios para expansão dos conhecimentos.

Para isso, a definição e disponibilização de um POP, ainda de baixo custo, pode alavancar a possibilidade de utilização dos WCs pela sociedade, principalmente ao poder privado de baixa renda, que pode se encontrar distante da academia.

Analisa-se que há um crescimento maior dos estudos relacionados a WC no Brasil, e isso se estende a região Centro – Oeste, mesmo que em menor escala, é notório o maior número de pesquisas, principalmente dentro das universidades. No Mato Grosso, ainda existem poucos estudos, sendo estes implantados, e somente na capital do Estado, Cuiabá, o que se torna um grande potencial a ser estudado com futura viabilização de propostas de cunho social e econômico para o Estado.

Nesse sentido, o presente trabalho abordou o tratamento de esgoto sintético através de 3 sistemas de WC, sendo dois deles com macrófita e o outro sem para comparação de resultados. Constatou-se, que houve melhora dos parâmetros de Sólidos em Suspensão, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio, Nitrogênio Amoniacal, Fósforo Total, Nitrato e Nitrito. O parâmetro em que houve redução menos significativa no sistema foi o de DBO, não ocorrendo diferenças significativas entre os sistemas sem e com macrófitas.

Assim, verificou-se que as máximas reduções dos parâmetros foram: DQO (71,74%), DBO (29,09%), Nitrogênio Amoniacal (87,15%), Fósforo Total (88,77%), Nitrato (82,85%), Nitrito (76,71%) e Sólidos Suspensos Totais (94,02%).

Nesse sentido, sugere-se como estudos futuros a replicação desse sistema em escala maior para o tratamento ou polimento de efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto ou similar,

alterando-se também o tipo de macrófita no sistema, para possíveis comparações com este estudo realizado.

Referências Bibliográficas

Akinbile CO, Yusoff MS, Ahmad Zuki AZ. 2012. **Landfill leachate treatment using subsurface flow constructed wetland by *Cyperus haspan***. Waste Manage. 32(7):1387-1393.

COOPER, P. F.; JOB, G. D.; GREENN, M. B.; SHUTES, R. B. E. Reed Beds and Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. **Medmenham, Marlow, UK: WRc publications, p. 184, 1996.**

IWA – International Water Association. Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation. **Scientific and Technical Report No. 8. London, England: IWA Publishing. 156 p. 2000.**

LIMA, R.F. de S. Potencialidades dos Wetlands Construídos Empregados no Pós-tratamento de Esgotos: Experiências Brasileiras. **Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 81 p. 2016.**

LIÉNARD, A.; BOUTIN, C.; ESSER, D. Domestic wastewater treatment with emergent hydrophyte beds in France. **In: Constructed Wetlands in Water Pollution Control: Proceedings of the International Conference on the Use of Constructed Wetlands in Water Pollution Control, held in Cambridge, UK, 24-28 September 1990. Pergamon, p. 183, 1990.**

MOLLE, P.; LIENARD, A.; BOUTIN, C.; MERLIN, G.; IWEMA, A. **How to treat raw sewage with constructed wetlands an overview of the French systems.** Water Science & Technology, v. 15, n. 9, p. 11-21, 2005.

SILVEIRA, D. D.; FILHO, P. BELLI.; PHILIPPI, L. S.; KIM, B.; MOLLE, P. **Influence of partial saturation on total nitrogen removal in a single-stage French constructed wetland treating raw domestic wastewater.** Ecological Engineering. v. 77, p. 257- 264, 2015.

PHILIPPI, L. S. e SEZERINO, H. P. Aplicação de sistemas tipo wetlands no tratamento de águas residuárias: utilização de filtros plantados com macrófitas. **1ª ed. Florianópolis/SC. Ed. do Autor 2004. 144p**

ORMONDE, Vanusa Soares da Silva. Avaliação de 'Wetlands' Construídos no Pós-Tratamento de Efluente de Lagoa de Maturação. **89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Ambiental).** Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, 2012.

SEZERINO, Paulo H. Potencialidade dos filtros plantados com macrófitas (constructed Wetland) no pós-tratamento de lagoas de estabilização sob condições de clima tropical. **Tese (Doutor em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.**

SEZERINO, PAULO HELENO ET. AL. Experiências brasileiras com wetlands construídos aplicados ao tratamento de águas residuárias: parâmetros de projeto para sistemas horizontais. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, volume 20, n.1, p. 151-158, 2015.**

TONIATO, J.V. **Avaliação de um Wetland Construído no Tratamento de Efluentes Sépticos – Estudo de Caso Ilha Grande, Rio de Janeiro, Brasil.** 2005. 95p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2005.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014. v. 1: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 472 p.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Design Manual: Constructed Wetlands and Aquatic Plant Systems for Municipal Wastewater Treatment**. 1998. Washington. 83p.

WECF - **Women in Europe for a Common Future**. Constructed Wetlands. Sustainable Wastewater Treatment for Rural and Peri-Urban Communities in Bulgaria. **21 p. 2011**.