



# MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL

Soluções, Tecnologias e Estratégias Aplicadas à Gestão

Mônica Beatriz Kolicheski  
Marielle Feilstrecker  
Margarete Casagrande Lass Erbe  
Karen Juliana do Amaral  
Daniela Neuffer  
Mauricy Kawano

2016



**Universität Stuttgart**

# **MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL**

## **Soluções, Tecnologias e Estratégias Aplicadas à Gestão**

# MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL

## Soluções, Tecnologias e Estratégias Aplicadas à Gestão

### **Organização:**

Mônica Beatriz Kolicheski  
Marielle Feilstrecker  
Margarete Casagrande Lass Erbe  
Karen Juliana do Amaral  
Daniela Neuffer  
Mauricy Kawano



Versão Digital

Curitiba  
2016

Todos os direitos reservados ao PPGMAUI.

É proibida a duplicação ou reprodução total desta obra sob quaisquer formas ou por meios, sejam estes eletrônico, fotocópia, distribuição na WEB ou outros.

É permitida a reprodução parcial, desde que citada a fonte e que não seja para qualquer fim comercial.

Com o intuito de promover a difusão do conhecimento científico tanto autores como organizadores foram cuidadosos na escrita e revisão do texto para respeitar os direitos autorais de qualquer material utilizado neste livro.

Depósito Legal na Biblioteca Nacional (Decreto nº 1.825/1907).

M514 Meio ambiente urbano e industrial: soluções, tecnologias, e estratégias aplicadas à gestão / Mônica Beatriz Kolicheski (org.) et al. - Curitiba: UFPR, SENAI, Universität Stuttgart, 2016.  
170p.

ISBN 978-85-5780-007-6

1. Meio ambiente. 2. Gestão ambiental. 3. Poluentes.  
I. Kolicheski, Mônica Beatriz (org.). II. Universidade Federal do Paraná. II. Serviço Nacional da Indústria.  
III. Universität Stuttgart. IV. Título

CDD 639.9

Elaborado no Brasil



*"Há uma enorme quantidade de  
questões ambientais sobre a mesa."  
Ed Rendell*

## Comitê científico:

**Alexandre Ferreira dos Santos** – Universidade Federal do Paraná

**Alexandre Knesebeck** – Universidade Federal do Paraná

**Annemarien Gehrke Castagna** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Arion Zandoná Filho** – Universidade Federal do Paraná

**Cíntia Mara Ribas de Oliveira** – Universidade Positivo

**Cleverson Vitório Andreoli** – Instituto Superior de Administração e Economia do Mercosul

**Daniela Neuffer** – Universität Stuttgart

**Danniela Miranda Bacila** – Universidade Federal do Paraná

**Elaine Regina Lopes Tiburtius** – Universidade Estadual de Ponta Grossa

**Elaine Vosniak Takeshita** – Universidade Federal do Paraná

**Emerson Martim** – Pontifícia Universidade Católica do Paraná

**Karen Juliana do Amaral** – Universität Stuttgart

**Karine Isabel Scroccaro de Oliveira** – UniSociesc Curitiba

**Marcelo Real Prado** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Margarete Casagrande Lass Erbe** – Universidade Federal do Paraná

**Marielle Feilstrecker** – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Paraná

**Marlene Soares** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Mauricy Kawano** – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Paraná

**Mônica Beatriz Kolicheski** – Universidade Federal do Paraná

**Nelson Dias** – Universidade Federal do Paraná

**Patrícia Billota** – Universidade Positivo

**Paulo Roberto Janissek** – Universidade Positivo

**Pedro Ramos da Costa Neto** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Rafael Bruno Vieira** – Universidade Federal do Paraná

**Rejane Helena Ribeiro Da Costa** – Universidade Federal de Santa Catarina

**Rodrigo Augusto Franco de Oliveira Zawadzki** – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Paraná

**Susan Grace Karp** – Universidade Positivo

**Valma Martins Barbosa** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Vitor Renan da Silva** – Universidade Federal do Paraná

## Prefácio

O tema para o desenvolvimento do livro MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL: soluções, tecnologias e estratégias aplicadas à gestão foi escolhido em busca da proposição de soluções de inovação organizacional, que permitissem a implantação de novas técnicas ou otimização de processos de gestão para que minimizem o impacto ambiental e que tragam o conseqüente ganho social, em busca da sustentabilidade.

Temos ciência que o emprego de produtos, métodos, processos ou técnicas que solucionem problemas sociais relacionados ao meio ambiente ocorre por meio da educação ambiental, empregando soluções de baixo custo e de fácil aplicabilidade.

Técnicas de avaliação de impactos ambientais, valoração dos danos ocorridos, de áreas degradadas ou contaminadas e de acidentes ambientais devem ser estudadas e associadas à implantação de novos empreendimentos que façam uso de atividades inovadoras. Realizar o planejamento e a avaliação do uso de tecnologias, requer o conhecimento de conceitos de química analítica, ecologia e biologia aplicados ao meio ambiente, seja na avaliação de poluentes na água, no solo ou no ar.

O Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial desenvolve suas pesquisas por meio da elaboração, avaliação e comparação de casos reais, em busca de soluções para o tratamento de resíduos sólidos, efluentes e emissões atmosféricas, que ocorrem nos diversos segmentos da sociedade. É com muita satisfação que coordenei durante os últimos quatro anos este programa, concretizando vários projetos, que incluem as atividades em conjunto com a Universidade Federal do Paraná, a Universidade de Stuttgart e o SENAI-PR.

Este livro, como ocorrido na divulgação de nossas pesquisas no livro AVALIAÇÃO, PLANEJAMENTO E TECNOLOGIAS APLICADAS AO MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL, lançado em 2015, se concretiza como mais um projeto de universalização do conhecimento, diante da natureza complexa da problemática ambiental.

*Margarete Casagrande Lass Erbe  
Engenheira Química, Mestre em Tecnologia e Doutora em Geologia Ambiental  
Professora e pesquisadora da Universidade Federal do Paraná/ Brasil*

# Apresentação

O Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial (PPG-MAUI) é um Mestrado Profissional Internacional e envolve a parceria de três instituições: UFPR, SENAI-PR e Universität Stuttgart, com foco na educação, na indústria, na internacionalização e inovação tecnológica. Várias produções técnicas e científicas elaboradas por docentes, discentes e egressos estão relacionadas com temas de interesse do setor produtivo.

Os discentes do PPGMAUI, anualmente, tem oportunidade de participar do intercâmbio e/ou do Curso de Extensão Internacional na Universidade de Stuttgart (Alemanha). Com esta oportunidade são elaborados trabalhos de pesquisa permitem a implementação de soluções técnicas necessárias para o controle do processo e melhoria da qualidade do meio ambiente e a gestão estratégica ambiental.

Devido da relevância dos temas estudados pelos discentes, no Brasil e na Alemanha, foi organizado, em 2016, o segundo livro do PPGMAUI, Meio Ambiente Urbano Industrial: Soluções, Tecnologias e Estratégias aplicadas à Gestão. O livro apresenta temas ambientais e permite a disseminação do conhecimento científico para o conhecimento de senso comum de forma a ampliar a discussão com toda a sociedade.

Os capítulos do livro foram elaborados pelos docentes, discentes e egressos do PPGMAUI, bem como pesquisadores de outras instituições. Além de contar com o apoio do comitê científico do qual participaram de diversos professores de Instituições de Ensino Superior para a revisão dos capítulos.

Nos dois primeiros capítulos foram realizadas revisões bibliográficas sobre diferentes técnicas de processos oxidativos avançados (POA) e processos de adsorção utilizando carvão ativado em pó para a eliminação de poluentes de difícil degradação e micropoluentes em efluentes industriais. A ocorrência destes tipos de poluentes tem aumentado significativamente e a busca por soluções é relevante e se intensificou, antecipando a legislação, que tente a ser mais rigorosa no futuro.

No capítulo 3 foi abordado sobre a formação de trihalometanos (THM) durante a cloração de efluentes para atender ao descarte direto em água superficial. A presença do THM nas águas potáveis representa um risco para a saúde pública já que podem estar incrementando a mortalidade por câncer.

O capítulo 4 avaliou a concentração do percolado utilizando a evaporação e stripping como tratamento primário. Estes tratamentos visam a redução da carga poluidora do percolado, com a remoção de vários poluentes, e permite a ampliação da capacidade de tratamento da ETE de aterros, de forma a evitar impactos ambientais no solo e águas subterrâneas.

No capítulo 5 foi proposto um tratamento do efluente de laboratório de análises de solo, que contém grandes concentrações de metais e estes foram removidos simultaneamente por redução, precipitação e biossorção. Os métodos de redução e precipitação são comumente adotados para este tipo de efluente, porém o po-

limento por biossorção permitiu atender a legislação utilizando um método simples, de baixo custo e o aproveitamento de um resíduo da indústria cervejeira.

No capítulo 6 foi avaliada a tolerância e o potencial fitorremediador de *Echinochloa polystachya* (Kunth) Hitchc. em substrato contaminado com diferentes concentrações de petróleo. Devido à intensa utilização de petróleo e seus derivados, surgem os riscos de derramamentos acidentais no ambiente, o que torna necessária a fitorremediação que utiliza espécies vegetais e microbiota associada para degradação de contaminantes.

O capítulo 7 compara as matrizes energéticas da Alemanha e do Brasil apresentando os benefícios do uso e das modalidades da geração de energia elétrica. A produção energética alemã é apresentada no tocante à readequação da matriz energética, pautada pela desativação do parque eletronuclear. A matriz energética brasileira é descrita em termos da predominância hidroenergética complementada pela energia termoelétrica e a pequenas participações de fontes como a nuclear.

O capítulo 8 apresenta as propriedades dos fertilizantes que fazem uso do nitrato de amônio, uma análise de acidentes envolvendo este produto as legislações pertinentes. A discussão considera alguns pontos importantes como a implementações e as melhorias em todo sistema de gestão.

Diante da breve apresentação do conteúdo do livro agradecemos a todos os envolvidos na organização, elaboração e revisão dos capítulos bem como ao *Deutscher Akademischer Austauschdienst* (DAAD), pelo apoio financeiro que fomentou a ida de discentes do PPGMAUI para participarem de Intercâmbio ou do Curso de Extensão Internacional na Alemanha.

A Organização

# Sumário

<b>1</b>	<b>Remoção de Poluentes Utilizando Processos Oxidativos Avançados</b>	<b>12</b>
1.1	Introdução . . . . .	13
1.2	Processos oxidativos avançados . . . . .	14
1.2.1	Fotólise (UV) . . . . .	17
1.2.2	Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , UV/ $H_2O_2$ ) . . . . .	17
1.2.3	Ozônio ( $O_3$ , UV/ $O_3$ ) . . . . .	19
1.2.4	Processo Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) e foto Fenton (UV/ $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) . . . . .	21
1.2.5	Fotocatálise heterogênea (UV/Semicondutor) . . . . .	23
1.2.6	Oxidação eletroquímica . . . . .	25
1.2.7	Ultrassom . . . . .	26
1.3	Considerações finais . . . . .	27
1.4	Referências bibliográficas . . . . .	28
<b>2</b>	<b>Remoção de Micropoluentes por Meio do Uso da Técnica de Carvão Ativado em Pó</b>	<b>33</b>
2.1	Introdução . . . . .	34
2.2	Fontes e fluxos dos micropoluentes . . . . .	34
2.2.1	Técnicas de remoção dos micropoluentes . . . . .	36
2.2.2	Processo de adsorção com carvão ativado . . . . .	39
2.2.3	Configurações dos sistemas de tratamento com CAP . . . . .	41
2.2.4	Técnicas de separação do carvão ativado em pó . . . . .	45
2.2.5	Reaproveitamento do CAP . . . . .	46
2.3	Considerações Finais . . . . .	47
2.4	Agradecimentos . . . . .	47
2.5	Referências Bibliográficas . . . . .	47
<b>3</b>	<b>Formação de Trihalometanos Durante a Cloração de Efluentes de Diferentes Pontos de uma Estação de Tratamento de Esgoto</b>	<b>52</b>
3.1	Introdução . . . . .	53
3.2	Reações da cloração e formação de trihalometanos . . . . .	54
3.3	Metodologia . . . . .	57
3.4	Resultados e Discussão . . . . .	59
3.4.1	Caracterização das amostras antes da cloração . . . . .	59
3.4.2	Influência da concentração de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal sobre a dosagem de cloro . . . . .	60
3.4.3	Impacto da dosagem de hipoclorito de sódio para a concentração de <i>Escherichia coli</i> . . . . .	60
3.4.4	Impacto da dosagem de hipoclorito com relação à formação de THM . . . . .	61
3.5	Considerações finais . . . . .	62

3.6	Agradecimentos . . . . .	64
3.7	Referências bibliográficas . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Tratamento do Percolado de Aterro Industrial por Evaporação e <i>Stripping</i> Vi-</b> <b>sando à Redução da Carga Poluidora</b>	<b>68</b>
4.1	Introdução . . . . .	69
4.2	Revisão de Literatura . . . . .	70
4.2.1	Etapas da degradação dos resíduos . . . . .	70
4.2.2	Caracterização do percolado . . . . .	72
4.2.3	Tipos de tratamento do percolado . . . . .	73
4.3	Metodologia . . . . .	76
4.3.1	Caracterização do aterro . . . . .	76
4.3.2	Coleta de amostras de percolado . . . . .	76
4.3.3	Caracterizações do percolado e percolado evaporado . . . . .	77
4.4	Resultados e Discussão . . . . .	78
4.4.1	Caracterização do percolado . . . . .	78
4.4.2	Evaporação do percolado . . . . .	80
4.4.3	Caracterização do percolado evaporado . . . . .	81
4.4.4	Avaliação da possibilidade de ampliação da capacidade de tratamento da ETE do aterro . . . . .	84
4.4.5	Caracterização do lodo . . . . .	85
4.5	Considerações Finais . . . . .	86
4.6	Referências Bibliográficas . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Proposta de Tratamento para Remoção de Metais por Redução, Precipitação</b> <b>e Biossorção do Efluente de Laboratório de Análises de Solo</b>	<b>90</b>
5.1	Introdução . . . . .	91
5.2	Revisão de Literatura . . . . .	93
5.2.1	Análise da matéria orgânica no solo . . . . .	93
5.2.2	Legislação ambiental vigente . . . . .	94
5.2.3	Tecnologias de remoção de metais de efluentes . . . . .	95
5.3	Efluente Gerado no Laboratório de Análises Físico-Químicas Interpartner	97
5.4	Metodologia . . . . .	97
5.4.1	Efluente estudado . . . . .	97
5.4.2	Tratamento do efluente . . . . .	98
5.5	Resultados e Discussão . . . . .	99
5.5.1	Caracterização do efluente . . . . .	99
5.5.2	Tratamento do efluente por redução e precipitação (Etapa Quí- mica) . . . . .	100
5.5.3	Tratamento do efluente por biossorção de metais com resíduo de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Etapa de Biossorção) . . . . .	102
5.5.4	Proposta de tratamento para o efluente de laboratórios de a- nálise de solos . . . . .	104
5.6	Considerações Finais . . . . .	107
5.7	Agradecimentos . . . . .	108
5.8	Referências Bibliográficas . . . . .	108
<b>6</b>	<b>Avaliação do Potencial de <i>Echinochloa polystachya</i> (Kunth) Hitchc. (Poa-</b> <b>ceae) para a Fitorremediação de Solo Contaminado com Petróleo</b>	<b>111</b>
6.1	Introdução . . . . .	112
6.2	Metodologia . . . . .	113

6.3	Resultados . . . . .	116
6.4	Discussões . . . . .	121
6.5	Considerações Finais . . . . .	123
6.6	Referências Bibliográficas . . . . .	124
<b>7</b>	<b>Aproveitamento Hidroenergético no Brasil e na Alemanha</b>	<b>129</b>
7.1	Introdução . . . . .	130
7.2	Conceituação . . . . .	131
7.2.1	Usina hidroelétrica . . . . .	131
7.2.2	Modalidades de aproveitamento do potencial hidráulico . . . . .	131
7.2.3	Cuidados ambientais . . . . .	133
7.3	Produção de energia elétrica na Alemanha . . . . .	135
7.3.1	Produção hidroelétrica . . . . .	136
7.3.2	A usina reformada de Rheinfelden . . . . .	137
7.4	Produção de energia elétrica no Brasil . . . . .	139
7.4.1	Produção de energia hidroelétrica . . . . .	139
7.4.2	Impactos ambientais . . . . .	141
7.4.3	Fragilidades da geração hidroelétrica . . . . .	142
7.4.4	Produção de energia termonuclear . . . . .	143
7.4.5	Alternativas para expandir a geração elétrica . . . . .	144
7.5	Análise do contexto atual da produção hidroelétrica na Alemanha e no Brasil . . . . .	145
7.6	Considerações Finais . . . . .	146
7.7	Agradecimentos . . . . .	147
7.8	Referências Bibliográficas . . . . .	147
<b>8</b>	<b>Riscos Associados à Armazenagem e Transporte de Fertilizante Nitrato de Amônio</b>	<b>152</b>
8.1	Introdução . . . . .	153
8.2	Revisão de Literatura . . . . .	153
8.2.1	Fertilizantes Nitrogenados . . . . .	153
8.2.2	Riscos durante o transporte e armazenamento . . . . .	156
8.3	Considerações Finais . . . . .	162
8.4	Referências Bibliográficas . . . . .	164

# Capítulo 1

## Remoção de Poluentes Utilizando Processos Oxidativos Avançados

Ithiara Dalponte  
Alvaro L. Mathias  
Regina Weinschutz  
Regina M. M. Jorge

### **Ithiara Dalponte**

---

Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial  
Doutoranda em Engenharia de Alimentos  
ithiaradalponte@gmail.com

### **Alvaro Luiz Mathias**

---

Doutor em Engenharia Química  
Professor no PPGMAUI e Professor na UFPR  
mathias@ufpr.br

### **Regina Weinschutz**

---

Doutora em Engenharia Química  
Professora no PPGMAUI e Professora na UFPR  
reginawz@ufpr.br

### **Regina Maria Matos Jorge**

---

Doutora em Engenharia Química  
Professora no PPGMAUI e Professora na UFPR  
rjorge@ufpr.br

## 1.1 Introdução

A poluição ambiental é uma questão bastante discutida na atualidade e está dentre os maiores problemas enfrentados pela sociedade moderna. Isso é decorrente não apenas de um, mas de uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, o desmedido crescimento populacional e o aumento da atividade industrial. A ação antrópica deletéria, aliada à ineficiência da legislação e à falta de consciência ambiental tem agravado a situação, elevando-se a dimensões catastróficas, podendo ser observadas por meio de alterações na qualidade do solo, ar e água (KUNZ et al., 2002).

A crise mundial de abastecimento de água potável tem atraído grande atenção para a reutilização e a reciclagem dos efluente. No entanto, o esforço tem sido limitado pela presença de poluentes orgânicos recalcitrantes, que não podem ser eliminados pelos tratamentos de efluentes convencionais (IRAWATY; SOETEREDJO; AYUCITRA, 2014). Diante deste problema, novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes são cada vez mais necessários.

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa degradação a compostos simples. A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (PERALTA-ZAMORA et al., 1997).

Vários processos para tratamento de efluentes, quer sejam eles químicos, físicos ou biológicos têm sido aplicados, bem como suas combinações para melhorar a efetividade do processo de eliminação de poluentes, porém cada tecnologia tem suas limitações quanto à aplicabilidade, eficiência e custo. O tratamento de efluentes, comumente, utilizado para o tratamento de efluentes industriais com elevada DBO (demanda bioquímica de oxigênio) é o sistema biológico. Entretanto, compostos recalcitrantes, também denominados de persistentes ou refratários, não são biodegradados pelos organismos utilizados nestes sistemas, sendo então, lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos, eventualmente, podem ser observados em humanos, como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ÁLVARES; DIAPER; PARSONS, 2001).

Devido à redução considerável do teor de carbono orgânico total (COT), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e de níveis de toxicidade atingidos por meio do uso de processos oxidativos avançados, as expectativas para obtenção de uma eficiente eliminação de poluentes orgânicos de difícil biodegradação têm sido almejadas (HASSEMER, 2006). Segundo Andreozzi et al., 1999 a oxidação química visa a mineralização dos contaminantes presentes nos efluentes a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água e íons inorgânicos ou, pelo menos é capaz de transformá-los em produtos menos tóxicos. Isto pode viabilizar o uso de tecnologias mais versáteis aos processos industriais que geram poluentes persistentes, como é o caso de cloroligninas produzidas durante o branqueamento de fibras de celulose no processo kraft devido o uso de cloro. Neste caso, o POA foi capaz de degradar moléculas de

modo a reduzir significativamente a toxicidade do efluente (COELHO et al., 2014).

Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando por serem tecnologias limpas e eficientes, pois podem degradar totalmente moléculas orgânicas, ao invés de simplesmente removê-las de fase, como ocorrem nos processos convencionais (adsorção, arraste, etc.).

## 1.2 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido descritos como alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência recomendada. Compostos refratários ou de difícil degradação são convertidos em produtos menos perigosos e podem, assim, ser tratados biologicamente (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Os POA se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes, e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2009).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), a eficácia dos POA depende da taxa de geração dos radicais livres e do contato desses radicais com os compostos refratários presentes nos efluentes. Para a efetiva oxidação dos compostos orgânicos recalcitrantes, os radicais  $\bullet\text{OH}$  devem ser gerados continuamente *in situ* devido a sua elevada instabilidade. Alguns dos principais aspectos positivos e negativos do uso dos processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes são descritos no Quadro 1.1.

Quadro 1.1 – Alguns aspectos positivos e negativos para a utilização dos POAs para tratamento de efluentes

Aspectos positivos	Aspectos negativos
<ul style="list-style-type: none"><li>- Podem transformar compostos refratários em constituintes biodegradáveis.</li><li>- Altera molecularmente o poluente, podendo transferi-lo a outra fase.<ul style="list-style-type: none"><li>- Geralmente não gera lodo.</li></ul></li><li>- Pode mineralizar completamente alguns contaminantes.</li><li>- Menor consumo energético do que outros tratamentos alternativos (como a incineração).</li><li>- Geralmente, são processos operados em temperatura e pressão ambiente.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Podem formar subprodutos indesejáveis e em alguns casos mais tóxicos.</li><li>- Pode requerer grandes tempos de retenção.</li><li>- Custos podem ser elevados em alguns casos.</li><li>- Exige mão de obra qualificada.</li></ul>

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA, JARDIM, 2004

Um aspecto importante a ser considerado para o uso dessas técnicas se refere à carga poluidora do efluente, expressa como COD – carbono orgânico dissolvido. Apenas efluentes com COD relativamente baixo (5,0 g/L) podem ser adequadamente tratados, enquanto que alta concentração de COD demanda o consumo

de altas quantidades de reagentes (ANDREOZZI et al., 1999).

Dentre os processos oxidativos avançados, a geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) pode envolver o uso direto da radiação UV (fotólise), o uso de ozônio ( $\text{O}_3$ ), ozônio ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ), uso de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , as reações de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ) e a fotocatalise heterogênea (UV/semicondutor) (GOGATE; PANDIT, 2004; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Apesar destes processos utilizarem diferentes sistemas reativos, todos eles se caracterizam pela geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), agente fortemente oxidante, com alta reatividade (ANDREOZZI et al., 1999; NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

Radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) são eficazes na destruição de poluentes, pois são eletrófilos não seletivos e, portanto, reagem rapidamente com elétrons disponíveis em compostos orgânicos, como os compostos aromáticos. O radical hidroxila, quando comparado aos oxidantes convencionais, como peróxido de hidrogênio, cloro ou  $\text{KMnO}_4$ , apresenta o maior potencial de oxidação (Tabela 1.1). As constantes de velocidade de segunda ordem deste radical são da ordem de  $10^{-8}$  a  $10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ao reagir com a maioria dos poluentes orgânicos em meio aquoso (BUXTON et al., 1988). Estas constantes de velocidade são de três a quatro ordens de grandeza maiores do que qualquer constante de segunda ordem verificada para outros oxidantes (CRITTENDEN et al., 2005). O tempo de vida médio de um radical hidroxila depende do meio reacional, sendo estimado na ordem dos  $10 \mu\text{s}$  na presença de material orgânico dissolvido, bicarbonato e carbonato (OPPENLÄNDER, 2003).

Tabela 1.1 - Potenciais redox de alguns oxidantes

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )	2,80
Oxigênio atômico ( $\text{O}_2$ )	2,42
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,07
Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,78
Permanganato ( $\text{MnO}_4$ )	1,68
Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )	1,57
Cloro ( $\text{Cl}_2$ )	1,36
Iodo (I)	0,54

Fonte: TEIXEIRA; JARDIM, 2004.

Dentre os oxidantes usuais, os radicais hidroxila se destacam por possuírem a capacidade de degradar diversos compostos orgânicos e por reagirem de  $10^6$  a  $10^{12}$  vezes mais rápido (HUANG; DONG; TANG, 1993). A principal característica do radical  $\bullet\text{OH}$  é a baixa seletividade. Uma vez gerado, reage rapidamente com qualquer molécula orgânica, seja em reações de adição à ligação dupla ou por abstração de hidrogênio de compostos orgânicos alifáticos. Estas reações fazem com que as moléculas orgânicas dos poluentes se transformem em moléculas mais simples, tais como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Os processos oxidativos avançados têm sido classificados em: químicos (processos Fenton), fotoquímicos ( $\text{UV}/\text{O}_3$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , foto-Fenton, fotocatalise heterogênea), sonoquímicos ( $\text{US}=\text{ultrassônico}$ ,  $\text{O}_3/\text{US}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ , fotocatalise/ $\text{US}$ , sono-Fenton) e eletroquímicos (incluindo oxidação anódica, eletro-Fenton, fotoeletro-

Fenton, sonoeletro-Fenton) (ARAÚJO et al., 2014).

Os POA também podem ser subdivididos em sistemas homogêneos e heterogêneos (Quadro 1.2). O que diferencia os heterogêneos dos homogêneos é a presença de catalisadores semicondutores. Esses semicondutores aumentam a velocidade da reação, atingindo mais rapidamente o equilíbrio químico ou o término de uma reação irreversível, com atividade catalítica preservada. Os semicondutores atuam como fotocatalisadores porque possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre as duas regiões mencionadas existe a zona de *band-gap*. A energia de *band-gap* é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Quadro 1.2 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Sistemas	Com irradiação UV	Sem irradiação UV
Homogêneos	UV/O <sub>3</sub> UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> UV/Feixe de elétrons UV/Ultrassom UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ultrassom UV/Ultrassom UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+</sup> (Foto-Fenton)	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+</sup> (Fenton)
Heterogêneos	UV/O <sub>2</sub> /Semicondutor UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Semicondutor/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eletro-Fenton

Fonte: Adaptado de HUANG; DONG; TANG, 1993.

Segundo Araújo et al. (2014), estes processos têm como desvantagem a limitação econômica que está relacionada ao alto custo da fonte de radiação UV, implicando em consumo de energia elétrica, custo de manutenção e ao custo do agente oxidante. Tal inconveniente pode ser solucionado, por exemplo mediante o uso de energia solar, utilização de catalisadores de menor custo e combinação com outros processos de tratamento, desde que não haja interferência no desempenho do processo.

As potencialidades oferecidas pelos POA podem ser exploradas e integradas, por exemplo, ao tratamento biológico pela combinação de uma etapa de degradação oxidativa das substâncias tóxicas ou refratárias antes ou depois da etapa biológica (ANDREOZZI et al., 1999).

Estudos têm explorado a combinação dos processos oxidativos avançados com o tratamento biológico, a fim de garantir a total remoção dos poluentes persistentes. Oller, Malato e Sanchez-Perez (2011) em sua revisão concluíram que é preciso explorar mais o assunto em relação à cinética de degradação e modelagem dos reatores envolvidos no processo combinado, e também a dinâmica do ataque inicial sobre os contaminantes primários e sobretudo, a geração de espécies intermediárias. Além disso, melhores modelos econômicos devem ser desenvolvidos

para estimar a variação do custo do processo combinado em função das características específicas dos efluentes das mais variadas indústrias, da eficiência da descontaminação total e o custo relativo do POA versus o tratamento biológico.

### 1.2.1 Fotólise (UV)

Na fotólise, a radiação ultravioleta é a única onda eletromagnética capaz de produzir a destruição do poluente. Esta técnica tem sido usada para eliminar compostos aromáticos clorados e nitrogenados, fenóis, alifáticos halogenados, produtos finais de acabamentos metalizados, óleos, resíduos de processamento de aço e outros resíduos perigosos presentes na água (LEGRINI et al., 1993).

A radiação ultravioleta interage com as moléculas presentes no meio líquido, provocando, na maioria dos casos, ruptura nas ligações químicas dos compostos. Para ocorrer a fotólise (dissociação), é necessária a absorção de um fóton pela molécula a ser degradada e que, a energia do fóton, exceda a energia de ligação a ser rompida (ARAÚJO, 2002).

Esse fenômeno tem eficiência mais baixa do que a tecnologia com uso de radicais hidroxila. Para tal, é comum a associação da fotólise com presença de agentes oxidantes, como:  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/O_3/UV$  e, ou mesmo com presença de catalisadores, semicondutor/UV. No entanto, a fotólise tem sido aplicada com sucesso, como é o caso da desinfecção da água com exposição de onda eletromagnética de 253,7 nm (WILLING; LOPES, 2011; TEIXEIRA; JARDIM, 2009).

O tipo de matriz em que se encontra o poluente pode influenciar no tratamento por fotólise. Pablos et al. (2013) compararam a eficiência de remoção de diversos micropoluentes por processos de fotólise em duas matrizes diferentes: água destilada e efluente doméstico sintético. Neste caso, a eficiência do tratamento na matriz com água destilada foi cinco vezes superior do que o observado para o efluente sintético.

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas para a implantação de estações solares de pós-tratamento de esgotos domésticos. Michael et al. (2012) avaliaram a fotodegradação do fármaco trimetoprima sob luz solar e encontraram uma eficiência de 20% de remoção do composto em 500 minutos de exposição solar.

Ao degradar o corante azo amarelo tartrazina, o tratamento por fotólise utilizando lâmpada UV de 125 W, alcançou 22% de eficiência, enquanto que ao associar o uso do fotocatalisador  $TiO_2$ , aumentou para 97% (DALPONTE, 2015).

### 1.2.2 Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , UV/ $H_2O_2$ )

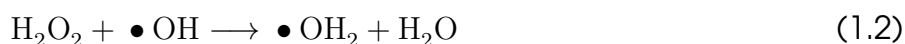
Uma rota para a formação dos radicais hidroxila consiste na utilização do peróxido de hidrogênio, que é um dos mais poderosos agentes oxidantes (TEIXEIRA; JARDIM, 2009), com potencial de oxidação de 1,78 V (Tabela 1.1). É um oxidante miscível em água e não contém elementos contaminantes e persistentes ao meio ambiente.

O peróxido de hidrogênio pode ser aplicado diretamente no efluente ou em combinação com a radiação ultravioleta (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), processos Fenton e Foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e ozônio (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

O processo de degradação de efluente com a combinação de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta abaixo de 280 nm ocorre pela formação de radicais hidroxila, conforme a Equação 1.1 (BAXENDALE; WILSON, 1957).



A eficiência do processo é controlada pela dosagem de peróxido de hidrogênio. Em altas concentrações, o peróxido de hidrogênio reage com os próprios radicais hidroxila, competindo com os compostos poluentes presentes no efluente, e diminuindo a eficiência do processo (Equação 1.2).



Além disso, pode haver a recombinação dos radicais  $\bullet\text{OH}$  formando novamente o peróxido de hidrogênio (Equação 1.3) (TEIXEIRA; JARDIM, 2009).



A maior desvantagem deste processo é o baixo coeficiente de absorvidade molar do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de 16,8 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> para comprimento de onda de 254 nm, o que implica que apenas uma pequena fração da onda eletromagnética incidente é aproveitada já que neste caso, os substratos orgânicos atuam como filtros, impedindo que a radiação atinja e ative o peróxido de hidrogênio. Além disso, a taxa de fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aquoso é dependente do pH e esta taxa aumenta quanto mais alcalina for a condição de operação (LEGRINI et al., 1993). Este fato se deve a alta absorvidade molar dos ânions peróxido HO<sup>-2</sup> que a 254 nm é de 240 M<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup> (ANDREOZZI et al., 1999).

Muitos trabalhos utilizam exclusivamente o sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, contribuindo com o avanço dos processos oxidativos. O Quadro 1.3 (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997) fornece uma relação de exemplos representativos da aplicação do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV para o tratamento de poluentes orgânicos. Neste caso, a quantidade de compostos orgânicos que pode ser efetivamente tratada é extensa. Vários tipos de águas residuárias tem sido investigadas, como por exemplo águas de caldeira, efluentes contendo explosivos, soluções com resíduos de queratina e sebo, efluentes têxteis, efluentes da indústria de papel e de óleo de corte (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997). Recentemente, esta tecnologia tem sido aplicada para a degradação de cianobactérias, como a microcistina em águas de abastecimento por causa de suas vantagens, tais como, relativamente baixo custo operacional, inexistência de geração de lodo e facilidade de operação.

Pelo potencial do peróxido de hidrogênio em oxidar compostos orgânicos complexos em compostos menores, menos tóxicos e mais biodegradáveis, o seu uso combinado com um tratamento biológico se revela uma opção interessante (GO-GATE;PANDIT, 2004). Além disso, o peróxido de hidrogênio é um oxidante químico

Quadro 1.3 - Lista de compostos orgânicos que têm sido tratados pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Alifáticos clorados	Dicloroetano Tricloroetano Tetracloroetano Pentacloroetano Tetracloroeto de carbono Clorofórmio Diclorometano	Pesticidas e compostos relacionados	Dioxano Atrazina Malation Carbetamida Metoxuron Dioxano
Fenóis	Fenol 2,5-dimetilfenol m-cresol Nitrofenol Clorofenol Cloronitrofenol Diclorofenol	Ácidos	Ácido acético Ácido propiônico Ácido fórmico Ácidos naftênicos Ácidos graxos
Álcoois e cetonas	Metanol Butanol 2-pentanol Metilisobutil-cetona Metiletilcetona	Aromáticos	Benzeno Tolueno Etilbenzeno Xilenos 4-bromodifeniléter
Nitroaromáticos	1,2-dimetil-3-nitro-benzeno Trinitrotolueno 2,4-dinitrotolueno	Outros compostos	Dimetilhidrazina Freon, Dimetilftalato Dietilftalato Cumeno Triclorofenol Malonato de dietila
Etilenos halogenados	Tricloroetileno Dicloroetileno Percloroetileno Dibromoetileno		

Fonte: Adaptado de RAJESHWAR e IBANEZ, 1997

relativamente barato e prontamente disponível. Ele é produzido por eletrólise de bissulfato de amônio, ou por oxidação de hidroxialquil antraquinonas. O processo eletrolítico consome cerca de 7,7 kWh por 1 kg de (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produzido (TECHCOMMENTARY, 1996).

### 1.2.3 Ozônio (O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub>)

O ozônio é um gás incolor de odor pungente e com alto poder oxidante (2,08 V, Tabela 1.1). É a forma triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, que se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radiculares (KUNZ et al., 2002). Existem diversas vias para o ozônio gerar radicais hidroxila, dependendo de quais coadjuvantes estão presentes no sistema reacional (UV, (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou OH<sup>-</sup>), como detalhado a seguir (HUANG; DONG; TANG, 1993; LEGRINI et al., 1993; ANDREOZZI et al., 1999).

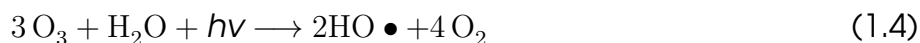
#### UV/O<sub>3</sub>

Basicamente o processo ocorre quando uma solução aquosa saturada com ozônio é irradiada com onda eletromagnética ultravioleta (UV) com comprimento

de onda de 254 nm. Neste comprimento de onda, o coeficiente de absorvidade molar do ozônio é  $3600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  muito maior do que o apresentado pelo peróxido de hidrogênio.

O processo de oxidação com  $\text{O}_3/\text{UV}$  é mais complexo que os demais, pois os radicais hidroxila são formados por diferentes mecanismos. Coexistem 3 fenômenos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, gerando reações rápidas e não seletivas (KUNZ et al., 2002).

O efeito provocado pela ação conjunta do ozônio com irradiação UV, também amplamente estudado, começa com a fotólise de ozônio produzindo peróxido de hidrogênio. Em seguida, o íon hidroperóxido ( $\text{HO}_2^-$ ) pode reagir com ozônio para produzir  $\text{O}_3^-$  e radicais hidroxila. Estas espécies iniciam uma reação em cadeia do íon hidroxila e, como resultado, compostos normalmente refratários à simples ozonização são rapidamente convertidos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . As reações anteriores podem ser apresentadas de forma simplificada, a qual destaca a relação de 2 íons hidroxila formados a cada 3 moléculas de ozônio (Equação 1.4).



### $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Os radicais hidroxila empregados no tratamento de águas residuais podem também ser produzidos eficientemente sem o uso de luz UV, mediante combinação de peróxido de hidrogênio com ozônio. A adição do peróxido de hidrogênio pode iniciar o ciclo de decomposição do ozônio, resultando na formação dos radicais hidroxila:



A combinação de diferentes etapas de reação mostra que duas moléculas de ozônio produzem dois radicais  $\bullet\text{OH}$  conforme a reação global (Equação 1.7).



Este método é mais barato e mais fácil de ser adaptado aos sistemas de tratamento de água existentes do que qualquer outro sistema POA. A maior deficiência relacionada aos processos oxidativos avançados é que sua ação produz subprodutos químicos tóxicos. Por exemplo, nos tratamentos com ozônio/peróxido e peróxido/UV de águas contaminadas com tricloroeteno e percloroeteno formam-se como intermediários os ácidos tricloroacético e dicloroacético, com rendimento de aproximadamente 1% (UENF, 2016).

### $\text{O}_3/\text{OH}^-$

A ozonização em meio básico ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ ) pode ser utilizada para a produção de radicais hidroxila. O tempo de meia vida do ozônio pode variar de segundos até

várias horas, dependendo das características do meio em que esse oxidante se encontrar. A estabilidade do ozônio é dependente de algumas variáveis. O potencial hidrogeniônico (pH) merece destaque, pois o processo de decomposição do ozônio é iniciado por íons hidroxila. A elevação do pH do meio ou a adição de peróxido de hidrogênio pode acelerar a decomposição do ozônio. Durante o processo de ozonização, a oxidação de substâncias orgânicas e inorgânicas pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta - predominante em meio ácido) ou radical hidroxila (reação indireta - predominante em meio básico), porém os dois mecanismos acontecem concomitantemente com diferente contribuição. Em pH neutro a alto, a decomposição de ozônio pode ser representada simplificada pela Equação 1.8.



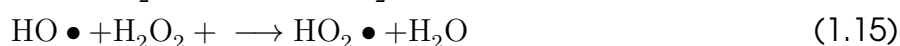
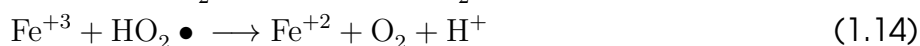
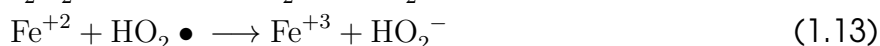
A utilização dos sistemas utilizando ozônio juntamente com peróxido de hidrogênio, UV e  $\text{OH}^-$  tem sido objeto de estudo de vários grupos de pesquisa. Entre algumas das aplicações testadas, pode-se citar: degradação dos herbicidas hexazinona e diuron (MARTINS, 2013), produtos farmacêuticos (TAMBOSI, 2008), lixiviado de aterro (MONTEIRO, 2012), remoção de cor de efluentes de tinturaria (KAMMRADT, 2004), etc. Também são encontrados trabalhos em que esses processos são usados como pré-tratamento ao tratamento biológico (LEDAKOWICZ; GONERA, 1999), juntamente com processos físico-químicos como precipitação, floculação e adsorção (SCHRODER, 1998) e outros já utilizando esses processos em grande escala (STEENSEN, 1997).

#### 1.2.4 Processo Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) e foto Fenton (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )

A formação de íon hidroxila relatada por Fenton (FENTON, 1894) demonstrou ser capaz de destruir eficientemente compostos tóxicos em efluentes; tais como fenóis e herbicidas (ANDREOZZI et al., 1999). Este processo se destaca pela rápida formação de radicais  $\bullet\text{OH}$  em meio ácido e ocorre pela adição de peróxido de hidrogênio a soluções de sais ferrosos ( $\text{Fe}^+$ ), conforme a Equação 1.9.



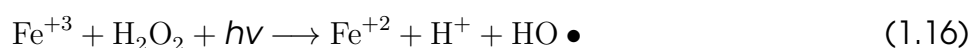
Além dessa reação principal, várias reações de competição podem ocorrer envolvendo  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e os radicais superóxido e hidroxila, de acordo com as Equações 1.10 a 1.15.



Consiste em um método simples de geração de radicais hidroxila, não exige reagentes especiais e nem aparato especial. Este processo é um sistema oxidativo atrativo para o tratamento de efluentes devido ao fato de o ferro ser bastante abundante e um elemento não tóxico (ANDREOZZI et al., 1999). Segundo Araújo et al. (2014), o processo Fenton possui inúmeras vantagens no tratamento de águas residuais, dentre as quais destacam-se: operação simples e flexível; facilidade de manuseio; produtos químicos de baixo custo, e não há necessidade de entrada de energia.

O reagente de Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, como clorofenóis, surfactantes e na degradação de corantes. No entanto, é importante ressaltar que sua utilização prevê uma operação unitária adicional, que é a retirada dos sais de ferro formados. Isso ocorre pois, durante o processo de oxidação, é formada uma quantidade de flocos de vários tamanhos, constituídos por complexos formados pela reação de hidrólise do ferro. Esta operação pode ser realizada com sucesso ao se aplicar polímeros específicos para coagulação química (TEXEIRA; JARDIM, 2004). Também contribuindo com a viabilidade, os resíduos sólidos com alto teor de ferro podem ser boas fontes de catalisadores em sistemas heterogêneos, diminuindo o consumo de sais de ferro, além da possibilidade de seu reuso (AMORIN; LEÃO; MOREIRA, 2009).

O processo Foto-Fenton combina a aplicação da radiação ultravioleta (UV) em comprimento de onda menor que 300 nm a reação de Fenton. Este processo pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de radicais hidroxila (TEXEIRA; JARDIM, 2004). A irradiação do reagente de Fenton provoca a fotorredução dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  previamente formados, com geração de mais um mol de radical hidroxila, conforme a Equação 16 (MORAIS, 2005).



A principal limitação deste processo está relacionado ao pH do efluente. Como pode ser observado pelas Equações 9 e 15, o pH influencia fortemente o fenômeno. Em valores de pH abaixo de 2,5, a alta concentração de íons  $\text{H}^+$  pode sequestrar os radicais hidroxila, enquanto que em valores maiores que 3,0, ocorre a precipitação dos íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Assim, o ajuste de pH do efluente se faz necessário e a sua posterior neutralização para tornar possível o seu descarte (MORAIS, 2005, BAUTITZ, 2006; ANDREOZZI et al., 1999).

Bandala et al. (2008) relataram a aplicação do processo foto-Fenton de águas residuais reais coloridas, revelando uma redução de 62,6% na concentração de DQO (Demanda Química de Oxigênio). Outro caso de sucesso foi descrito por Sirtori et al. (2006), que utilizaram o processo foto-Fenton com radiação solar na etapa de finalização do tratamento biológico de águas residuais de uma indústria farmacêutica, comprovando a degradação total do ácido nalidíxico e redução da toxicidade.

### 1.2.5 Fotocatálise heterogênea (UV/Semicondutor)

O termo fotocatalise vem da união de dois termos: “fotoquímica” e “catalise” e é definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador (FERREIRA, 2005).

A fotocatalise heterogênea associa a irradiação de uma partícula de catalisador, geralmente um semicondutor, para gerar o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Conforme descrito anteriormente, este espécime químico ataca rapidamente e indiscriminadamente as moléculas orgânicas, oxidando-as a compostos mais simples, a até  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos.

Processo de fotocatalise heterogênea utiliza irradiação na região do UV-A, comprimento de onda entre 320 e 400 nm, ou solar (SOUTSAS et al., 2010). Segundo YASMINA et al. (2014), a fotocatalise solar tem se destacado por ser uma fonte irradiante sem custo e inesgotável, apesar da baixa eficiência de sua absorção pelo  $\text{TiO}_2$ , cerca de 3,5%.

Uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos pode ser totalmente degradada pelo processo da fotocatalise heterogênea, como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e entre outros (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; GUPTA et al., 2011; YASMINA et al., 2014; IRAWATY; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2014). Segundo Yasmina et al. (2014), as aplicações da fotocatalise para descontaminação de água já alcançou a escala piloto.

Além da descontaminação em fase aquosa, a fotocatalise heterogênea tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis (VOC) em fase gasosa incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação na remediação de solos e desodorização de ambientes. Além dessas classes, os radicais hidroxila, gerados durante a irradiação de  $\text{TiO}_2$ , são capazes também de reagir com a maioria das moléculas biológicas, resultando numa atividade bactericida importante. Outra aplicação é o controle de patógenos, pois o poder bactericida do  $\text{TiO}_2$  foi comprovado na inativação de microrganismos, como a *Escherichia coli* (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000), e na desinfecção de esgoto sanitário e água de abastecimento. Essa operação é essencial no controle de doenças por veiculação hídrica, com a grande vantagem de não gerar subprodutos carcinogênicos; tais como, trihalometanos, que podem ser gerados na operação preliminar de cloração da água a ser tratada (FERREIRA, 2005).

O processo fotocatalítico apresenta limitações, como grande absorção de ondas eletromagnéticas pelos sólidos dissolvidos dificultando a penetração da radiação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004), e presença de agentes sequestrantes. Neste caso, Zhang et al. (2012) demonstrou que há efeito negativo dos íons inorgânicos normalmente presentes em esgotos domésticos na atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , como é o caso da presença dos íons  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{HCO}_3^-$  que reduziram a eficiência de eliminação de disruptores endócrinos, o que foi atribuído a uma forte adsorção na superfície do dióxido de titânio.

O processo de fotocatalise inicia com a ativação de um semicondutor com uso

da irradiação UV ou visível (TEIXEIRA; JARDIM, 1997; YASMINA et al., 2014). Todo semicondutor apresenta bandas de valência (B.V.; banda de energia completamente ocupada por elétrons, logo são inertes do ponto de vista elétrico e térmico) e bandas de condução (B.C.; parcialmente preenchida por elétrons), e a região entre as duas bandas é chamada de *bandgap* (diferença entre bandas, logo há uma quantidade de energia necessária para que o elétron efetue a transição da banda de valência para a de condução). Ao ser ativado, o elétron do semicondutor é promovido da banda de valência para a banda de condução com a geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ). Estas lacunas (falta de elétrons) apresentam potenciais oxidantes bastante elevados capazes de gerar radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) quando em contato com as moléculas de água encontradas na superfície do semicondutor (Figura 1.1).

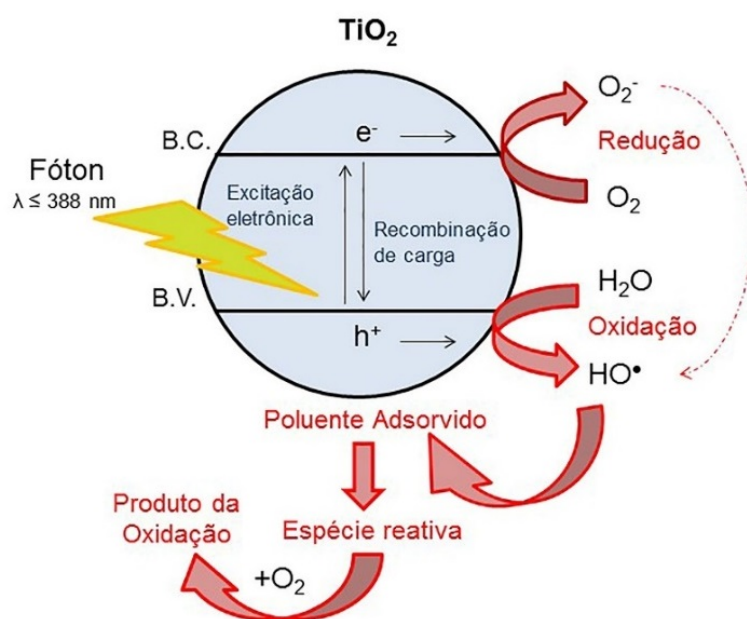
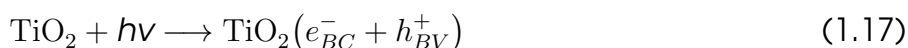


Figura 1.1 - Representação esquemática da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$   
 Fonte: Adaptado de YASMINA et al., 2014

O semicondutor mais utilizado como catalisador no processo de fotocatalise heterogênea é o  $\text{TiO}_2$  na forma alotrópica anatase. Este óxido apresenta alta área superficial, alta densidade de sítios ativos superficiais, baixo custo, fotoestabilidade e estabilidade química em ampla faixa de pH, biologicamente e quimicamente inerte, resistente à corrosão física e química e insolúvel em água (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2003).

A ativação exposta acima ocorre com a absorção de fótons com energia igual ou superior a energia do *bandgap*, que é de 3,2 eV para o  $\text{TiO}_2$  anatase (CHONG et al., 2010). A reação abaixo (Equação 1.17) ilustra a ativação do  $\text{TiO}_2$ .



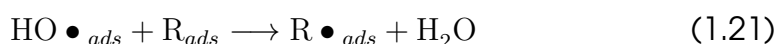
Estas lacunas ( $h_{BV}^+$ ) geradas na banda de valência reagem com moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ou grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) adsorvidas sobre a superfície do catalisador para produzirem radicais hidroxilas (Equação 1.18 e 1.19) (GUPTA et al., 2011).



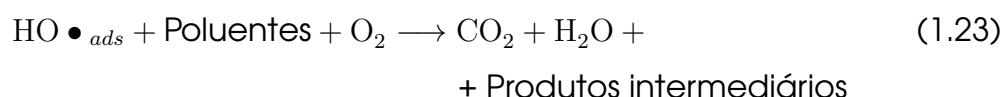
Freqüentemente, a fotocatalise é realizada na presença de um aceptor de elétrons, que evita a recombinação elétron-lacuna e, conseqüentemente a inativação deste par. Por exemplo, o emprego de oxigênio molecular previne a inativação, pois aprisiona o elétron ao gerar íons superóxidos, mantendo a neutralidade do  $TiO_2$ , mas com ambientes de cargas opostas em sua estrutura (GUPTA et al., 2011). O mecanismo de formação dos radicais superóxidos é apresentado a seguir (Equação 20), onde o elétron fotogerado reage com o oxigênio ( $O_2$ ) molecular adsorvido, reduzindo-o ao ânion  $O_2^- \bullet$ .



O poluente orgânico ( $R_{ads}$ ) reage com o radical hidroxila ( $HO \bullet_{ads}$ ) formado ou pode reagir diretamente com as lacunas (SÍMA e HASAL, 2013).



Em geral, o processo gera sucessivos radicais ( $HO \bullet_{ads}$ ,  $O_2 \bullet_{ads}$ ,  $R \bullet_{ads}$ , ...) que são oxidantes capazes de quebrar ligações de moléculas de poluentes refratárias, como pesticidas, herbicidas, corantes. É possível escrever a reação de fotocatalise (Equação 1.23).



## 1.2.6 Oxidação eletroquímica

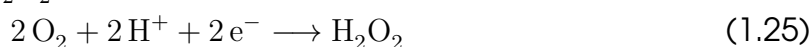
A oxidação eletroquímica requer aplicação de corrente elétrica (2 a 20A) em dois eletrodos imersos na solução aquosa para gerar os radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ). Assim, a degradação de um poluente pode ocorrer diretamente pelo processo de oxidação anódica; ou, indiretamente pelo processo eletro-Fenton, (ARAÚJO et al., 2014), em que é utilizado um ânodo de sacrifício de Fe, proporcionando maior eficiência ao processo (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

### Eletro-Fenton

A maior parte das aplicações do processo eletro-Fenton usa o ferro (II) como catalisador. Segundo Oturan et al. (2001), mesmo aplicando baixas correntes elétricas, a uma dosagem ótima de 0,1 mM de Fe(II), é possível degradar a maior parte dos compostos orgânicos e de seus intermediários aromáticos. Contudo, altas taxas de degradação têm sido descritas com o uso de cobalto, cobre e manganês

como catalisadores (ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2004).

No processo eletro-Fenton (EF), a degradação do poluente ocorre pela formação de um agente oxidante *in-situ* que pode migrar da superfície do eletrodo e reagir no seio da solução. Neste método de eletro-oxidação indireta, os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) são gerados na reação de Fenton eletroquimicamente assistida por meio de reagente de Fenton (mistura de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons ferrosos) em meio homogêneo (Equação 22). Este processo indireto inclui a eletrogeração *in situ* de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por redução de dois elétrons de  $\text{O}_2$  dissolvido no meio ácido na presença de uma quantidade catalítica de íons ferrosos (Equação 23), e a eletrorregeneração de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), em que os íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) formados na reação de Fenton são reduzidos eletroquimicamente no cátodo para regenerar os íons  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 1.26) (BRILLAS; SIRES; OTURAN, 2009).

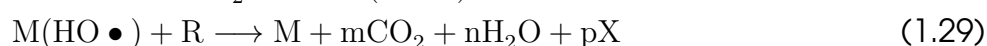
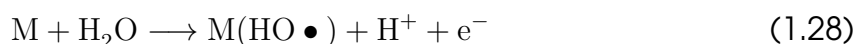


## Oxidação anódica

Na oxidação anódica (OA), a destruição do poluente ocorre pela transferência de elétrons na superfície do eletrodo. O radical hidroxila é produzido e transferido diretamente do ânodo a partir da oxidação da água; sendo por este motivo, frequentemente denominado oxidação anódica. Constitui um método muito popular para a síntese de muitos compostos orgânicos e inorgânicos, sendo também capaz de eliminar contaminantes orgânicos tóxicos, como anilinas, fenóis, benzoquinonas, herbicidas, etc., de efluentes aquosos. Os ânodos eletrocatalíticos relacionados são platina (Pt), dióxido de irídio ( $\text{IrO}_2$ ), dióxido de rutênio ( $\text{RuO}_2$ ), dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ) e dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), dopados ou não, aplicando elevados potenciais anódicos para que se produza a eletrólise da água com evolução simultânea de oxigênio (XAVIER, 2012). Sob estas condições, se geram radicais hidroxila adsorvidos sobre o ânodo ( $\text{OH}\bullet_{ads}$ ) segundo a seguinte reação:



O mecanismo catalítico inclui a geração de radicais hidroxila heterogêneos -  $\text{M}(\bullet\text{OH})$  - devido a eletrólise de água (Equação 1.28) e, subsequente (Equação 1.29), oxidação de espécies orgânicas.



## 1.2.7 Ultrassom

A sonoquímica é um ramo da Química que estuda a influência das ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos. Enquanto outros métodos necessitam de condições especiais para ocorrer, tais como a existência de espécies polares (microondas), meio condutor (eletroquímica) ou a presença de espécies cromóforas (fotoquímica), a sonoquímica só requer a presença de um meio líquido para produzir

seus efeitos (MESQUITA, 2012). As técnicas de oxidação sonoquímica são baseadas na utilização de irradiação ultrassom (US) para a produção dos radicais hidroxila. Estes radicais são formados na presença de diferentes gases e também em combinação com outros processos ( $O_3/US$ ,  $H_2O_2/US$  e fotocatalise/US) (ADEWUYI, 2001).

Nesta técnica, o ultrassom (US) de alta potência (15 kHz a 1 MHz) promove o crescimento e rompimento de bolhas de gás, que alcançam temperaturas e pressões muito altas (4.000 a 10.000 °C e 1.000 a 10.000 atm). Neste caso as reações podem ocorrer por 3 mecanismos: pela água supercrítica, pela pirólise direta, com os radicais gerados pelo processo térmico, e pelas reações radicalares, que formam o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O processo químico de irradiação ultrassônica está fundamentado especialmente na cavitação acústica abrangendo a formação, o crescimento, e o colapso implosivo de bolhas em um líquido. Quando as ondas ultrassônicas incidem no efluente a ser tratado, cavidades de bolhas são formadas, essas bolhas aumentam de tamanho até entrarem em colapso; criando poderosas forças de quebra sob elevadas temperaturas (2000 a 5000 K) e pressões (aprox.  $6 \times 10^4$  kPa). Nestas condições extremas, ocorre a sonólise de moléculas de água, gerando radicais muito reativos capazes de reagir com espécies químicas orgânicas presentes no meio aquoso, degradando-as (ADEWUYI, 2001).

Os processos combinados: ozônio e ultrassom ( $O_3/US$ ), peróxido de hidrogênio e ultrassom ( $H_2O_2/US$ ) ou ultrassom e fotocatalise (fotocatalise/US) ocasionam um aumento expressivo da taxa de geração de radicais livres, bem como o processo sono-Fenton. Neste caso, ocorre acoplamento da irradiação ultrassom com o processo Fenton, em que a decomposição de  $H_2O_2$  sob irradiação ultrassom resulta em uma maior concentração de  $\bullet OH$ , promovendo a aceleração da degradação dos contaminantes (Equação 1.30) (CHAKINALA et al., 2009), o que reforça seu uso.



### 1.3 Considerações finais

A degradação total ou parcial de poluentes de efluentes líquidos pode eliminar ou reduzir a concentração de moléculas orgânicas, inclusive as mais resistentes, mediante aplicação *in situ* de íon hidroxila gerado por diversas técnicas de processos oxidativos avançados (POA). Vários estudos apresentam melhoria na qualidade do efluente, mas a eficiência de cada processo é inerente às condições de operação da estação de tratamento e da composição do efluente a ser tratado. Ainda, os custos elevados de implantação e operação restringem a implantação destas tecnologias.

A fotodegradação catalítica, sendo o catalisador  $TiO_2$  o mais estudado, tem se mostrado promissora para a eliminação de poluentes; tendo sido comprovada também a redução de toxicidade dos efluentes testados.

Em relação ao processo Fenton, a utilização de catalisador com ferro sólido promove a reação com o oxigênio dissolvido, ao invés de reagir com o peróxido de

hidrogênio. Os POAs fotoquímicos demandam o desenvolvimento de fotocatalisadores que sejam ativados pela luz solar a fim de reduzir os custos com radiação UV gerada empregando-se energia elétrica.

Quanto aos POAs sonoquímicos, apesar da combinação da irradiação ultrassom com reações Fenton resultarem em efeitos promissores para a descontaminação de efluentes, tem sua viabilidade econômica dependente da disponibilidade de grande quantidade de energia elétrica para a sua aplicação a nível industrial. Dentre os POAs apresentados, os eletroquímicos mostraram ser os mais vantajosos em relação à demanda elétrica devido à capacidade de minimizar ou eliminar o uso de reagente químico, mas com pouco consumo de energia; destaca-se aqui a Oxidação Anódica que não requer reagentes químicos.

## 1.4 Referências bibliográficas

ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 40, p. 4681-4715, 2001.

AMORIN, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 14, p. 543, 2009.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, 53, p. 51-59, 1999.

ANIPSITAKIS, G. P., DIONYSIOU, D. D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. **Applied Catalysis B: Environmental**, 54, p. 155-163, 2004.

ARAÚJO, K. S. A.; MALPASS, G. P.; URIAS, P. M.; CUNHA, P. C. R. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. In: **V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, Belo Horizonte/MG. V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 5, 2014.

BANDALA, E. R.; PELÁEZ, M. A.; GARCÍA-LÓPEZ, A. J.; SALGADO, M. D.; MOELLER, G. Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. **Chemistry Engineering and Processing**, 47, p. 169-176, 2008.

BAUTITZ, I. R. **Degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-Fenton**. 85f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

BAXENDALE, J. H.; WILSON, J. A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. **Transactions of the Faraday Society** 53, p. 344, 1957.

BUXTON, G.V.; GREENSTOCK, C.L.; HELMAN W.P., ROSS, A.B. Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radi-

cals (OH/ O) in aqueous-solution, **Journal of Physical Chemistry Reference Data** 17, p. 513–886, 1988.

BRILLAS, E.; SIRE, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Review**, 109, p. 6570-6631, 2009.

CHAKINALA, A. G.; GOGATE, P. R.; BURGESS, A. E.; BREMNER, D. H. Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. **Chemical Engineering Journal**, 152, p. 498-502, 2009.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, 44, p. 2997-3027, 2010.

COELHO, E. A.; WEINSCHUTZ, R.; DALLAVALLI, M. J.; MATHIAS, A. L. Fotodegradação heterogênea de efluente de polpa kraft branqueada com cloro. **Revista Árvore**, 38 (5), p. 927-934, 2014.

CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL R.R.; HAND, D.W.; HOWE, K.J.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Water treatment – principles and design**, 2nd Edition., John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2005.

DALPONTE, I. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO<sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginato**. 97f. Dissertação (mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial), Universidade Federal do Paraná, 2015.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of Chemistry Society**, 65, p. 899, 1894.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FUJISHIMA A., RAO T. N., TRYK D. A. Titanium Dioxide Photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** 1, p. 1-21, 2000.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research** 8, p. 501-551, 2004.

GUPTA V.K.; JAIN R.; NAYAK A.; AGARWAL S.; SHRIVASTAVA M. Removal of the hazardous dye – Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering C**, 31, p. 1062-1067, 2011.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica UV/(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation its present role and

intermediate potencial future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, 13, p. 361-377, 1993.

IRAWATY, W.; SOETAREDJO, F.E.; AYUCITRA, A. Understanding the relationship between organic structure and mineralization rate of TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalysis. **Procedia Chemistry** 9, p. 131-138, 2014.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Dissertação (mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KONSTANTINO, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 49, p. 1-14, 2004.

KUNZ, A.; ZAMORA-PERALTA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, 25, p. 78-82, 2002.

LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Research*, 33, p. 2511-2516, 1999.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Review** 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

MARTINS, A. S. **Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinoma e diuron utilizando processos Oxidativos avançados (POA): (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e foto-Fenton**. Dissertação (mestrado em Química Analítica), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

MESQUITA, P. R.R. **Síntese da rota sonoquímica e caracterização de nanopartículas de sulfeto de bismuto**. Dissertação (mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

MICHAEL, I; HAPESHI, W; OSORIO, V; PEREZ, M; ZAPATA, A; PETROVIC, M; MALATO, S; BARCELÓ, D; FATTA-KASSINOS, D. Solar photocatalytic treatment of trimethoprim in four environmental matrices at a pilot scale: Transformation products and ecotoxicity evaluation. **Science of the Total Environment** 430, p.167-173, 2012.

MONTEIRO, L. V. **Estudo da tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário pelos processos oxidativos avançados foto-Fenton, ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio**. Dissertação (mestre em Ciências), Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 207 f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, 21, p. 67-72. 1997.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A Review. **Science of the Total Environment**, 49, p. 441, 2011.

OTURAN, M. A., OTURAN, N., LAHITTE C. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micro pollutant: pentachlorophenol, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 507, p. 96-102, 2001.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Wiley-VHC: 2003.

PABLOS, C.; MARUGÁN, J.; GRIEKEN, R.V; SERRANO, E. Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UVC, UVC/(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), UVA/TiO<sub>2</sub> e UVA/TiO<sub>2</sub>/(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Water Research**, 47, p. 1237-1245, 2013.

PERALTA-ZAMORA, P; ESPÓSITO, E.; REYES, J.; DURÁN N. Remediação de Efluentes Derivados da Indústria de Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotoquímico. **Química Nova**. 20, n. 2, p. 186-190, 1997.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ J. G. **Environmental electrochemistry: Fundamentals and application in pollution abatement**. 3 th ed. New York: Academic press, 1997.

SCHRÖDER, H.F. Characterization and monitoring of persistent toxic organics in the aquatic environment. **Water Science Technology**, 38, n. 7, p. 151-158, 1998.

SÍMA, J.; HASAL P. Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in a TiO<sub>2</sub> /UV System. **Chemical Engineering Transactions**, 32, p. 79-84, 2013.

SIRTORI, C. **Estudo da potencialidade do processo fotoeletroquímico para remediação de águas contaminadas por cianobactérias**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2006.

SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTIS, K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolourisation and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. **Desalination**, 250, p. 345-350, 2010.

STEENSEN, M. Chemical oxidation for the treatment of leachate - process comparison and results from full-scale plants. **Water Science. Technology** 35, n. 4, p. 249-256, 1997.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Tese (doutorado em Engenharia Química), Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TECHCOMMENTARY: **Advanced Oxidation Processes for Treatment of Industrial Wastewater**. An EPRI Community Environmental Center Publ. No. 1, 1996.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados**. Caderno temático. v. 3. Instituto de Química UNICAMP, Campinas, 2004.

UENF-Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. **Química Ambiental**. Disponível em < <http://goo.gl/nLNUZ4> >. Acesso em: 15/02/2016.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S.H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. **Energy Procedia**, 50, p. 559-566, 2014.

WILLING, D. H.; LOPES, I. S. **Tratamento de azocorantes por processo oxidativo avançado utilizando dióxido de titânio imobilizado em pérolas de quitosana**. Trabalho de conclusão de curso (Processos Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Química e Biologia, Curitiba /Paraná, 2011.

XAVIER, J. L. N. **Aplicação de técnicas eletroquímicas da degradação de poluentes orgânicos refratários**. Tese (doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ZHANG Z, ZHU H, WEN X, SI X. Degradation behavior of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol by ozonation in the synthetic secondary effluent. **Journal of Environmental Science**, 24, p. 228-233, 2012.

## Capítulo 2

# Remoção de Micropoluentes por Meio do Uso da Técnica de Carvão Ativado em Pó

Samira F. M. Silva  
Marielle Feilstrecker  
Uwe B. Menzel  
Carlos A. U. Gontarski

---

### **Samira Fajardo de Mello e Silva**

Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial  
Professora no TECPUC-PR  
samirafj@gmail.com

---

### **Marielle Feilstrecker**

Mestre em Engenharia Ambiental  
Professora no PPGMAUI e Professora SENAI-PR  
marielle.feilstrecker@pr.senai.br

---

### **Uwe Bernd Menzel**

Doutor em Engenharia Civil  
Professor no PPGMAUI e Coordenador no ISWA, Universidade de Stuttgart  
uwe.menzel@iswa.uni-stuttgart.de

---

### **Carlos Alberto Ubirajara Gontarski**

Doutor em Engenharia Química  
Professor no PPGMAUI e Professor na UFPR  
gontarski@ufpr.br

## 2.1 Introdução

Nas últimas décadas, tem aumentado o interesse por estudos sobre a ocorrência, o destino ambiental e a toxicidade potencial de uma classe de substâncias denominada “micropoluentes orgânicos”, observada tanto no ambiente aquático quanto terrestre. Um conjunto diversificado destes compostos orgânicos sintéticos é utilizado pela sociedade em grandes quantidades para uma variedade de fins, incluindo a saúde humana e animal, a produção e a conservação de alimentos, os processos industriais de fabricação de bens de consumo, entre outros (LAPWORTH et al., 2012).

De acordo com Luo et al. (2014a), os micropoluentes estão emergindo como um novo desafio para a comunidade científica, pois sua ocorrência no ambiente aquático inclui esgotos, águas superficiais, subterrâneas e água potável.

Para Souza (2011), os micropoluentes envolvem grupos ou classes de substâncias que estão presentes em medicamentos, desinfetantes, meios de contraste, detergentes, surfactantes, pesticidas, corantes, tintas, conservantes, aditivos alimentares, produtos para cuidados pessoais, entre outros que se encontram no ambiente aquático em baixas concentrações, variando de mg/L a  $\mu\text{g/L}$ .

A regulamentação dos limites de tolerância para esses contaminantes emergentes pode ser considerada uma tarefa bastante desafiadora, uma vez que ainda requer melhor compreensão acerca das propriedades dos compostos-alvo, bem como das suas trajetórias e do seu comportamento no ambiente. Os principais desafios consistem na identificação de novos compostos emergentes, no desenvolvimento de métodos analíticos para detecção e quantificação destas substâncias em níveis traço nos diversos compartimentos ambientais, na adoção de estratégias para a redução do lançamento para o ambiente aquático e na aplicação de tecnologias seguras e eficientes para a remoção e/ou eliminação dessas substâncias das águas e efluentes.

O objetivo deste capítulo é avaliar com uma revisão bibliográfica a ocorrência de micropoluentes no ambiente aquático com ênfase à tecnologia que utiliza carvão ativado em pó para a remoção desses microcontaminantes por meio do processo de adsorção, além de abordar as principais vantagens e desvantagens desse método empregado em alguns sistemas de tratamento de águas residuárias.

## 2.2 Fontes e fluxos dos micropoluentes

Diversas são as fontes de introdução e rotas que os micropoluentes percorrem ao entrarem em contato com o ambiente, com os seres humanos e outros animais. A Figura 2.1 apresenta um resumo dessas principais fontes e fluxos dos micropoluentes no ambiente aquático e terrestre. Luo et al. (2014a) consideram que a exposição humana a micropoluentes, além de ocorrer a partir da utilização de produtos industriais e da água ingerida, pode ser ocasionada por intermédio da cadeia alimentar e da reutilização de águas residuárias para fins domésticos.

A trajetória feita por esses contaminantes emergentes no meio ambiente dependerá de suas propriedades físico-químicas, tais como a sua solubilidade em água (STUART et al., 2012). A questão relativa aos produtos farmacêuticos não se trata apenas dos seus efeitos tóxicos agudos, mas da sua toxicidade crônica. Estes compostos estão comumente presentes em níveis baixos durante todo o ciclo de vida de muitos organismos aquáticos. Produtos farmacêuticos geralmente são compostos biologicamente ativos, muitas vezes solúveis em água, que não são facilmente biodegradáveis e, por conseguinte, podem ser encontrados nas águas residuárias, podendo inclusive ocorrer em águas naturais. Potencialmente, estes compostos poderiam ter uma função semelhante ou causar efeitos colaterais em organismos não-alvo como o fazem em seus usuários pretendidos (JIANG, ZHOU, SHARMA, 2013).

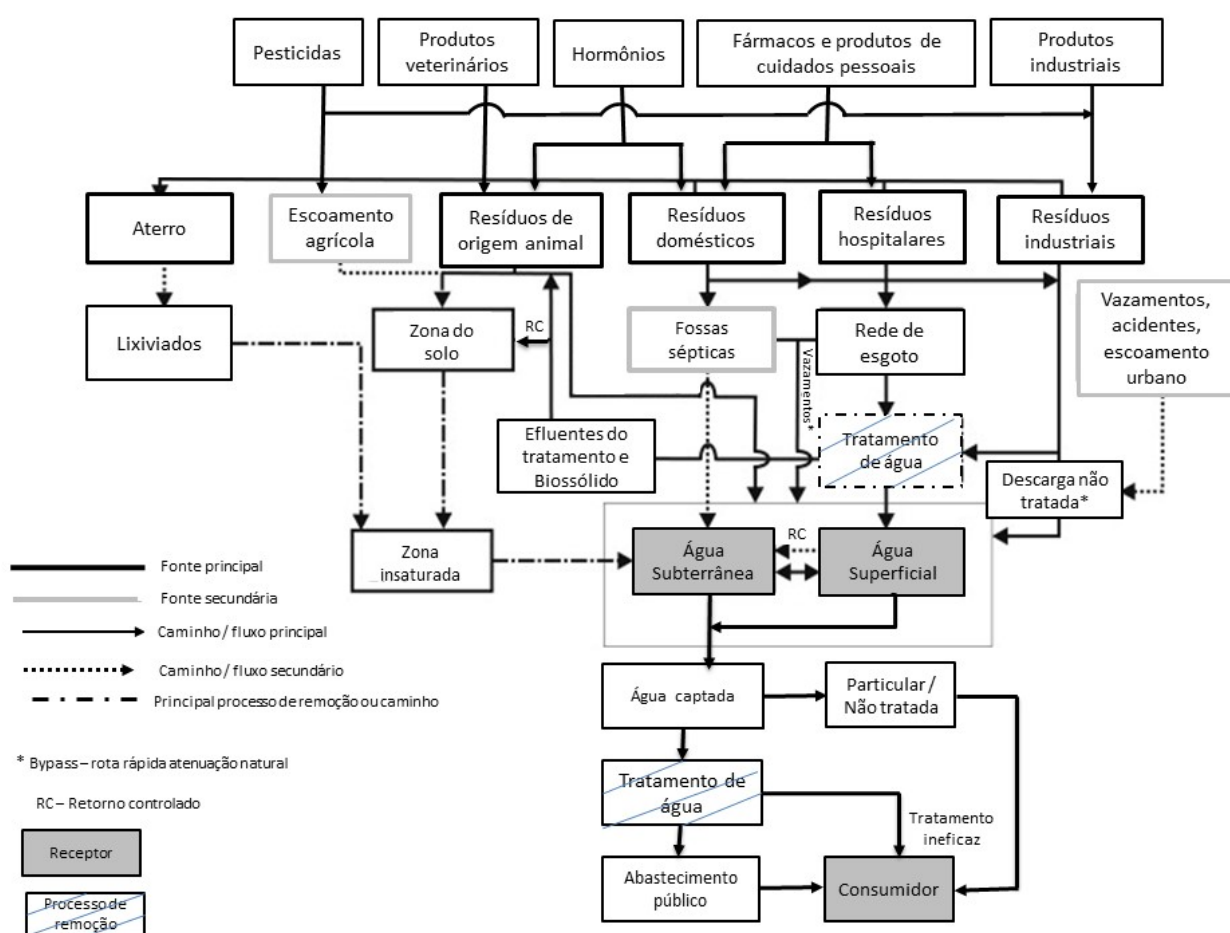


Figura 2.1 – Fontes de introdução e rotas de micropoluentes no ambiente  
 Fonte: Adaptado de LAPWORTH et al., 2012; LUO et al., 2014a; STUART et al., 2012.

Bila e Dezotti (2007) consideram que os efeitos adversos aos organismos expostos, mesmo em concentrações muito baixas, podem interferir no sistema endócrino de humanos e outros animais e, com isso, afetar sua saúde, crescimento e reprodução.

Para elucidar a poluição ambiental por micropoluentes orgânicos, Kong et al. (2015), realizaram o primeiro levantamento sistemático sobre a ocorrência de 1300

substâncias em 20 amostras de águas superficiais de Tianjin, situada ao norte da China. Os resultados encontrados por estes autores indicaram a ocorrência de 227 micropoluentes orgânicos nas amostras.

Qi et al. (2014) realizaram, durante 14 meses, a primeira avaliação abrangente das concentrações e cargas anuais de uma ampla gama de micropoluentes no rio Yangtze, localizado na província de Anhui, região leste da China. Os métodos analíticos utilizados neste estudo permitiram a quantificação de 268 compostos, dentre eles, 117 micropoluentes orgânicos, incluindo 51 pesticidas, 43 farmacêuticos, sete produtos químicos de uso doméstico e industrial e 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

K'oreje et al. (2016) analisando amostras de três estações de tratamento de águas residuárias, de três rios e de três poços de água subterrânea em duas grandes cidades quenianas Nairobi e Kisumu, identificaram 24 compostos farmacêuticos, incluindo antibióticos, antiretrovirais, analgésicos, anti-inflamatórios e medicamentos psiquiátricos. Estes mesmos autores concluíram que em todas as matrizes investigadas as concentrações foram mais relevantes em comparação com o mundo ocidental em função do tratamento de doenças africanas comuns, tais como o HIV e a malária, feito com antiretrovirais e antibióticos, por exemplo.

Sánchez-Avila et al. (2013) realizaram um estudo com 51 micropoluentes orgânicos investigados no Mar Cantábrico, situado ao noroeste da Espanha, 45 foram detectados nestas águas costeiras/estuarinas. Estes identificaram que as principais fontes de contaminação ao longo desta área foram causadas por poluição pontual devido às descargas de efluentes de estações de tratamento de águas residuárias, industriais e das atividades portuárias.

No mesmo sentido, Félix–Cañedo, Durán–Álvarez e Jiménez–Cisneros (2013) investigaram a presença de 17 micropoluentes orgânicos em fontes de água potável da Cidade do México. As amostras de água analisadas foram tomadas a partir de sete poços, quatro açudes e 15 tanques onde água superficial e subterrânea são misturadas e armazenadas antes da distribuição. Os resultados evidenciaram a ocorrência de sete dos compostos-alvo nas águas subterrâneas, 11 poluentes-alvo na água superficial e 11 compostos-alvo foram detectados na água misturada.

Cho et al. (2014) realizaram o monitoramento de 159 pontos distribuídos em quatro grandes rios da Coreia do Sul a fim de verificar a presença de 35 micropoluentes. Os testes realizados pelos autores detectaram 29 compostos-alvo, sendo que pesticidas organoclorados ocorreram mais frequentemente, em concentrações baixas, enquanto que os compostos orgânicos voláteis e ftalatos foram detectados em concentrações mais elevadas.

## **2.2.1 Técnicas de remoção dos micropoluentes**

Para Luo et al. (2014a), as estações de tratamento de águas residuárias (ETAR) são as principais barreiras contra a propagação de micropoluentes, como demonstrado na Figura 2.1 e no estudo realizado por estes autores no qual ficou evidenciado que a remoção dos micropoluentes selecionados em ETAR de 14 países/regiões apresentou índices variando de 12,5 a 100%.

De acordo com Suárez et al. (2008), os possíveis mecanismos de remoção de micropoluentes incluem a volatilização, a sorção por substâncias biológicas sólidas e a transformação química. Neste capítulo, apenas o mecanismo de sorção será detalhado.

Para Aquino, Brandt e Chernicharo (2013), o termo sorção refere-se ao fenômeno de transferência de massa no qual moléculas passam de uma fase fluida (líquida ou gasosa) e tornam-se associadas a uma fase sólida ou líquida. Uma abordagem comum para determinar a fração de sorção de compostos é a utilização do coeficiente de distribuição sólido-água ( $K_d$ ), expresso em L/kg, definido como a razão entre as concentrações nas fases líquida e sólida em condições de equilíbrio. Este coeficiente leva em conta os dois principais mecanismos de sorção, os processos de adsorção e absorção (SUÁREZ et al., 2008).

O fenômeno da absorção trata-se de um processo no qual moléculas presentes em determinado fluido entram em contato com outra fase além da interface deles. Está relacionado com a lipofilicidade da substância, caracterizada pelo coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ). Em contrapartida a adsorção é a aderência física ou de ligação de íons e moléculas na superfície de um sólido adsorvente. Refere-se às interações eletrostáticas de grupos carregados positivamente de produtos químicos com as superfícies carregadas negativamente de outras e, assim, está relacionada com a tendência de uma substância a ser dissociada ou ionizada na fase aquosa, a qual é caracterizada pela constante de dissociação ( $K_a$ ). De um modo geral, moléculas carregadas negativamente não serão adsorvidas, enquanto que as espécies catiônicas serão mais favorecidas devido a interações do tipo de Van der Waals (SUÁREZ et al., 2008).

## **Processos convencionais de tratamento**

O processo de tratamento de água mais comum em estações de tratamento de água é o do tipo convencional, composto por coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção, podendo ser acrescido de pré e pós-cloração. No entanto, esses processos físico-químicos usualmente aplicados em ETA apresentam, por si só, baixa eficiência na remoção de compostos orgânicos (PERES, 2011).

De acordo com Luo et al. (2014a), estações de tratamento de efluentes convencionais geralmente possuem uma etapa primária e uma etapa secundária, sendo a etapa terciária um tratamento opcional, a qual é comumente usada para produzir água com melhor qualidade para determinados fins. Assim, a exigência dos processos de tratamento terciário é geralmente baseada em objetivos de saúde pública e ambiental. O Quadro 2.1 apresenta os principais mecanismos de remoção de micropoluentes para as etapas de tratamento primário e secundário de efluentes.

ETAR municipais são concebidas para controlar inúmeras substâncias, tais como matéria orgânica, nutrientes, agentes patogênicos, entre outras. Embora estes interferentes possam ser eficientemente eliminados, a remoção de micropoluentes é, muitas vezes, insuficiente nestas ETAR convencionais (LUO et al., 2014a) e, por isso, tais compostos são vistos cada vez mais como uma ameaça para os ecossistemas

Quadro 2.1 – Comparativo dos principais mecanismos de remoção de micropoluentes

Etapa do ETAR	Mecanismo de remoção de micropoluentes
Tratamento primário	Micropoluentes são removidos principalmente por sorção em lodos primários.
Tratamento secundário	Micropoluentes são submetidos a uma série de processos, incluindo a dispersão, diluição, partição, biodegradação e transformação abiótica. A biodegradação ou biotransformação e a adsorção são os dois principais mecanismos de remoção, enquanto a volatilização ocorre em menor grau.

Fonte: Adaptado de LUO et al., 2014a.

aquáticos e para a segurança dos recursos de água potável (BÖHLER et al., 2012).

### Processos avançados de tratamento

Para reduzir a liberação de micropoluentes orgânicos no meio aquático, tratamentos avançados de efluentes são necessários pois, muitas substâncias, como produtos farmacêuticos e pesticidas, não são completamente removidos em estações convencionais de tratamento de águas residuárias (MARGOT et al., 2013).

Processos avançados de tratamento, tais como adsorção em carvão ativado, processos de oxidação avançada (POAs) e processos à base de membranas, podem alcançar uma maior remoção de micropoluentes. No entanto, independentemente da técnica empregada, a remoção de micropoluentes depende das propriedades físico-químicas dos micropoluentes e das condições de tratamento (LUO et al., 2014a; BARBOSA et al., 2016).

Os POAs e a ozonização são tecnologias com potencial redox eficientes que demonstram alguma superioridade sobre os tratamentos convencionais, como as altas taxas de degradação e não-seletividade. Além disso, estes processos têm efeitos de desinfecção, que são essenciais para aplicações de reutilização da água que envolvem contato humano direto (LUO et al., 2014a).

De acordo com Jiang, Zhou e Sharma (2013), nos POAs, o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), gerado *in situ*, tem um elevado potencial de redox (2,8 V) e atua como um oxidante para destruir compostos recalcitrantes. Os principais métodos para gerar radicais hidroxila incluem a combinação de técnicas como  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , reagente de Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , sistema foto-Fenton ( $\text{Fe}^{+2,+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) (LUO et al., 2014a; JIANG, ZHOU, SHARMA, 2013) e fotocatalise ( $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ) (JIANG, ZHOU, SHARMA, 2013).

Uma vez que os processos de oxidação normalmente não resultam na completa mineralização dos micropoluentes, a maior preocupação desta aplicação é a formação de subprodutos de oxidação (ou produtos de transformação) de micropoluentes, os quais podem ser tóxicos. Para reduzir esses subprodutos formados a pós-filtração (filtro de areia ou filtração em carvão ativado) pode ser utilizada

(LUO et al., 2014a).

A retenção de micropoluentes, em processos que empregam membranas pode ser conseguida por dimensão de exclusão, adsorção na membrana e por carga de repulsão. Estes mecanismos de remoção são, em grande parte, dependentes de inúmeros fatores, tais como o tipo de processo de membrana, características da membrana, condições de funcionamento, características específicas dos micropoluentes e entupimento da membrana (LUO et al., 2014a).

A contrapartida do uso desta tecnologia é o fato de estar normalmente associada com um elevado custo de operação, além de outros inconvenientes, tais como a geração de resíduos concentrados e o entupimento das membranas (LUO et al., 2014b; BARBOSA et al., 2016).

Os principais processos de tratamento avançado são baseados na utilização de membranas são a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose reversa (OR). Apesar da MF e da UF serem processos comprovadamente eficientes para eliminação de turbidez, os micropoluentes, geralmente, são mal removidos durante estes dois processos, em virtude dos poros da membrana serem muito maiores do que o tamanho das moléculas dos micropoluentes. No entanto, micropoluentes podem ser removidos por meio de adsorção nos polímeros da membrana, bem como pela interação com a matéria orgânica natural (MON) das águas residuárias. Considerando que a eficiência de remoção de micropoluentes por meio dos processos de MF ou UF por si só é baixa, a combinação de MF ou UF com outros processos (por exemplo, NF ou OR) é essencial para uma melhor eliminação de diferentes micropoluentes (LUO et al., 2014a).

## **2.2.2 Processo de adsorção com carvão ativado**

De acordo com Platz (2015), o carvão ativado é utilizado há muito tempo pelo homem. Há relatos de uso deste material para diversos fins desde 5.750 anos atrás. Deste período em diante o carvão ativado já foi utilizado por exemplo, na medicina, em tratamento de água e de gases, entre outras atividades.

O carvão ativado é um material de cor escura, grande volume de poros e grande área superficial em função da quantidade e do tamanho desses poros. A produção do carvão ativado pode ser por via térmica ou química, precedida por pirólise de materiais altamente carbonáceos, ou seja, matérias-primas com 40 a 50% de carbono (por exemplo: carvão vegetal, madeira, turfa, caroços de frutos como azeitona, café, cereja, entre outras). Os principais tipos de carvão ativado são: carvão ativado em pó (CAP) e carvão ativado granular (CAG) (PLATZ, 2015).

O carvão ativado, de acordo com Mancuso (2003), foi utilizado no tratamento avançado de esgotos para remoção de materiais orgânicos solúveis que não são eliminados em tratamentos anteriores, visto que essas substâncias orgânicas, ditas refratárias, são passíveis de serem adsorvidas na superfície dos poros das partículas de carvão, até que sua capacidade de adsorção seja exaurida.

O processo de adsorção com carvão ativado é comumente empregado para o controle de sabor e odor na água potável (LUO et al., 2014a) e para remoção

de compostos orgânicos, tóxicos e/ou de difícil degradação de efluentes (MENZEL, 1997).

Çeçen e Aktas (2011) relataram que o carvão ativado tem sido amplamente utilizado em processos de adsorção, em águas superficiais, subterrâneas e em efluentes.

### **Uso do carvão ativado em pó**

Luo et al. (2014a) apontam que o CAP tem sido considerado como um adsorvente eficaz para o tratamento de compostos orgânicos persistentes ou não-biodegradáveis. Uma vantagem do emprego do CAP é poder fornecer carbono continuamente ao sistema ou utilizá-lo de forma sazonal, ocasionalmente, quando o risco de substâncias orgânicas vestigiais está presente em nível elevado.

O uso de carvão ativado em pó em estações de tratamento de águas residuárias municipais também pode ser considerado uma tecnologia promissora para complementar as operações de remoção de nutrientes, além de alcançar uma redução significativa da ecotoxicidade dos micropoluentes em corpos receptores (BÖHLER et al., 2012).

Para Kovalova et al. (2013), Snyder et al. (2007), Böhler et al. (2012) e Luo et al. (2014a), o desempenho do CAP na remoção de micropoluentes depende de fatores como:

1. propriedades do carvão ativado (área superficial específica, estrutura porosa interna em relação ao tamanho e textura do poro, química de superfície e teor de matéria mineral, na dosagem aplicada ( $> 10$  mg/L), do tempo de contato (em torno de 30 minutos);
2. propriedades físico-químicas do micropoluente (por exemplo:  $K_{ow}$ ,  $pK_a$ , tamanho molecular, presença de grupos funcionais específicos, entre outras);
3. características do efluente (por exemplo: concentração de micropoluente; pH, temperatura, entre outras);
4. características do sistema de tratamento (por exemplo: configuração adotada; condições ambientais e parâmetros operacionais).

### **Estudos aplicados da utilização do CAP**

A utilização de carvão em pó, considerada por Mancuso (2003) como uma tecnologia de reuso de água, pode ser adotada em sistemas onde sua aplicação não foi pensada na fase de projeto, pois com pequenas adequações é possível sua implantação, por exemplo, em sistemas de tratamentos biológicos por lodos ativados, objetivando minimizar a interferência de substâncias tóxicas nesse processo.

Mancuso (2003) aponta ainda que quando se utiliza carvão ativado em pó, ele é adicionado diretamente à água que é submetida à agitação e à filtração, não sendo necessários grandes investimentos. Por outro lado, quando grandes quantidades de matéria orgânica precisam ser removidas, como no tratamento de efluentes dos esgotos pré-tratados, o uso de carvão ativado em pó não é econômico,

dadas as grandes quantidades necessárias.

Embora ainda não exista legislação em vigor no Brasil que limite a presença de micropoluentes na água de abastecimento público, Peres (2011) recomenda que a adição de CAP ao tratamento de água seja realizada pelo princípio da precaução.

Nos Quadros 2.2 e 2.3, são apresentados alguns estudos aplicados em contexto nacional e internacional respectivamente a respeito da utilização do CAP para remoção de micropoluentes.

A partir da análise dos Quadros 2.1 e 2.2 é possível constatar que o Brasil ainda possui estudos rudimentares a respeito do emprego do carvão ativado em pó para a remoção de micropoluentes, diferentemente da Alemanha que, por exemplo, além de concentrar um grande número de pesquisas, também emprega métodos mais específicos e de maior abrangência e relevância no que se refere à adsorção com CAP em sistemas de tratamento de águas residuárias.

### **2.2.3 Configurações dos sistemas de tratamento com CAP**

Snyder et al. (2007) apontaram que as vantagens do uso do CAP nos sistemas de tratamento de efluentes são: a flexibilidade operacional que permite a dosagem do carvão ativado conforme as necessidades operacionais da planta; e, a adição constante de produtos virgens ou não totalmente carregados durante o tratamento.

De acordo com Zwickenpflug et al. (2010), Ferreira (2011) e Luo et al. (2014a), as duas principais opções de uso do CAP na remoção de micropoluentes em ETE's são: 1) adição de CAP no sistema de lodos ativados como tratamento secundário com a finalidade de realizar a adsorção simultaneamente ao tratamento aeróbico; 2) adsorção a jusante do tratamento biológico com possibilidade de reaproveitamento do CAP na biologia ou não. Esta segunda opção tem a finalidade de realizar o pós-tratamento biológico ou o tratamento avançado do efluente.

A separação do CAP carregado do efluente é necessária nas duas opções, podendo normalmente ocorrer por processos de sedimentação e/ou filtração. Outro ponto a ser destacado em ambas as configurações é o uso de agentes coagulantes e floculantes, os quais, apesar de não contribuírem para a remoção dos micropoluentes, possibilitam uma melhor separação do CAP (ZWICKENPFLUG et al., 2010).

A primeira opção mencionada é conhecida por processo PACT (*Powdered Activated Carbon Treatment*) o qual é essencialmente uma modificação do processo de lodos ativados pela adição de CAP. A aplicação simultânea de adsorção e biodegradação no mesmo reator de crescimento em suspensão é uma alternativa eficaz para a remoção de compostos biodegradáveis e não biodegradáveis (ÇEÇEN e AKTAS, 2011). Nesta configuração, o CAP virgem é dosado diretamente no tratamento biológico, sendo evitados custos elevados com instalações, apenas os necessários para a implantação de sistemas de armazenamento e de dosagem do CAP (FERREIRA, 2011).

Quadro 2.2 - Exemplos de estudos aplicados em contexto nacional a respeito da utilização do CAP para remoção de micropoluentes

Autor	Local da pesquisa	MP avaliados	Método	Resultado do uso do CAP
Peres (2011)	Rio Atibaia Campinas (SP)	Estrogênio natural 17 $\beta$ -estradiol, estrogênio sintético 17 $\alpha$ -etililestradiol e do xenoestrogênio 4-nonilfenol	Ensaio de jar-test	Ensaio com água bruta: dosagem de 10 mg/L apresentou eficiência de remoção superior a 77%
Limá (2013)	Fontes localizadas na cidade de Ouro Preto (MG)	Bezafibrato, diclofenaco, sulfametoxazol, trimetoprima, etinilestradiol, bisfenol-A e nonilfenol; e de hormônios naturais (estradiol, estrona e estriol)	Adsorção em CAP no pré-tratamento	Dose de 10 mg/L no tempo de contato de 120 min.: remoção de 34% a 99,9%
Santos (2011)	Laboratórios da Escola de Engenharia da Univ. Federal de Minas Gerais	Ethinilestradiol	Adsorção em CAP juntamente com o tratamento convencional	Remoção não eficaz do MP
Silva (2012)	Laboratório	Antibióticos Amoxicilina, Ampicilina, Cefalexina e Ciprofloxacina	Ensaio de adsorção em CAP obtido da casca de coco da baía	Eficiência de remoção superior a 90%
Maia (2012)	(UNESP)	Compostos orgânicos recalcitantes (lixiviado de aterro)	Adição de CAP no sistema com lodo	Concentração de carvão de 5 g/L, resultando na eficiência de 74% de remoção de COT, 65% de DQO, 77% da absorbância a 254 nm e 79% do nitrogênio amoniacal
Marsolla (2015)	Rio de Janeiro Aterro Metropolitanano de Gramacho e Aterro de Gerició)	Herbicida 2,4 diclorofenoxiacético	Ensaio de adsorção	CAP de pinus apresentou melhor capacidade de adsorção em comparação com os resultados dos carvões produzidos a partir da casca de coco e de palha de café.

Quadro 2.3 - Exemplos de estudos aplicados em contexto internacional a respeito da utilização do CAP para remoção de micropoluentes

Autor	Local da pesquisa	MP avaliados	Método	Resultado do uso do CAP
Margot et al. (2013)	ETAR municipal de Lausanne Suíça	70 substâncias	Oxidação por ozônio seguido de filtração em areia; Adsorção em PAC seguido por ultrafiltração ou filtro de areia.	Remoção de 80% em comparação com o efluente bruto, com uma dose média de ozônio de 5,7 mg/L O <sub>3</sub> ou uma dose de CAP entre 10 e 20 mg/L
Mailler et al. (2015)	ETAR central de Colombes França.	113 MP: sendo 54 fármacos e hormônios	ETE configurada (nitrificação seguida de desnitrificação)	Dose de 10 mg/L de CAP permitiu uma remoção de 72-80%
Ferreira (2011)	ETE Büsnau em Stuttgart Alemanha	15 MP: sendo fármacos, produtos para cuidado pessoal, retardadores de chama e plastificantes organofosforados	Ensaio de adsorção	Dosagens consideradas economicamente viáveis (5 a 20 mg/L) de CAP para tempo de 30-40 min, refletiram remoções significativas dos MP analisados
Zietzschmann, Mitchell, Jekel (2015)	ETAR Ruhleben em Berlim Alemanha	12 micropoluentes relevantes	Efluente pré-tratado por ultrafiltração seguido por ozonização.	Combinações de ozonização e de adsorção em CAP são benéficas para reduzir a competição da matéria orgânica do efluente pela adsorção.
Altmann et al. (2014)	ETAR Berlim Alemanha	7 micropoluentes orgânicos relevantes	Ensaio de adsorção com PAC.	Ozonização e adsorção em CAP são adequadas como etapas de tratamentos avançados para remoção de MP com altas concentrações de COD. 30 min insuficientes para o atingimento do equilíbrio de adsorção.
Kovalova et al. (2013)	ETAR de Aachen Soers Alemanha	5-fluoruracila (5-FU) e citarabina (CYTR)	Ensaio de adsorção em CAP e de ozonização em escala laboratorial	Doses suficientes de carvão para remover mais de 90% de adsorbatos apolares são também capazes de remover aproximadamente 50% de adsorbatos polares.

A contrapartida deste tipo de configuração, apresentada na Figura 2.2, é que os micropoluentes podem competir com a matéria orgânica pelos sítios adsortivos do carvão, pois esta, apesar de não se tratar do composto-alvo, está presente em maior concentração no reator biológico do que no efluente tratado biologicamente. Por este motivo pode ser necessária maior dosagem de carvão ativado em pó para compensar esta competição (ZWICKENPFLUG et al., 2010).

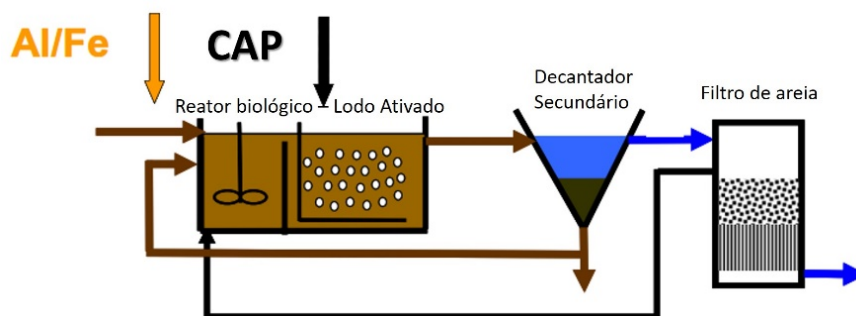


Figura 2.2 - Configuração de ETE com uso de CAP diretamente no tratamento biológico convencional

Fonte: Adaptado de ZWICKENPFLUG et al., 2010.

Na segunda opção, na qual o CAP é adicionado à jusante do tratamento biológico, a dosagem do CAP virgem é realizada em um reator de adsorção separado, o qual possibilita um tempo de contato de 15 a 30 minutos entre o carvão ativado e o efluente para que ocorra o equilíbrio de adsorção (ZWICKENPFLUG et al., 2010). A Figura 2.3 apresenta esta configuração.

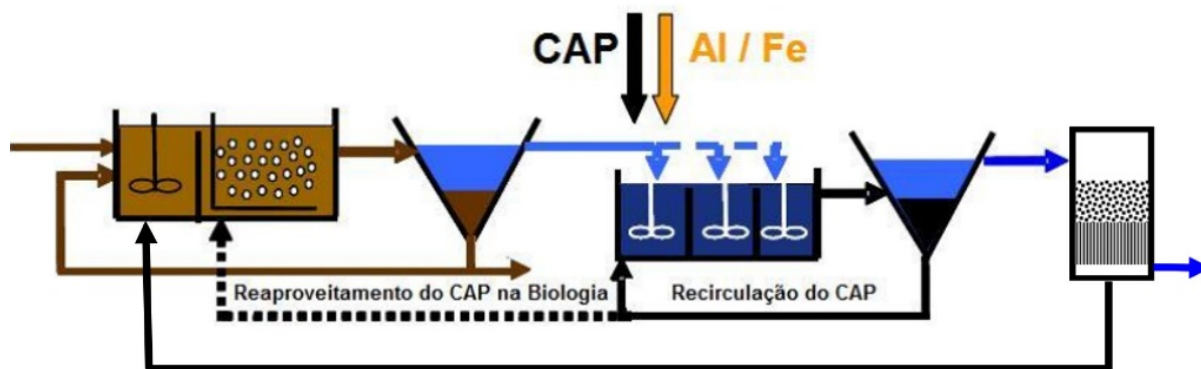


Figura 2.3 - Configuração de ETE com uso de CAP a jusante do tratamento biológico com possibilidade de reaproveitamento de CAP na biologia

Fonte: Adaptado de ZWICKENPFLUG et al., 2010.

Esta configuração que também é conhecida como processo AFSF (*adsorption, flocculation, sedimentation and filtration*), foi desenvolvida pelo Instituto de Engenharia Sanitária, Qualidade da Água e Gestão de Resíduos Sólidos da Universidade de Stuttgart, em conjunto com a ETAR Albstadt-Ebingen em meados de 1990, com a finalidade principal de remover corante de águas residuárias da indústria têxtil e, mais tarde adaptado para remover micropoluentes (MENZEL, 1997).

No processo AFSF, há mistura de PAC no efluente para a ocorrência da adsorção, em seguida é adicionado o coagulante (cloreto férrico ou de alumínio) sob mistura rápida. Subsequentemente, agentes de floculação, como polímeros orgânicos, são adicionados a fim de criar grandes, macroflocos sedimentáveis. Estes, por sua vez, são separados por um tanque de sedimentação usando uma baixa taxa de fluxo específico. Finalmente, os microflocos remanescentes do efluente são separados por filtros rápidos de areia (PLATZ et al., 2014).

A vantagem da aplicação do CAP a jusante do tratamento biológico consiste no fato de que a concentração de matéria orgânica presente no efluente biologicamente tratado é relativamente baixa. Assim, existe uma menor competição pelos sítios adsorptivos do carvão com a matéria orgânica, resultando em melhor adsorção dos micropoluentes nos poros do carvão ativado (ZWICKENPFLUG et al., 2010).

As principais desvantagens deste método são o grande espaço requerido para instalação, o custo de investimento elevado, bem como os custos operacionais associados (OTTO et al., 2016), por exemplo àqueles relacionados à adição de agentes coagulantes e floculantes, que são caros além de ter impacto ambiental (PLATZ et al., 2014). Para Crespilho, Santana e Rezende (2004), tratamentos com agentes floculantes, como polímeros, podem causar impactos ambientais devido à toxicidade de algumas moléculas usadas, podendo desequilibrar o meio em relação aos organismos aquáticos do corpo receptor. No caso do uso de agentes coagulantes, o impacto ambiental ocorre em função da alteração na concentração de ânions e, conseqüentemente, na mudança de condutividade do efluente (CRESPILHO, SANTANA e REZENDE, 2004).

## **2.2.4 Técnicas de separação do carvão ativado em pó**

De acordo com Vu et al. (2014), o método que utiliza carvão ativado em pó para adsorver micropoluentes tornou-se uma solução promissora devido ao seu baixo custo, baixo consumo de energia e não formação de produtos intermediários, no entanto a desvantagem desta tecnologia é a dificuldade de separação do CAP carregado das águas residuárias no pós-tratamento.

Devido ao pequeno tamanho das partículas de CAP, a separação para posterior reaproveitamento do material é difícil, e o CAP residual na água poderia resultar na poluição secundária (GONG et al., 2016). Zwickenspflug et al. (2010) também relataram a preocupação com a possibilidade do CAP carregado causar dessorção dos micropoluentes durante a digestão anaeróbia em etapas posteriores em condições específicas como em temperaturas elevadas e variações de pH.

Alguns métodos de separação, tais como sedimentação, filtração, flotação por ar e separação por hidrociclone têm baixa eficiência ou alto custo de construção. O tamanho das partículas finas de CAP e a baixa densidade são razões pelas quais esses métodos não conseguem separar cerca de 25% de CAP utilizado, que tem um tamanho de partícula inferior a 10  $\mu\text{m}$  (VU et al., 2014).

A Alemanha concentra relevantes estudos acerca deste tema. O Quadro 2.4 apresenta um resumo dos principais métodos de separação de CAP investigados e

suas respectivas eficiências.

Quadro 2.4 – Principais métodos de separação de CAP e suas respectivas eficiências

Pesquisadores	Método de separação de CAP	Eficiência de separação de CAP
	Sedimentação e separadores lamelares	Inferior a 50%
Platz et al. (2011)	Sedimentação e separadores lamelares com adição de agentes coagulantes	70%
	Flotação por ar	40%
	Filtração por micropeneira	70%
	Filtração por manta filtrante	90%
Platz et al. (2014)	Separação por hidrociclone	55% a 85%
Otto et al. (2016)	Separação por hidrociclones múltiplos	61,6% (CAP padrão)
	Separação por hidrociclones múltiplos seguida de manta filtrante	79,6% (CAP grosso)
Vu et al. (2014)	Eletrocoagulação-eletroflotação (EC-EF)	92% a 96%

Com base nos estudos apresentados no Quadro 2.4, verifica-se que a técnica de separação por hidrociclones múltiplos seguida de manta filtrante demonstrou ser bastante promissora em função do potencial de separação de CAP e também pelos custos de investimento que são baixos, por dispensar o uso de aditivos químicos, possibilitar uma fácil recuperação do CAP carregado para fins de reutilização, além de não necessitar de grande espaço para sua instalação (OTTO et al., 2016), apesar de apresentar custos de operação mais elevados sob a forma de energia elétrica para as bombas (PLATZ et al., 2014).

Da mesma forma, o processo combinado de eletrocoagulação e eletroflotação merece destaque, pois pode separar com eficiência o CAP carregado de pequeno tamanho (VU et al., 2014; VOGEL et al., 2014).

## 2.2.5 Reaproveitamento do CAP

De acordo com Zietschmann et al. (2015), o reaproveitamento de CAP em etapas de tratamento de efluente subsequentes pode aumentar a remoção geral de micropoluentes orgânicos, visto que, conhecendo o primeiro estágio da relação entre a concentração de micropolvente no efluente e o carregamento no CAP utilizado, a adsorção nos estágios subsequentes pode ser estimada. Dessa forma, a modelagem dos estágios subsequentes pode ser feita usando os dados do primeiro estágio. A razão é que a adsorção repetida nos vários estágios de reutilização de CAP resulta em concentrações de equilíbrio semelhantes às de adsorção de estágio único.

O principal motivo para a reutilização de CAP nos vários estágios de uma estação de tratamento de efluentes consiste em aumentar o carregamento do CAP (ZWICKENPFLUG et al., 2010), pois assim é possível melhorar a relação custo-benefício desta tecnologia em virtude do aumento da eficiência da técnica e da redução dos custos com o carvão ativado em pó virgem e com a quantidade de lodo a ser destinada posteriormente ao tratamento (LUO et al., 2014a).

## 2.3 Considerações Finais

Tecnologias para eliminar e/ou remover micropoluentes estão se tornando conhecidas e sendo utilizadas principalmente nos países desenvolvidos, como é o caso da Alemanha. Entretanto, no Brasil, algumas dessas técnicas ainda não são utilizadas em larga escala, em virtude dos altos custos envolvidos e da falta de interesse público e de uma regulamentação específica relacionada ao tema, o que permite o contínuo descarte e o aumento da concentração desses contaminantes no ambiente.

A adsorção com carvão ativado em pó, apesar de ser uma técnica bastante promissora, apresenta limitações relacionadas à configuração do sistema de tratamento adotada para o uso do CAP e também relativas ao processo de separação do CAP carregado antes do lançamento do efluente tratado no corpo hídrico. Assim, existe uma necessidade de encontrar processos mais econômicos focados em plantas que ocupem menores espaços e em tecnologias que sejam capazes de separar o CAP eficientemente depois de ter sido carregado com micropoluentes.

## 2.4 Agradecimentos

Ao Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) que permitiu a participação no Curso de Extensão Internacional na Alemanha em 2015.

## 2.5 Referências Bibliográficas

ALTMANN, J.; RUHL, A.S.; ZIETZSCHMANN, F.; JEKEL, M. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. **Water Research**, v. 55, p. 185–193. 2014

BARBOSA, M. O.; MOREIRA, N. F.F.; RIBEIRO, A. R.; PEREIRA, M. F.R.; SILVA, A. M.T. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. **Water Research**, v. 94, p. 257–279. 2016.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666. 2007.

BÖHLER, M.; ZWICKENPFLUG, B.; HOLLENDER, J.; TERNES, T.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.. Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. **Water Science and Technology**, v. 6, n. 10), p. 2115–2121. 2012.

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. **Water and Wastewater Treatment: Historical Perspective of Activated Carbon Adsorption and its Integration with Biological Processes**. WILEY-VCH, 2011.

CHO, E.; KHIM, J.; CHUNG, S.; SEO, D.; SON, Y. Occurrence of micropollutants in four major rivers in Korea. **Science of the Total Environment**, v.491–492, p. 138–147. 2014.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 387-392. 2004.

FÉLIX-CAÑEDO, T. E.; DURÁN-ÁLVAREZ, J. C.; JIMÉNEZ-CISNEROS, B. The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. **Science of the Total Environment**, v.454–455, p.109–118. 2013.

FERREIRA, J. C. R. **Remoção de Micropoluentes Emergentes em Efluentes Sanitários através de Carvão Ativado Curitiba**, 2011. 160 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) - Universidade Federal do Paraná.

GONG, Z.; LI, S.; MAA, J.; ZHANG, X. Self-flocculated powdered activated carbon with different oxidation methods and their influence on adsorption behavior. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 222–232. 2016.

JIANG, J.; ZHOU, Z.; SHARMA, V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micropollutants in waste water — A review from global views. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 292-300. 2013.

K'OREJEA, K.O.; VERGEYNSTA, L.; OMBAKAA, D.; WISPELAEREA, P.; OKOTHC, M.; VAN LANGENHOVEA H.; DEMEESTEREA, K. Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya. **Chemosphere**, v.149, p. 238-244. 2016.

KOVALOVA, L.; KNAPPE, D.R.U.; LEHNBERG, K., KAZNER, K.; HOLLENDER, J. Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbono. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 6, p. 3607-3615. 2013.

LAPWORTH, D.J.; BARAN, N.; STUART, M.E.; WARD, R.S. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 287-303. 2012.

LIMA, D.R.S. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas naturais por clarificação associada à adsorção em carvão ativado em pó**. Minas Gerais, 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAIB, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641. 2014a.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H.H.; NGHIEM, L.D.; HAI, F.I.; KANG, J.; XIA, S.; ZHANG, Z.; PRICE, W. E. Removal and fate of micropollutants in a sponge-based moving bed bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 159, p. 311-319. 2014b.

MAIA, L. S. **Uso de carvão ativado em pó no tratamento biológico de lixiviados de aterros de resíduos**. Rio de Janeiro, 2012. 177 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MAILLER, R.; GASPERI, J.; COQUET, Y.; DESHAYES, S.; ZEDEK, S.; CREN OLIVÉ, C.; CARTISER, N.; EUDES, V.; BRESSY, A.; CAUPOS, E.; MOILLERON, R.; CHEBBO, G.; ROCHER, V. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 72, p. 315-330. 2015.

MANCUSO, P. C. S. **Tecnologia de reuso da água**. In: MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. Reuso de Água. Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública, Núcleo de Informações em Saúde Ambiental. Barueri. SP: Manole, 2003.

MARGOT, J.; KIENLE, C.; MAGNET, A.; WEIL, M.; ROSSI, L.; ALENCASTRO, L.F.; ABEGLEN, C.; THONNEY, D.; CHÈVRE, N.; SCHÄRER, M.; BARRY, D.A.. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon? **Science of the Total Environment**, v. 461-462, p. 480-498. 2013.

MARSOLLA, L.D. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades**. Espírito Santo, 2015. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo.

MENZEL, U. B. **Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination organischer Reststoffe aus Kläranlagenabläufen**. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Band 143, Kommissionsverlag R. Oldenbourg GmbH, München, ISBN: 3-486-26389-7. 1997.

OTTO, N.; PLATZ, S.; FINK, T.; WUTSCHERK, M.; MENZEL, U.. Removal of micropollutants with coarse-ground activated carbon for enhanced separation with hydrocyclone classifiers. **Water Science and Technology**, v. 73 p. 2739-2746. 2016.

PERES, M. R. **Remoção dos interferentes endócrinos 17-etinilestradiol, 17 $\beta$ -estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público**. Campinas. 2011. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas.

PLATZ, S.; MENZEL, U.; STEINMETZ, H.; WETT, M. Abtrennung von Pulveraktivkohle - Gegenüberstellung geeigneter Verfahren, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 208. **Oldenburg Industrieverlag GmbH**, München, 81-111. 2011.

PLATZ, S.; PAPPENHEIM, M.; GARTEN CUEZVA, S.; WESCHKE, J.; MENZEL, U. Separation of suspended powdered activated carbon by small - diameter hydrocyclones. **IWA Specialist Conference on Advances in Particle Science and Separation: from mm to nm scale and beyond**, Sapporo, Japão, 347-353, 15-18.06.2014.

PLATZ, S. **Charakterisierung, Abtrennung und Nachweis von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung.** (Characterization, separation and detection of powdered activated carbon in the field of wastewater treatment). Dissertation. University of Stuttgart, Germany. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 228.DIV Deutscher Industrieverlag GmbH, Munich. 2015.

QI, W.; MÜLLER, B.; PERNET-COUDRIER, B.; SINGER, H.; LIU, H.; QU, J.; BERG, M. Organic micropollutants in the Yangtze River: Seasonal occurrence and annual loads. **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 789–799. 2014.

SÁNCHEZ-AVILA, J.; VICENTE, J.; ECHAVARRI-ERASUN, B.; PORTE, C.; TAULER, R.; LA-CORTE, S. Sources, fluxes and risk of organic micropollutants to the Cantabrian Sea (Spain). **Marine Pollution Bulletin**, v. 72, p. 119–132. 2013.

SANTOS, E. P. C. C. **Remoção de etinilestradiol no tratamento de água para consumo humano: estudo em escala piloto.** Belo Horizonte, 2011. 150 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais.

SILVA, N.C. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado.** São Paulo, 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, p. 156–181. 2007.

SOUZA, N. C. de. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais.** Fortaleza, 2011. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará.

SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Reviews in Environmental Science and Bio / Technology**, v. 7, p. 125–138. 2008.

STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 1–21. 2012.

VOGEL, A.; PLATZ, S.; VU, T. P.; KERN, F.; MENZEL, U.; GADOW, R. Thermal behaviour of powdered activated carbon and sewage substances after the separation by a combined electrocoagulation and electroflotation process. **GEFTA-Symposium Berlin 2014 "Thermal Calorimetry in Industry and Research"**. 2014.

VU, T.P.; VOGEL, A.; KERN, F.; PLATZ, S.; MENZEL, U.; GADOW, R.. Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 196–203. 2014.

ZIETZSCHMANN, F.; MITCHELL, R.-L.; JEKEL, M.. Impacts of ozonation on the competition between organic micro-pollutants and effluent organic matter in powdered activated carbon adsorption. **Water Research**, v. 84, p. 153-160. 2015

ZIETZSCHMANN, F.; ALTMANN, J.; HANNEMANN, C.; JEKEL M. Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micropollutants from treated wastewater. **Water Research**, v. 83, p. 52-60. 2015.

ZWICKENPFLUG, B.; BÖHLER, M.; STERKELE, B.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; TRABER, J.; GUJER, W.; BEHL, M.; DORUSCH, F.; HOLLENDER, J.; TERNES, T.; FINK, G. Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser: Abschlussbericht. **Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwassereinigung und Gewässerschutz**, Dübendorf, 2010.

## Capítulo 3

# Formação de Trihalometanos Durante a Cloração de Efluentes de Diferentes Pontos de uma Estação de Tratamento de Esgoto

Rosângela M. Handa  
Daniela Neuffer  
Marielle Feilstrecker

### **Rosângela Mitiyo Handa**

---

Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial  
Consultora ambiental  
rosangela\_handa@yahoo.com.br

### **Daniela Neuffer**

---

Doutora em Técnicas de Proteção Ambiental  
Professora no PPGMAUI e Pesquisadora no ISWA, Universität Stuttgart  
daniela.neuffer@iswa.uni-stuttgart.de

### **Marielle Feilstrecker**

---

Mestre em Engenharia Ambiental  
Professora no PPGMAUI e Professora no SENAI-PR  
marielle.feilstrecker@pr.senai.br

### 3.1 Introdução

A atividade humana tem prejudicado a qualidade das bacias hidrográficas e, com isso, o uso dessas bacias pode causar prejuízos à saúde da população em função da presença de organismos transmissores de doenças. Essa situação tende a se agravar, pois com a tendência cada vez maior ao uso múltiplo da bacia hidrográfica, mais complexos são os impactos ambientais observados (SILVA, AURELIANO e LUCENA, 2012).

Segundo WHO e UNICEF (2015), embora reconhecido mundialmente que dispor de água potável segura e serviços de saneamento básicos são essenciais para a saúde humana, mais de um terço da população global vive sem instalações sanitárias básicas. Com a ausência ou inadequado gerenciamento de esgoto urbano, industrial ou oriundo da agricultura, a água consumida por centenas de milhões de pessoas está contaminada ou poluída por produtos químicos; com isso, estima-se que cerca de 842.000 pessoas morrem de diarreia por ano.

Em estudo realizado por Oliveira e Von Sperling (2005), no período de janeiro 1995 a agosto de 2003, foram avaliadas cento e sessenta e seis estações de tratamento de efluente em operação no Brasil com diferentes tecnologias de tratamento: Fossa séptica + Filtro anaeróbio, Lagoa facultativa, Lagoa anaeróbia + Lagoa facultativa, Lodo ativado, UASB (reator anaeróbio leito fluidizado e manta de lodo) e UASB + pós-tratamento. Os dados obtidos indicaram que os processos Lodo Ativado e UASB + pós-tratamento apresentaram as melhores eficiências no que se refere à remoção de matéria orgânica: concentração de demanda bioquímica de oxigênio no efluente inferior a 45 mg/L com redução de 88% em relação ao afluente dos processos.

No que se refere à remoção de organismos patogênicos, os seguintes processos: Lagoa Facultativa, Lagoa anaeróbia + Lagoa facultativa e Lodo Ativado apresentaram uma eficiência superior a 99,5%. No entanto, apesar da elevada taxa de remoção, todos os efluentes apresentavam concentração de coliformes fecais superior a  $10^5$  NMP/100 mL.

Jordão e Pessoa (2011) afirmam também que, mesmo quando se emprega processos secundários de tratamento, o efluente se mantém com elevada densidade de organismos patogênicos, pois a redução é na proporção de apenas uma a duas ordens logarítmicas e, com isso, a desinfecção do esgoto antes do lançamento no corpo receptor torna-se um processo necessário.

A cloração como processo de desinfecção é amplamente utilizada para esgoto por causa de seu amplo espectro germicida, baixo custo e elevado potencial oxidativo, além de ser uma prática muito bem estabelecida (ZHANG et al., 2011). O hipoclorito de sódio, fornecido como solução aquosa com no máximo 15% em peso de  $\text{Cl}_2$  e com custo proporcionalmente mais elevado que o cloro gasoso é empregado na desinfecção principalmente, porque é mais fácil e seguro de manusear em comparação com o cloro (EPA, 2011).

Embora a desinfecção seja um processo importante para a inativação dos microrganismos patogênicos em águas potáveis e esgotos, desinfetantes químicos

são oxidantes poderosos e oxidam a matéria orgânica presente formando subprodutos. Em 1974 foram identificados clorofórmio e outros trihalometanos formados durante a cloração de água potável (RICHARDSON, 2005). Vários subprodutos da cloração foram encontrados, sendo que as duas principais classes são os trihalometanos e ácidos haloacéticos (USEPA, 2006). Em 1976, estudo publicado pelo Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos indicou claramente que o clorofórmio induz a carcinoma hepatocelular em camundongos, assim como tumor renal epitelial em ratos machos (USNCI, 1976). Outros trihalometanos além do clorofórmio, assim como outros subprodutos da desinfecção como ácido dicloroacético, demonstraram ser carcinogênicos em bioensaios com roedores (BOORMAN et al., 1999).

Considerando a importância da desinfecção em efluente de estação de tratamento de esgoto para a minimização das doenças de veiculação hídrica e o potencial risco dessa prática quando se emprega produtos clorados, este texto avaliou a influência da concentração de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal sobre a dosagem de cloro, a ação da dosagem de cloro sobre a concentração de *E. coli* e a formação de trihalometanos durante a desinfecção de efluentes de diferentes características.

O estudo foi realizado considerando-se o lançamento do efluente em corpo de água doce de Classe 1 que permite no máximo de 200 NMP de coliformes termotolerantes em 100 mL, conforme determina a Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005).

## 3.2 Reações da cloração e formação de trihalometanos

Segundo USEPA (1986) no processo de cloração o cloro molecular  $\text{Cl}_2$  reage com água para formar ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ), íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e próton ( $\text{H}^+$ ), sendo que a extensão da reação diminui com a redução do pH. Em condições de pH acima de 8, a ionização do ácido hipocloroso forma o íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ), o que ocorre muito pouco em pH abaixo de seis.

O hipoclorito de sódio e o hipoclorito de cálcio também formam ácido hipocloroso pela hidrólise, que tendem a aumentar o pH do meio (STENSTROM e TRAN, 1984). O conjunto de ácido hipocloroso e íon hipoclorito são comumente denominados de "cloro residual livre" (CHERNICHARO et al., 2001).

Morris (1950) e Chernicharo et al. (2001) informam que, após atender a demanda inicial com as substâncias oxidáveis presentes, o ácido hipocloroso inicia as reações com a amônia presente para formação das chamadas cloraminas. As reações de formação das cloraminas são concorrentes, dependentes do pH do meio e da relação entre as concentrações de cloro e de nitrogênio, expressa em  $\text{Cl}_2:\text{N}$ . Segundo USEPA (1986) quando ocorrem incrementos da dosagem de cloro em águas residuais contendo amônia, tipicamente ocorre o aumento do residual total de cloro até um determinado valor, o qual depende da relação  $\text{Cl}_2:\text{N}$ , depois o residual de cloro reduz até um valor muito baixo e, na sequência, aumenta linearmente conforme o aumento da dose aplicada. Com a continuidade da intro-

dução do cloro, ocorre a destruição quase completa das cloraminas e a dosagem em que isso ocorre é denominada breakpoint ou ponto de quebra (CHERNICHARO et al., 2001). A partir desse ponto, quando se mantém a dosagem de cloro ocorre aumento proporcional de cloro livre (METCALF e EDDY, 2016). A relação em peso requerida para atingir-se o breakpoint, assumindo que  $N_2$  seja o principal produto final, é de 7,6:1 ou em base molar 1,5:1 (BROOKS, 1999).

As cloraminas são denominadas de “residual de cloro combinado” e a soma das concentrações do cloro livre e do cloro combinado é denominada de “cloro residual total” (CHERCHINARO et al., 2001).

Ainda que algumas cloraminas tenham poder desinfetante, essa ação é muito inferior a qualquer um dos produtos que compõem o cloro livre, HOCl e  $OCl^-$  (GONÇALVES, 2003).

Outra reação que ocorre com ácido hipocloroso acontece na presença de material orgânico de ocorrência natural (MON), principalmente ácido húmicos e fúlvicos, que resulta na formação dos chamados subprodutos da cloração, dentre os quais os trihalometanos (THMs). Caso o ânion brometo esteja presente durante a desinfecção, é oxidado para ácido hipobromoso (HBrO) e também forma trihalometanos (BORGES e GUIMARÃES, 2000).

Os trihalometanos (THM) referem-se aos compostos de fórmula geral  $CHX_3$  onde o X pode ser cloro, bromo, possivelmente iodo, ou combinações dos mesmos. Os quatro tipos mais comuns de trihalometanos ocorrem usualmente em conjunto e, com isso, é prática na maioria dos países considerarem THM como um grupo (trihalometano total) e adotar diretrizes e normas sobre essa base (WHO, 2004). As principais espécies de trihalometanos são clorofórmio ( $CHCl_3$ ), bromodiclorometano ( $CHCl_2Br$ ), dibromoclorometano ( $CHClBr_2$ ) e bromofórmio ( $CHBr_3$ ) (MEYER, 1994).

Embora o mecanismo da formação dos THMs ainda não se encontre totalmente esclarecido, segundo Jackmann e Hughes (2010) os estudos realizados indicam que o mecanismo envolve reações de HOCl ou HOBr com parte de grandes moléculas contendo espécies de 1,2 - dihidroxibenzeno (grupo catecol), onde R representa um átomo de hidrogênio ou uma cadeia orgânica (Figura 3.1).

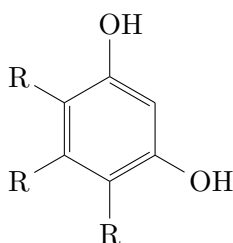
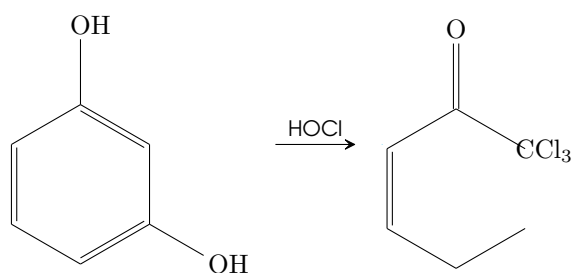


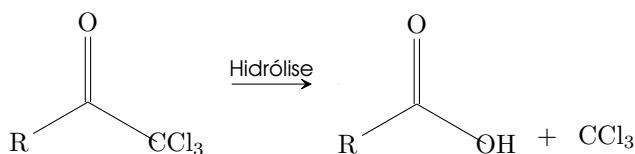
Figura 3.1 – Grupo Catecol

Fonte: Adaptado de JACKMAN e HUGHES (2010)

Um mecanismo geral para a formação do clorofórmio está representado pelas Reações 3.1 e 3.2, que envolve a clivagem do grupo  $-CH_2$  formando um grupo funcional trihaloacetil, que após hidrólise forma os THMs (JACKMAN e HUGHES, 2010).



Reação 1



Reação 2

Na presença de ânion brometo ( $\text{Br}^-$ ), o ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) pode oxidá-los para formar o ácido hipobromoso ( $\text{HOBr}$ ) que reage de forma similar ao ácido hipocloroso.

Como as reações dos diferentes constituintes da matéria orgânica reagem de maneira diferente à presença do cloro, a quantidade consumida de cloro e a formação de THMs são influenciadas pelas características da matéria orgânica presente na água (XUE et al., 2009). Segundo Nikolaou et al. (2004) quanto maior a dosagem de cloro e a concentração de matéria orgânica presente maior será a tendência para a formação de THMs. Além destes fatores, temperatura, pH, tempo de contato também afetam a formação dos THMs (JACKMAN e HUGHES, 2010).

Schuck (2004) realizou estudos com variações de dosagem de hipoclorito de sódio em quatro tipos de efluentes e aguardando por 1 hora, 24 horas e 168 horas de tempo reacional para a quantificação dos THMs formados observou que a concentração de THM aumentou após 24 horas de contato e que o clorofórmio foi a espécie mais abundante.

Hua e Yeats (2010) efetuaram experimentos com águas naturais, com diferentes dosagens de cloro, realizando variação de pH e tempo de contato e verificaram que a concentração de THM aumentou de um fator de 2,8 a 1,6 quando o pH aumentou de 5 para 7, assim como o aumento da dosagem de cloro exerceu influenciou diretamente na concentração de THM.

Na Europa, a Diretiva Europeia 98/83 CE de novembro de 1998 referente à qualidade de água destinada ao consumo humano estabelece que, a partir de 2008, o limite da concentração de THM deve ser de  $100 \mu\text{g/L}$ . Nos Estados Unidos a regulamentação sobre THM existe desde 1979, e seu limite máximo foi reduzido de 100 para  $80 \mu\text{g/L}$  em 1998 (USEPA, 2012).

No Brasil, a Portaria 2.914 de dezembro de 2011 emitida pelo Ministério da Saúde dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano, assim como estabelece o padrão de potabilidade. No que se refere à concentração de trihalometanos, a Portaria 2.914/2011 define para

água potável o valor de 0,1 mg/L como VMP, valor máximo permitido, para trihalometanos total (BRASIL, 2011a). As condições e padrões de lançamento de efluentes são tratados pela Resolução CONAMA 430 de maio de 2011, que estabelece a condição de 0,1 mg/L como valor máximo permitido para concentração de clorofórmio para o efluente a ser lançado diretamente no corpo receptor, não sendo definidos limites para as demais espécies de THM (BRASIL, 2011b).

### 3.3 Metodologia

Para os testes de desinfecção com hipoclorito de sódio foram coletadas amostras da Estação de Tratamento de Esgoto para Educação e Pesquisa (LFKW), lotada no *campus* da Universidade Stuttgart da Alemanha, e que atende a área residencial do entorno e quase todo o campus universitário. A estação tratamento recebe, em média, 2000 m<sup>3</sup>/dia de esgoto e, por se tratar de uma planta com fins didáticos e de pesquisa, combina vários tipos de processos entre os quais lodo ativado, valo de oxidação, disco rotativo e micropeneira. O lodo gerado nos clarificadores primário e secundário é concentrado e tratado em digestores anaeróbios e o biogás gerado é utilizado na própria unidade.

A fim de avaliar amostras de esgoto com diferentes características, foram tomadas amostras em cinco pontos da estação (Figura 3.2) efluente do clarificador primário (ponto 1 de amostragem), efluente do sistema de discos rotativos (ponto 2 de amostragem), efluente do clarificador secundário (ponto 3 de amostragem), efluente final após micropeneira (ponto 4 de amostragem) e sobrenadante do adensador de lodo primário (Figura 3.3) (ponto 5 de amostragem).

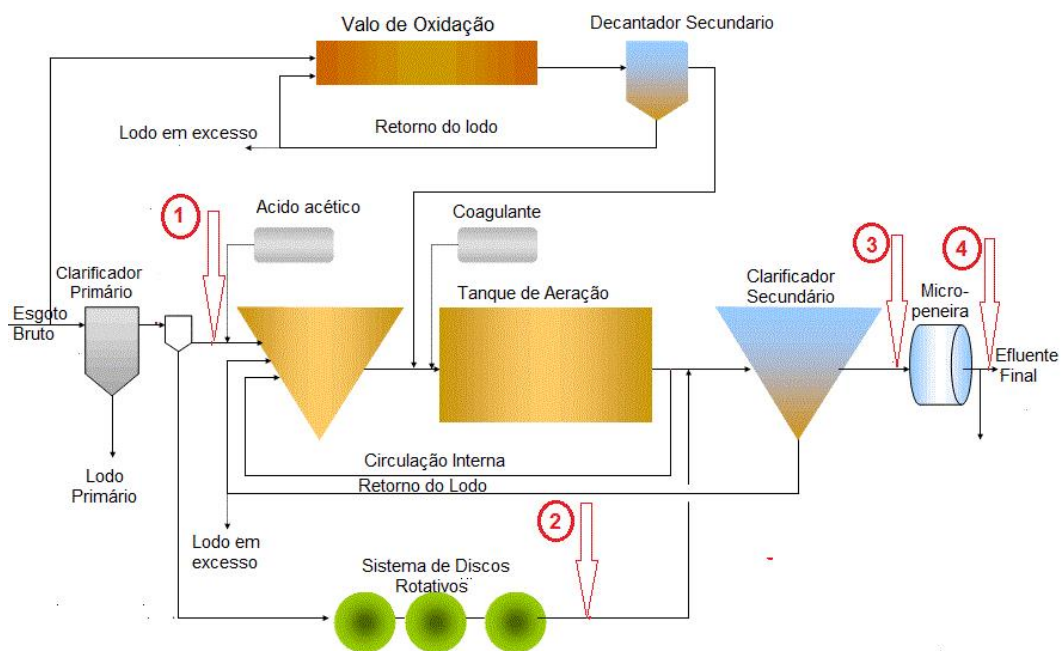


Figura 3.2 - Fluxograma da estação de tratamento de esgoto da Universidade de Stuttgart com indicação dos pontos 1, 2, 3 e 4 de amostragem

Fonte: Adaptado de ISWA (2016)

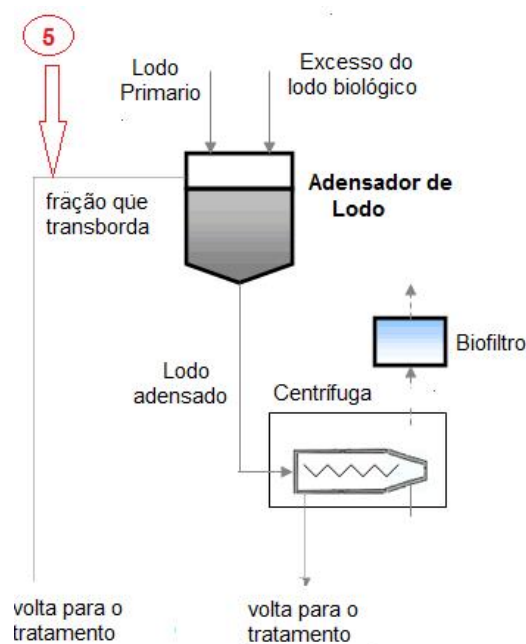


Figura 3.3 - Fluxograma do adensador de lodo da estação de tratamento de esgoto da Universidade de Stuttgart com indicação do ponto 5 de amostragem  
 Fonte: Adaptado de ISWA (2016)

O estudo foi realizado em duas etapas: a primeira para encontrar a dosagem de hipoclorito de sódio que possibilitasse residual de cloro livre em torno de 0,5 mg/L, durante pelo menos 30 minutos. Para isso, três litros de cada tipo de amostra foram transferidos para um béquer de quatro litros e mantidos em agitação utilizando um agitador de pás. Após a adição da dosagem definida de cloro, monitorou-se o residual de cloro livre e pH, empregando equipamento da marca KROHNE, modelo OPTISYS CL 1100, composto de conversor multiparâmetro modelo MAC100, sensor de cloro modelo OPTISENS CL 1100 e sensor de pH modelo OPTISENS PH 8500. O conversor de sinal mede continuamente o potencial entre o eletrodo de medição e de referência do sensor de cloro livre e imediatamente reajusta o potencial assim que começa a mudar: a corrente necessária para manter constante o potencial está diretamente relacionada com a concentração de cloro livre no meio. A compensação de temperatura integrada e controle de fluxo mantém a integridade dos sinais de cloro em todas as condições ambientais e de processo (KROHNE, 2012). O ajuste do sistema de medição de cloro livre foi realizado diariamente, antes do início dos testes, empregando-se os resultados da medição do teor de cloro livre com o fotômetro (marca: Merck) como referência.

As dosagens de cloro testadas em cada amostra até obter-se residual de cloro livre durante pelo menos 30 minutos encontram-se na Tabela 3.1.

Na segunda etapa do estudo repetiu-se a dosagem que possibilitou residual de cloro livre entre 0,3 e 0,5 mg Cl<sub>2</sub>/L em uma nova alíquota de cada amostra, acrescentando a caracterização analítica antes e depois da cloração: os parâmetros pH, demanda química de oxigênio, carbono orgânico total, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato foram determinados antes e após a cloração; trihalometanos foram determinados após 30 minutos da aplicação do hipoclorito de sódio e após 24

Tabela 3.1 – Dosagens de cloro testadas

Pontos de Amostragem	Dosagens de cloro testadas (mg Cl <sub>2</sub> /L)				
	40	50	60	80	95 <sup>1</sup>
Ponto 1 - Efluente Clarificador Primário	40	50	60	80	95 <sup>1</sup>
Ponto 2 - Efluente Disco Rotativo	8	10	12	14 <sup>1</sup>	-
Ponto 3 - Efluente Clarificador Secundário	5	8	14	23 <sup>1</sup>	-
Ponto 4- Efluente Final após Micropeneira	4	6	8	14 <sup>1</sup>	-
Ponto 5 - Sobrenadante Adensador Lodo	50	60	70 <sup>1</sup>	-	-

<sup>1</sup>indica a dosagem que possibilitou residual de cloro livre entre 0,3 e 0,5 mg Cl<sub>2</sub>/L

horas de contato e *E. coli* foi determinada após cloração.

### 3.4 Resultados e Discussão

#### 3.4.1 Caracterização das amostras antes da cloração

A Tabela 3.2 apresenta os resultados da caracterização de cada amostra antes da cloração.

Tabela 3.2 – Caracterização de uma amostra de cada ponto antes da cloração.

Parâmetro	Efluente				SB <sup>5</sup>
	CP <sup>1</sup>	DR <sup>2</sup>	CS <sup>3</sup>	MP <sup>4</sup>	
pH	8,30	6,60	7,12	7,21	7,16
Demanda Química de Oxigênio (mg O <sub>2</sub> /L)	466	54	23	23	683
Carbono Orgânico Total (mg/L)	132,00	12,90	8,68	9,35	235,00
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	38,20	0,32	6,00	7,20	28,00
Nitrito (mg/L)	0,16	<0,16	0,19	0,31	<0,16
Nitrato (mg/L)	<1,00	26,90	9,25	9,58	<1,00

<sup>1</sup>Efluente do Clarificador Primário <sup>2</sup>Efluente do Disco Rotativo <sup>3</sup>Efluente do Clarificador Secundário  
<sup>4</sup>Efluente Final após Micropeneira <sup>5</sup>Sobrenadante do Adensador Lodo

Considerando os dados das amostras antes da cloração e comparando-os com os dados do estudo de Oliveira e Von Sperling (2005) verificou-se que o efluente do clarificador primário tem características compatíveis com efluente de lagoas facultativas (dados médios de DQO 525 mg/L e nitrogênio total 38 mg/L), assim como com efluentes do sistema lagoa anaeróbia + lagoa facultativa (dados médios de DQO 309 mg/L e nitrogênio total 45 mg/L).

O sobrenadante de adensador de lodo apresentou DQO compatível com efluente de sistemas fossa séptica + filtro anaeróbio estudado por Oliveira e Von Sperling (2005), cuja média de DQO foi de 730 mg/L.

Os efluentes do clarificador secundário, do disco rotativo e da micropeneira apresentaram DQO e nitrogênio inferiores ao efluente do lodo ativado, que apresentou média de 92 mg/L de DQO e 22 mg/L de NTK (*Nitrogênio Total Kjeldhal*).

### 3.4.2 Influência da concentração de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal sobre a dosagem de cloro

A Tabela 3.3 apresenta concentrações de matéria orgânica (DQO e COT) e de nitrogênio amoniacal para cada tipo de amostra antes da cloração, e as respectivas dosagens de cloro necessárias para assegurar cloro residual livre entre 0,3 a 0,5 mg/L.

Tabela 3.3 – Influência da matéria orgânica e nitrogênio amoniacal para a dosagem de cloro

Parâmetro	Efluente				SB <sup>5</sup>
	CP <sup>1</sup>	DR <sup>2</sup>	CS <sup>3</sup>	MP <sup>4</sup>	
Demanda Química de Oxigênio <sup>6</sup> (mg O <sub>2</sub> /L)	466	54	23	23	683
Carbono Orgânico Total <sup>6</sup> (mg/L)	132,00	12,90	8,68	9,35	235,00
Nitrogênio Amoniacal <sup>6</sup> (mg/L)	38,20	0,32	6,00	7,20	28,00
Dosagem de Cloro <sup>7</sup> (mg/L)	95	14	23	14	70

<sup>1</sup>Efluente do Clarificador Primário <sup>2</sup>Efluente do Disco Rotativo <sup>3</sup>Efluente do Clarificador Secundário

<sup>4</sup>Efluente Final após Micropeneira <sup>5</sup>Sobrenadante do Adensador Lodo <sup>6</sup>Antes da Cloração

<sup>7</sup>Para Manutenção de Cloro Residual entre 0,3 a 0,5 mg/L

Segundo Chowdhury e Champagne (2008), no estudo de cloração que efetuaram com água de abastecimento de quatro sistemas de tratamento de água, a demanda de cloro aumenta com o aumento do teor de matéria orgânica natural, a qual é medida com ensaios de carbono orgânico total ou carbono orgânico dissolvido. Tais dados são compatíveis com a elevada dosagem de cloro requerida pelas amostras de efluente do clarificador primário e do sobrenadante do adensador de lodo, que apresentaram as maiores concentrações de DQO e COT. Com relação a presença de amônia nos variados tipos de efluentes estudados, verificou-se que a dosagem empregada de hipoclorito de sódio promoveu relação Cl<sub>2</sub>: N–NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na faixa de 2 a 5:1 nos efluentes do clarificador primário, clarificador secundário, efluente final e no sobrenadante do adensador do lodo. Apenas no efluente do disco rotativo a dosagem empregada possibilitou atingir-se relação superior a 10:1 de Cl<sub>2</sub>:N–NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, relação mínima necessária para atingir o breakpoint e obter cloro livre, conforme apresentou o estudo realizado por Pressley, Bishop e Cassel (1972).

### 3.4.3 Impacto da dosagem de hipoclorito de sódio para a concentração de *Escherichia coli*.

A Tabela 3.4 apresenta os resultados da determinação de *E. coli* em cada tipo de amostra após a cloração com hipoclorito de sódio.

Considerando que o lançamento de efluente não deve promover alterações dos parâmetros de qualidade definidos para a região afetada com o lançamento (FLORENCIO, BASTOS e AISSE, 2006) e que o parâmetro microbiológico para corpo de água doce de Classe 1 é de no máximo 200 NMP de coliformes termotolerantes em 100 mL de amostra (BRASIL, 2005), verificou-se que, para todos os tipos de efluentes estudados, a dosagem que possibilitou um teor residual de cloro livre em

Tabela 3.4 – *Escherichia coli* após cloração

Parâmetro	Efluente				SB <sup>5</sup>
	CP <sup>1</sup>	DR <sup>2</sup>	CS <sup>3</sup>	MP <sup>4</sup>	
Dosagem de Cloro <sup>6</sup> (mg/L)	95	14	23	14	70
Residual Cloro Livre após 30 min (mg/L)	0,29	0,41	0,40	0,50	0,52
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	<100	<100	<100	<100	<100

<sup>1</sup>Efluente do Clarificador Primário <sup>2</sup>Efluente do Disco Rotativo <sup>3</sup>Efluente do Clarificador Secundário <sup>4</sup>Efluente Final após Micropeneira <sup>5</sup>Sobrenadante do Adensador Lodo  
<sup>6</sup>Para Manutenção de Cloro Residual entre 0,3 a 0,5 mg/L

torno de 0,3 a 0,5 mg/L após 30 minutos de contato foi suficiente para atender a condição microbiológica para lançamento em rio de Classe 1.

### 3.4.4 Impacto da dosagem de hipoclorito com relação à formação de THM

A Tabela 3.5 apresenta os resultados dos ensaios de THM realizado logo após a conclusão dos testes e após 24 horas, assim como concentrações de DQO, COT e nitrogênio amoniacal antes da cloração.

Tabela 3.5 - Formação de THM e parâmetros relevantes para sua formação

Parâmetro	Efluente				SB <sup>5</sup>
	CP <sup>1</sup>	DR <sup>2</sup>	CS <sup>3</sup>	MP <sup>4</sup>	
<b>Trihalometanos após 30 minutos (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>					
Clorofórmio	173,0	46,0	40,0	3,4	72,0
Bromofórmio	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>
Bromodiclorometano	22,0	4,7	3,6	<3,0	8,4
Dibromoclorometano	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>
<b>TTHM (total THM)</b>	<b>195,0</b>	<b>50,7</b>	<b>43,6</b>	<b>3,4</b>	<b>80,4</b>
<b>Trihalometanos após 24 horas (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>					
Clorofórmio	7	53,0	50,8	4,0	106,0
Bromofórmio	7	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>
Bromodiclorometano	7	5,3	4,2	<3,0	8,5
Dibromoclorometano	7	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>	<LQ <sup>9</sup>
<b>TTHM (total THM)</b>	7	<b>58,3</b>	<b>55,0</b>	<b>4,0</b>	<b>114,5</b>
pH após 30 minutos de Cloração	8,83	7,95	7,76	7,76	7,35
Dosagem de Cloro <sup>8</sup> (mg Cl <sub>2</sub> /L)	95	14	23	14	70
Demanda Química de Oxigênio <sup>6</sup> (mg O <sub>2</sub> /L)	466	54	23	23	683
Carbono Orgânico Total <sup>6</sup> (mg/L)	132,0	12,9	8,7	9,3	235,0
Nitrogênio Amoniacal <sup>6</sup> (mg/L)	38,20	0,32	6,00	7,20	28,00

<sup>1</sup>Efluente do Clarificador Primário <sup>2</sup>Efluente do Disco Rotativo <sup>3</sup>Efluente do Clarificador Secundário <sup>4</sup>Efluente Final após Micropeneira <sup>5</sup>Sobrenadante do Adensador Lodo <sup>6</sup>Antes da cloração <sup>7</sup>Não executado <sup>8</sup>Para manutenção de cloro residual entre 0,3 a 0,5 mg/L <sup>9</sup>Limite de Quantificação para o método empregado para determinação dos THMs, no caso, 5 mg/L

O clorofórmio foi identificado em todos os estudos como a espécie mais abundante entre os compostos THM, o que é compatível com os dados apresentados por Schuck (2004).

A concentração de THM aumentou após 24 horas de contato, conforme relatado nos experimentos de Schuck (2004) e de Hua e Yeats (2010).

Nos estudos realizados com efluentes da estação da Universidade de Stuttgart, o efluente do clarificador primário apresentou pH superior em relação as demais amostras e também apresentou maior concentração de THM. As demais amostras apresentaram pH semelhante e variações nas concentrações de THM. Quanto à dosagem, o aumento proporcionou elevação da concentração de THM, porém não se observou a relação direta citada por Hua e Yeats (2010).

Sun et al. (2009) relataram que existe tendência a decaimento de THM com aumento da concentração de amônia, devido a formação de cloraminas menos reativa do que cloro livre, o que se pode observar nos efluentes do disco rotativo, clarificador primário e efluente final após micropeneira, mas que não se refletiu para o efluente do clarificador primário e do sobrenadante do adensador do lodo. Nesses dois casos possivelmente o fator que impactou na formação de THM foi a elevada concentração de matéria orgânica, conforme relatado por Sirivedhin e Gray (2005) que registraram que o potencial de formação de subprodutos da cloração é duas a três vezes maior em águas com significativo impacto antropogênico, que é avaliado primariamente pelo conteúdo de carbono orgânico dissolvido. No caso do experimento com efluentes da estação da Universidade de Stuttgart, observou-se elevados valores para DQO e COT no efluente do clarificador primário e sobrenadante do adensador do lodo, indicando a alta concentração de matéria orgânica dissolvida.

A Figura 3.5 apresenta as concentrações de DQO e de amônia antes da cloração em cada ponto de amostragem, assim como a concentração de THM formado após a cloração. Observa-se que a curva de THM formado segue a tendência do teor de DQO antes da cloração, sendo inversa em relação à concentração de nitrogênio amoniacal.

Observou-se que a formação de THM ultrapassou o limite de  $100 \mu\text{g/L}$  definido para águas potáveis apenas nas amostras do clarificador primário e do sobrenadante do adensador do lodo, ou seja, nas amostras que apresentaram elevados valores de DQO e COT. Nas demais amostras, o parâmetro de lançamento para clorofórmio de  $1 \text{ mg/L}$  foi atendido.

### **3.5 Considerações finais**

O processo de cloração empregado nos experimentos, com hipoclorito de sódio dosado de modo a possibilitar residual de cloro próximo de  $0,5 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$  e com tempo de contato de 30 minutos mostrou-se suficiente para que todos os tipos de efluentes testados atendessem ao parâmetro de qualidade microbiológica para águas superficiais de Classe 1. Portanto, com relação a esse requisito o efluente

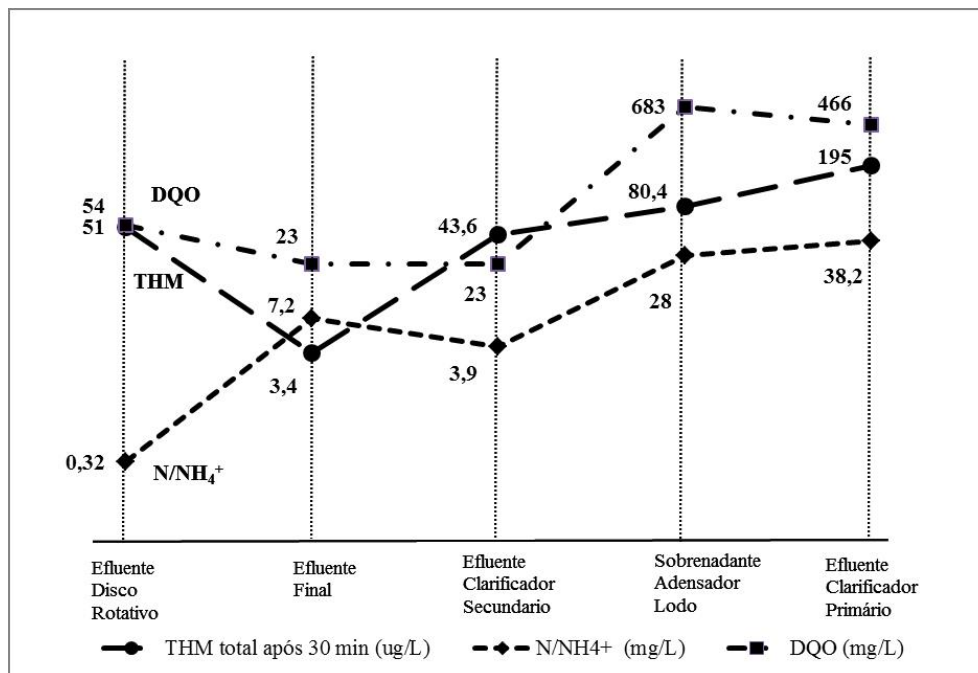


Figura 3.5 - Concentrações de DQO e de amônia antes da cloração e de THM formado

clorado poderia ser descartado diretamente em corpo receptor cujo uso preponderante fosse o abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado.

Os experimentos mostraram que o aumento da concentração de matéria orgânica requer um aumento de dosagens do agente desinfetante. Outro fator que se verificou importante para a dosagem do hipoclorito foi a concentração de amônia, já que amostras de efluente do clarificador primário, do clarificador secundário e do sobrenadante do adensador de lodo, que apresentaram altos teores de amônia, exigiram aumento da dosagem do desinfetante para obtenção de residual de cloro.

Em todos os experimentos foi verificada a formação de THM com uma relação direta com altas concentrações de DQO e COT presentes na amostra. Portanto, a cloração em sistemas que produzem efluentes com teores ainda elevados de matéria orgânica merece cuidado especial.

Cuidado adicional deve ser considerado quanto à formação de THM, visto que os estudos mostraram que sua concentração aumentou com o tempo de contato e, portanto, a medição encontrada em amostra coletada na saída da estação poderia ter seu valor incrementado durante o trajeto até descarte do efluente.

Em função dos resultados obtidos nos experimentos, considera-se importante que a cloração em processos de tratamento que mantém amônia no efluente, ou que produzem efluentes com elevados teores de matéria orgânica, sejam cuidadosamente operados e monitorados, visto o grande consumo do agente desinfetante, a reduzida atuação da cloração para redução do teor de matéria orgânica e a formação de subprodutos tóxicos nessas condições. Entre os tipos de amostras estudadas, o efluente final após micropeneira e o efluente do disco rota-

tivo apresentaram-se como mais adequados para o processo de desinfecção com cloro, pois requerem menor demanda do agente desinfetante e provocam menor formação de THM.

### 3.6 Agradecimentos

Ao Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) que fomentou o intercâmbio na Universidade de Stuttgart, Alemanha em 2011.

### 3.7 Referências bibliográficas

BOORMAN, G. A.; DELLARCO, V.; DUNNICK, J. K.; CHAPIN, R. E.; HUNTER, S.; HAUCHMAN, F.; GARDNER, H., COX, M.; SILLS, R. C. Drinking water disinfection byproducts: review and approach to toxicity evaluation. **Environ Health Perspect.** v.107 Suppl 1.1, p.207-217, fev.1999.

BORGES, J. T.; GUIMARÃES, J. R. **A cloração e o residual de cloro na água – uma abordagem polêmica.** Seminário Nacional de Microbiologia Aplicada ao Saneamento, Vitória, junho, 2000.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357 de 17 março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes para o seu enquadramento, bem com estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, **Diário Oficial da União**, 17 de março 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, **Diário Oficial da União**, Brasília DF, 12 de dezembro de 2011a.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA número 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes , complementa e altera a Resolução no 357 de 17 março de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente-CONAMA . Brasília, **Diário Oficial da União**, 13 de maio de 2011b.

BROOKS, M. A. **Breakpoint Chlorination as an Alternate Means of Ammonia-Nitrogen Removal at a Water Reclamation Plant.** Dissertação Mestrado em Environmental Sciences and Engineering da Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Falls Church, Virginia. p.17, 1999.

CHERNICHARO, C. A. L. Pós-Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. In: CHERNICHARO, C.A.L; DANIEL,L.A.; SENS,M.; CORAUCCI FILHO,B.. **Capítulo 7 Pós tratamento de efluente anaeróbios por sistema de desinfecção.** PROSAB. 544p., 2001.

CHOWDHURY, S.; CHAMPAGNE, P. An investigation on parameters for modeling THMs formation. **Global NEST Journal**, v.10, n° 1. p80-91. 2008.

EPA-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Water Treatment Manual: Disinfection**. Wexford, Ireland. 187p. 2011.

FLORENCIO, L.; BASTOS, R. K. X.; AISSE, M. M. **Tratamento e utilização de esgoto sanitário**. PROSAB. 427p. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

GONÇALVES, R. C. **Desinfecção de efluentes sanitários**. PROSAB. 435p. Rio de Janeiro: ABES, 2003.

HUA, G.; YEATS, S. Control of Trihalomethanes in Wastewater Treatment. **Florida Water Resources Journal**. Abril, p.6-12, 2010.

ISWA-**INSTITUT FUR SIEDLUNGSWASSERBAU, WASSERGUTE-UND ABFALWIRTSCHAFT**. Disponível em: < <https://goo.gl/reU59z> > Acesso em: 11/01/2016

JACKMAN, T. A.; HUGHES, C. L. Formation of Trihalomethanes in Soil and Groundwater by the Release of Sodium Hypochlorite. **Groundwater Monitoring e Remediation**. v.30, Issue 1, p.74-78, 2010.

JORDÃO, E. P., PESSOA, C.A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6ª ed. 932p.932p. Rio de Janeiro: ABES, 2011.

KROHNE. Handbook OPTISENS CL 1100. **Catalógo: Free chlorine/chlorine dioxide/ozone sensor**. KROHNE Messtechnik GmbH. 2012.

MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de Trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Caderno Saúde Pública**. Rio de Janeiro, v.10, n.1, p.99-110, 1994.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5ª Ed. 2008p. Porto Alegre: Editora McGraw-Hill. 2016.

MORRIS, J. C. The formation of chloramine and dichloramine in water chlorination. **117th Meeting, Am. Chem. Soc.**, Detroit, Mich. Abril p.16-20, 1950.

NIKOLAOU, A. D.; GOLFINOPOULOS, S. K.; LEKKAS, T. D.; ARHONDITSIS, G. B Factors Affecting the formation of organic by-products during water chlorination: A bench-scale study. **Water, Air and Soil Pollution**, 159 p. 357-371. 2004.

OLIVEIRA, S. M. A C.; VON SPERLING, M. Avaliação de 166 ETEs em operação no País, compreendendo diversas tecnologias. Parte 1- Análise de desempenho. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**. v.10, n° 4, p..347-357. 2005.

PRESSLEY, T. A.; BISHOP, D. F., ROAN, S. G. Ammonia-Nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination. **Environmental Science and Technology**, v. 6, n° 7, July 1972.

RICHARDSON, S. D. New disinfection by-products issues: emerging DPDs and alternative route of exposure. **Global NEST Journal**, v.7, n° 1, p. 43-60. Grécia, 2005.

SCHUCK, C. A. **Ocorrência de trihalometanos e ácidos haloacéticos na desinfecção de efluentes tratados biologicamente.** 98p. Dissertação (Mestrado Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

SILVA, G. L.; AURELIANO, J. T.; LUCENA, S. V.O. Proposição de um índice de qualidade de água bruta para abastecimento público. **REGA - Revista de Gestão de Água da América Latina.** v.9, nº 1. p.17-24, 2012.

SIRIVEDHIN, T.; GRAY, K. A. Comparison of the disinfection by-product formation potentials between a wastewater effluent and surface waters. **Water Research.** Volume 39. Issue 6. p.1025-1036. março, 2005.

STENSTROM, M. K; TRAN, H. G. **A Theoretical and Experimental Investigation Dynamics Breakpoint Chlorination in Dispersed Flow Reactors.** 217p. Universidade of California. 1984.

SUN, Y. X.; WU. Q. Y.; HU, H. Y; TIAN, J. Effect of ammonia on the formation of THMs and HAAs in secondary effluent chlorination. **Chemosphere.** China. v. 76. Issue 5. p.631-637. Julho, 2009.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH, EDUCATION, AND WELFARE Public Health Service National Institutes of Health. **Report on the Carcinogenesis Bioassay of Chloroform.** National Cancer Institute. Bethesda. março, 1976.

USEPA-UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTIONS AGENCY. Design Manual: Municipal **Wastewater Disinfection.** EPA/625/1-86/021. 264p. Washington, DC, 1986.

USEPA-UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTIONS AGENCY. National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule: Final Rule. **Federal Register,** v. 71(2), p.387-493. 2006.

USEPA-UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTIONS AGENCY . **2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories.** EPA 822-S-12-001 , 20p. Washington, DC, 2012.

WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Trihalomethanes in Drinking-water.** Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/64. 49p. 2004.

WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION e UNICEF. **Progress on sanitation and drinking water – 2015:update and MDG assessment.** 90 p. UNICEF e WHO, junho 2015.

XUE, S.; WANG, K.; ZHAO, Q. L.; WEI, L. L. Chlorine reactivity and transformation of effluent dissolved organic fractions during chlorination. **Desalination.** v.249 249. Issue 1. p.63-71. Novembro,2009.

ZHANG, H.; LIU, H.; ZHAO, X.; QUA, J.; FAN, M. Formation of disinfection by-products in the chlorination of ammonia-containing effluents: significance of Cl<sub>2</sub>/N ratios and the DOM fractions. **Journal of Hazardous Materials.** v. 190, Issues 1-3, p.645-651, June

2011.

# Capítulo 4

## Tratamento do Percolado de Aterro Industrial por Evaporação e *Stripping* Visando à Redução da Carga Poluidora

Flávia F. Krügel  
Mônica B. Kolicheski  
Haroldo A. Ponte

### **Flávia Friedrich Krügel**

---

Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial  
Laboratorista de Reologia - Funtef-PR UTFPR  
flaviakrugel@utfpr.edu.br

### **Mônica Beatriz Kolicheski**

---

Doutora em Engenharia  
Professora no PPGMAUI e Professora na UFPR  
monica.beatriz@ufpr.br

### **Haroldo de Araújo Ponte**

---

Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais  
Professor no PPGMAUI e Professor na UFPR  
hponte@ufpr.br

## 4.1 Introdução

A geração de resíduos está diretamente ligada ao consumo crescente de produtos industrializados e ao aumento do poder de consumo da população. A tecnologia de disposição final em aterros sanitários e industriais são os destinos mais comuns dos resíduos gerados pela população, comércio e indústrias.

A seleção para a destinação em aterros industriais é realizada pela classificação de resíduos, podendo ser Classe I – perigoso ou Classe II – não perigoso. Aterros Classe I são mais restritivos quanto à impermeabilização do que aterros Classe II, isto devido à presença de substâncias tóxicas e do caráter poluente que caracterizam estes tipos de resíduos.

A disposição de resíduos em aterros apresenta como produto de degradação o percolado, também conhecido como chorume. Ocorre também a geração de gases, constituídos principalmente do gás metano. Os resíduos deste processo, quando não controlados e tratados adequadamente, causam a poluição e a contaminação do solo, de águas superficiais e subterrâneas e também contaminações atmosféricas. Em virtude do potencial poluidor do percolado, a implementação de sistemas de coleta e tratamento para este efluente é essencial.

Para atendimento à legislação brasileira, o percolado deve ser tratado antes do descarte no meio ambiente, devendo atender os limites estabelecidos pela legislação, que visam à minimização do impacto ambiental. O percolado gerado nos aterros tem como característica altas concentrações de poluentes de difícil biodegradabilidade e tratamento, tais como: DQO,  $\text{DBO}_5$  e nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3$ ). Estes são parâmetros de referência para a escolha do tipo de tratamento adequado para o percolado. Devido a essas características, a estação de tratamento de efluentes (ETE) de um aterro deve ser dimensionada adequadamente para prever o aumento de volume de percolados com base na capacidade de recebimento de resíduos para aterramento, a fim de tratar eficientemente o efluente gerado pelo aterro.

Para o adequado tratamento do percolado é necessário o uso de diferentes tecnologias de tratamento de efluentes de forma que estas atuem concomitantemente e garantam a eficiência necessária para o lançamento do efluente tratado dentro dos limites exigidos pela legislação ambiental.

Conforme estudos realizados por Bacelar (2010) com o uso da evaporação foram obtidas amostras de percolado evaporado com 70% do volume inicial para condução das análises físico-químicas e encontrados valores que apontaram uma redução significativa de DQO,  $\text{DBO}_5$  e cloretos, porém com uma alta concentração de nitrogênio amoniacal.

Os gases gerados no aterro podem ser utilizados como fonte combustível na aplicação da evaporação do percolado, o qual requer o aquecimento do sistema, assim o gás pode ser aproveitado e de certa forma tratado, uma vez que é comum o lançamento para o meio ambiente, sem o prévio tratamento (BAHÉ, 2008).

Neste estudo avaliou-se a concentração do percolado utilizando a evapora-

ção. A fração evaporada do percolado foi submetida à operação de *stripping* para reduzir a concentração de (N–NH<sub>3</sub>). A concentração do percolado também produz um concentrado (lodo) cuja viabilidade de destinação para coprocessamento também foi avaliada.

## 4.2 Revisão de Literatura

Os resíduos sólidos oriundos das atividades domésticas e industriais constituem um dos principais problemas ambientais, econômicos e sociais em todo o mundo. Os aterros sanitários e industriais são muito utilizados e comuns, sendo atrativos do ponto de vista econômico e aceitáveis ambientalmente, quando se trata da eliminação dos resíduos sólidos. Apesar dos esforços na busca contínua pela redução de resíduos, a aplicação da reciclagem e da implementação de tecnologias de transformações e reaproveitamento dos resíduos, bem como o seu confinamento em aterros, é presença inevitável nos sistemas de gestão integrada de resíduos (CHUNG et al., 2015).

### 4.2.1 Etapas da degradação dos resíduos

Nos aterros ocorre a degradação desses resíduos. Durante a degradação biológica (etapas aeróbias e anaeróbias), os resíduos orgânicos são metabolizados produzindo o percolado e gases, sendo metano o principal componente destes. Os microrganismos responsáveis pela degradação são compostos pelas bactérias hidrolíticas e fermentativas, acidogênicas, acetogênicas e archeas metanogênicas, além de bactérias redutoras de sulfato e protozoários. Os produtos da degradação têm um impacto duradouro no meio ambiente devido à produção contínua, mesmo após o fechamento operacional do aterro (ZANTA e FERREIRA, 2003; KATSI-FARAKIS, 1993; SHEHZAD et al., 2015; CASTILHOS et al., 2003).

Na disposição dos resíduos e com a sua cobertura nos aterros, ocorre o aprisionamento de ar (oxigênio) no interior da célula confinada. Desta forma, os microrganismos aeróbios predominantes, que são compostos pelos fungos, *Streptomices* e bactérias fotossintéticas, iniciam a primeira etapa do processo de decomposição dos resíduos. Esta degradação aeróbia inicial é de curta duração, aproximadamente um mês, devido a pouca quantidade de oxigênio presente. Nesta etapa ocorre grande liberação de calor, formação de gás carbônico, hidrogênio e produção de percolado com uma alta concentração de sais solúveis e metais solubilizados (CASTILHOS et al., 2003).

Após o consumo do residual de oxigênio o ambiente torna-se anaeróbio, com o predomínio de microrganismos anaeróbios facultativos e restritos, que são responsáveis pela degradação anaeróbia: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, representados pela Figura 4.1 (CASTILHOS et al., 2003).

As etapas das degradações aeróbias e anaeróbias são responsáveis pela quebra dos compostos complexos em compostos mais simples e pela formação de outras substâncias. A porção biodegradável dos compostos orgânicos é hidrolisada, acidificada e posteriormente metanizada, produzindo no aterro o gás metano, dióxido de carbono e outros. O percolado gerado no aterro ocorre devido a

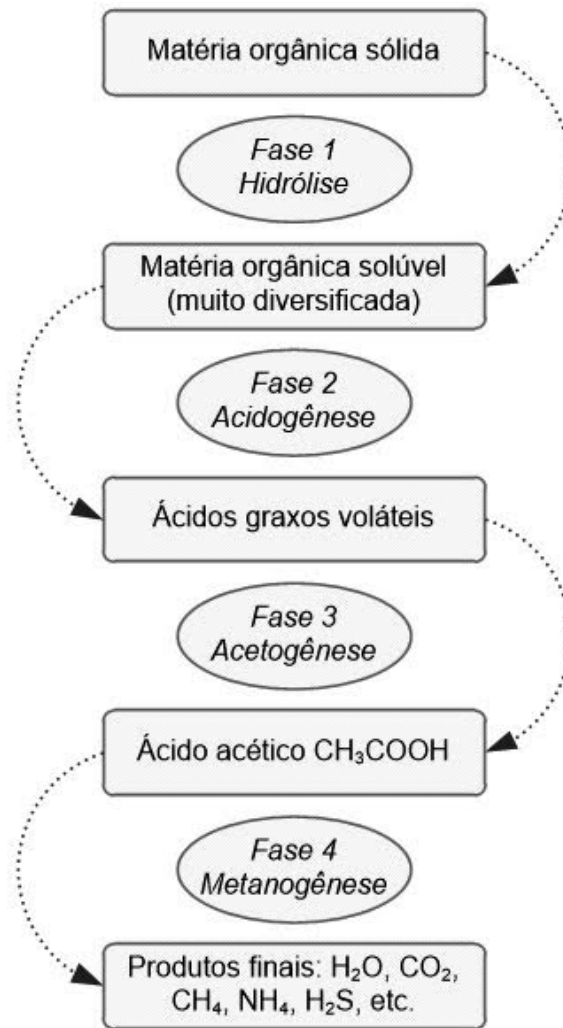


Figura 4.1 – Fluxograma do processo de decomposição anaeróbica dos resíduos em aterro

Fonte: Castilhos et al. (2003)

esta degradação biológica e a permeação de águas das chuvas. O excesso de percolado é geralmente coletado por meio de um sistema de drenagem no fundo do aterro e posteriormente tratado em estações de tratamento de águas residuais (BELLA et al., 2012 e CASTILHOS, 2006).

No modelo de decomposição de resíduos proposto por Pohland e Harper (1985) apud Castilhos et al. (2003), são propostas cinco fases, que incluem a etapa aeróbia e as etapas anaeróbias (Figura 4.1), que avaliam a estabilização dos resíduos em função do tempo. Estas fases estão descritas na sequência.

**Fase I:** ajustamento inicial. Fase de curta duração devido à disposição recente de resíduo e início do acúmulo de umidade no aterro. Início da decomposição microbiana em condições aeróbias.

**Fase II:** transição entre ambiente aeróbio e anaeróbio. A condição redutora é estabelecida com a substituição do oxigênio pelo dióxido de carbono.

**Fase III:** formação de ácidos. A continuidade da hidrólise dos resíduos e conversão

microbiológica dos compostos orgânicos biodegradáveis resultam na produção de ácidos graxos voláteis. O pH diminui e há possível complexação de elementos metálicos. Ocorre o consumo de nitrogênio e fósforo pelo crescimento de microrganismos.

**Fase IV:** fermentação metanogênica. Os ácidos intermediários são consumidos pelos microrganismos metanogênicos e convertidos em metano e dióxido de carbono. A carga orgânica decresce e proporcionalmente ocorre a produção de gases. O pH nesta fase é elevado, porém é controlado por um efeito tampão do sistema bicarbonato, que proporciona condições para o aumento das bactérias metanogênicas. Há um importante consumo de nutrientes e ocorre a formação de nitrogênio amoniacal.

**Fase V:** maturação final. As concentrações de substratos e nutrientes tornam-se limitante e a atividade microbiológica entra em estado relativo de dormência. Ocorre a queda de produção de gás. Reaparecem o oxigênio e espécies oxidativas e as matérias orgânicas resistentes à biodegradação são lentamente convertidas em moléculas e ácidos graxos.

Simultaneamente às alterações bioquímicas, os processos físico-químicos, que incluem dissolução, precipitação, adsorção, diluição, volatilização e outros, influenciam à qualidade do percolado produzido no aterro.

## 4.2.2 Caracterização do percolado

A caracterização do percolado é complexa pelo fato da sua composição poder variar em função da idade do aterro e ser altamente variável e heterogênea. Geralmente percolados produzidos em aterros jovens são caracterizados pela presença de altas quantidades de ácidos voláteis, resultantes da fase ácida da fermentação. Em aterros que são operados há muitos anos, os chamados aterros velhos ou estabilizados, a maior parte dos produtos orgânicos em percolados são as frações húmicas<sup>1</sup> e fúlvicas, as quais são de difícil degradação e contribuintes para coloração escura dos percolados. Esta característica de heterogeneidade da composição do percolado gerado nos aterros dificulta o processo de tratamento dos constituintes poluentes (KULIKOWSKA e KLIMIUK, 2008).

O percolado gerado nos aterros apresenta alta concentração de poluentes de difícil biodegradabilidade, como o nitrogênio amoniacal ( $N-NH_3$ ), e elevados índices de DQO e  $DBO_5$ . Com composição extremamente heterogênea (rico em matéria orgânica e inorgânica), estes poluentes podem contaminar o meio ambiente, em particular as águas subterrâneas, a qualidade do solo e causar um desequilíbrio do ecossistema (CHEMLAL et al, 2014).

A geração do percolado está intrinsecamente ligada a fatores como condições pluviométricas, tempo de disposição, idade do aterro, condições ambientais e características do despejo (BRITO et al., 2007; SHEHZAD et al., 2015).

---

<sup>1</sup>Substâncias húmicas são constituídas de macromoléculas como ácidos amorfos, predominantemente aromáticos e hidrofílicos, provenientes da decomposição de materiais. Ácido fúlvico constitui da fração de baixo peso molecular derivado das substâncias húmicas (Pelegrine et al. 2007).

Fernández-Viña (2000) afirma que é possível estimar a taxa de biodegradabilidade do percolado gerado e a idade do aterro pela relação das concentrações de  $DBO_5/DQO$ . Os aterros jovens apresentam uma condição de média biodegradabilidade do percolado com os resultados desta razão próximos à faixa de 0,5 e 0,6. Aterros mais velhos e estabilizados apresentam uma baixa biodegradabilidade, próxima à estabilização, e apresentam razão de  $DBO_5/DQO$  de aproximadamente 0,1. Contudo, existem percolados com características intermediárias com relação a estes valores indicativos de biodegradabilidade.

### 4.2.3 Tipos de tratamento do percolado

Em virtude do potencial poluidor do percolado, a implementação de sistemas de coleta e tratamento é essencial e deve atender à legislação brasileira. Pela Resolução CONAMA 430/2011 o percolado deve ser tratado antes do descarte no meio ambiente. Dentre algumas das condições de lançamento de efluente estão: o pH deve estar entre 5 a 9; concentração de materiais sedimentáveis até 1 mL/L; redução mínima de 60% de  $DBO_5$ ; concentração de nitrogênio amoniacal de até 20 mg/L; além de outras condições para parâmetros inorgânicos e de toxicidade (BRASIL, 2011).

Diversas técnicas podem ser empregadas para o tratamento do percolado, sendo que as mais aplicáveis são os tratamentos físico-químicos e biológicos (BACELAR, 2010). De acordo com Renou et al. (2008) os métodos de tratamento de percolados dos aterros convencionais podem ser classificados em três grandes grupos:

1. Transferência de percolados: reciclagem ou recirculação no próprio aterro e tratamento combinado com esgoto doméstico;
2. Biodegradação: processos aeróbios e anaeróbios e;
3. Métodos físicos e químicos: oxidação química, adsorção, precipitação química, coagulação; floculação; sedimentação; decantação e flotação.

Estes métodos são os mais aplicados e estudados para tratamento de percolados, podendo ser um tratamento associado a outro para a obtenção de maior eficiência de tratabilidade (RENOU et al., 2008).

Os métodos físico-químicos para o tratamento de efluentes têm por objetivos a remoção de sólidos em suspensão e materiais coloidais, nutrientes e metais pesados, além de tornar os compostos orgânicos mais acessíveis à degradação biológica. As principais etapas de um tratamento físico-químico apresentam os seguintes processos: coagulação; floculação; sedimentação; decantação e flotação. Existem outros processos que podem ser subsequentes, como a filtração e a desinfecção. Os tratamentos biológicos têm por finalidade a remoção da matéria orgânica carbonácea, sendo mensurada principalmente como  $DQO$  e  $DBO_5$ , nitrogênio, fósforo e outros compostos degradáveis biologicamente. Os processos de tratamento de efluentes são compostos pelos processos aeróbios, processos anóxicos e anaeróbios (CAVALCANTI, 2009).

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes estão sendo cada vez mais utilizados juntamente com as tecnologias mais avançadas para o tratamento do percolado, como a tecnologia de separação por membranas, *stripping* e o tratamento por evaporação.

A filtração ou separação por membranas é um processo físico-químico e também pode ser biológico (filtros lentos) para a separação de impurezas em suspensão na água, mediante sua passagem por um meio poroso (RICHTER, 2009).

A operação de *stripping* tem como objetivo a remoção ou transferência dos poluentes de fase(s) de um meio líquido para um meio gasoso. Esse processo é aplicado de forma generalizada na indústria de diversos segmentos e em equipamentos de controle de poluição. O processo de *stripping* para a remoção de nitrogênio amoniacal foi idealizado de uma modificação do processo de aeração utilizado para eliminação dos gases dissolvidos em águas residuárias (LEITE, 2009).

A transferência ocorre quando a amônia na forma iônica ( $\text{NH}_4^+$ ) pela elevação do pH ou pelo deslocamento do equilíbrio químico provocado pelo contato do gás de arraste com o líquido, é convertido a forma gasosa ( $\text{NH}_3$ ) (FERRAZ, 2010).

Apesar da eficiência do processo de *stripping* para a remoção de nitrogênio amoniacal de percolados, ocorre a poluição atmosférica, sendo um dos limitantes deste processo, pois este poluente é lançado no meio ambiente (RENOU et al., 2008).

A evaporação utilizada como tratamento de efluentes pode ser natural ou forçada, podendo ser aplicada também como o tratamento do percolado, permitindo uma elevada redução do volume inicial. Na evaporação natural, o sistema utiliza a energia solar como fonte de calor para o processo, sendo este somente utilizado para pequenas escalas. A evaporação forçada utiliza a queima de combustível, o que inclui os gases gerados nos aterros, como fonte de calor e pode ser adotada em maior escala (GOMES, 2009).

Apesar da evaporação não ser um processo comumente utilizado como sistema de tratamento de efluentes, e de poucas informações serem apresentadas na literatura, algumas patentes sobre a concentração de percolado por evaporação, visando à redução do volume e da carga poluidora, foram depositadas nos Estados Unidos e do Brasil (Quadro 4.1).

Além das patentes apresentadas no Quadro 4.1, estudos realizados por Baccalar (2010) usando evaporação para concentração de percolado obtiveram uma redução de 70% do volume inicial e também reduções significativas nas concentrações de DQO, fósforo, turbidez e cloretos, um aumento do pH, e a não redução de  $\text{N-NH}_3$ . Para a recuperação do  $\text{N-NH}_3$  Ferraz (2010) avaliou o processo de *stripping*, no qual a amônia na forma iônica ( $\text{NH}_4^+$ ) passa para a forma gasosa ( $\text{NH}_3$ ) pelo contato do gás de arraste com o líquido.

Os processos de tratamentos de efluentes geram o lodo como resíduo, por sua vez, este deve ser destinado de forma adequada e atendendo as legislações pertinentes. O coprocessamento é uma tecnologia de destinação e tratamento pos-

Quadro 4.1 – Patentes sobre evaporação de percolados

Autor	Resumo da patente
Alves (2009)	Unidade de evaporação de percolado, de forma contínua. O equipamento é constituído por um sistema de caldeira tubular que promove a evaporação do percolado a partir da queima de biogás produzido pelo aterro. O percolado sofre aquecimento em uma câmara utilizando uma tubulação de aço inoxidável. O evaporado é armazenado em um tanque.
Cifali (2005)	O equipamento para evaporação de percolado utiliza como combustível o gás gerado no próprio aterro. A água gerada na forma de vapor é liberada na atmosfera e a matéria sólida fica concentrada no fundo do sistema. O acesso à tubulação e fornalha é feito por uma única porta frontal de construção refrigerada, com resfriamento feito pela água do próprio equipamento e recebendo diretamente as chamas de retorno, que proporciona uma evaporação rápida contribuindo consideravelmente no rendimento do evaporador. A fornalha do evaporador realiza a combustão e permite a troca térmica, sendo que a chama retorna à fornalha garantindo a queima do combustível devido à alta temperatura e elevada troca térmica por radiação.
Soler (2011)	Neste processo o percolado recebe um pré-tratamento para remoção de sólidos suspensos. Desta forma, o percolado pode ser aquecido por duas maneiras distintas (aproveitando o biogás produzido no aterro ou gás combustível, bem como a indução térmica usando energia elétrica), permitindo o aquecimento com temperaturas amenas e promovendo a evaporação, sendo então resfriado e gerando condensado com amônia anidra dissolvida ( $\text{NH}_4$ ). Outra alternativa é o aquecimento a altas temperaturas, promovendo a pirólise, no qual o resíduo, após passar por destilação fracionada gera o $\text{NH}_3$ e água de reuso. Esta é então resfriada, gerando o condensado, que após ser tratado por ozonização reduz as concentrações de DQO e $\text{DBO}_5$ .
Baocheng (2013)	Dispositivo de tratamento por evaporação de percolado, que consiste de um reator de cal, um sedimentador do agente de floculação, um evaporador e um reator de desnitrificação que estão ligados em seqüência, em que a outra saída do evaporador está ligada num incinerador.
Diesel e Bernard (1994)	A proposta é um evaporador que recebe gases de combustão utilizando um tubo. O percolado é aquecido pelos gases de escape do evaporador e pelo calor da combustão gerado no queimador. O equipamento possui fundo cônico que constitui de uma zona de sedimentação a partir da qual o lodo concentrado é removido. O líquido do processo de evaporação é coletado e purificado para o descarte, enquanto o concentrado do percolado é destinado a outro processo ou retorno para o aterro.

sível para este tipo de resíduo. Esta técnica utiliza fornos de cimento e possibilita o aproveitamento da energia contida nestes materiais ou a substituição das matérias-primas pelo uso do conteúdo mineral dos materiais alternativos (ROCHA et al., 2011; KARSTENSEN, 2010).

No estado do Paraná, para a aprovação e aplicação do coprocessamento é necessário cumprir os requisitos da Resolução CEMA 076/2009, que estabelece a exigência e os critérios na solicitação e emissão de autorizações ambientais para coprocessamento de resíduos em fornos de cimento, com fins de substituição de matéria prima ou aproveitamento energético (PARANÁ, 2009). Contudo a Resolução CEMA 076/2009 não permite o aproveitamento de resíduos gerados em atividades de tratamento e destinação final de resíduos.

O uso do coprocessamento, como alternativa de destruição de resíduos, permite a valorização de resíduos que apresentam capacidade de queima, ou seja, os que possuem alto poder calorífico tais como: borras de tinta, solventes, sólidos contaminados como plásticos e EPIs usados, borrachas, pneus, resíduos da agroindústria, resíduos da siderurgia, óleos e borras oleosas entre outros (PARANÁ, 2009).

## **4.3 Metodologia**

### **4.3.1 Caracterização do aterro**

O percolado utilizado neste estudo foi obtido de uma central de tratamento de resíduos, situada na cidade de Curitiba (PR) e que possui uma área de 225 mil m<sup>2</sup> e recebe para aterramento, resíduos de Classe I e Classe II. Esta central opera há aproximadamente 20 anos. Os resíduos de Classe II são recebidos e aterrados em maior volume do que os resíduos Classe I, fazendo com que a proporção de percolado gerado seja na proporção de 5% para origem de Classe I e 95% para o de Classe II. Na Figura 4.2 está apresentado um esquema do modelo de recebimento e tratamento de resíduos na central de tratamentos de resíduos estudada.

Os percolados gerados nos aterros Classe I e Classe II são misturados para posterior tratamento e os gases são submetidos à queima nos flares, para evitar o lançamento na atmosfera.

Para facilitar e otimizar o sistema de tratamento de percolados gerados no aterro, estes são misturados, já que a proporção gerada é significativamente menor para o aterro Classe I, e, assim ocorre uma diluição do percolado Classe I no Classe II. Logo, não seria viável uma ETE dedicada para somente o tratamento de percolado Classe I e outra ETE para o percolado Classe II, tendo em vista que o percolado do aterro Classe I é mais concentrado, com substâncias poluentes, que não são encontradas no percolado de aterro Classe II.

### **4.3.2 Coleta de amostras de percolado**

Amostras de percolado foram coletadas na central de tratamentos de resíduos em Curitiba/PR, num único dia. Para as análises foram utilizados o percolado obtido da mistura de percolados de aterros Classe I e II, em uma proporção de 5% de

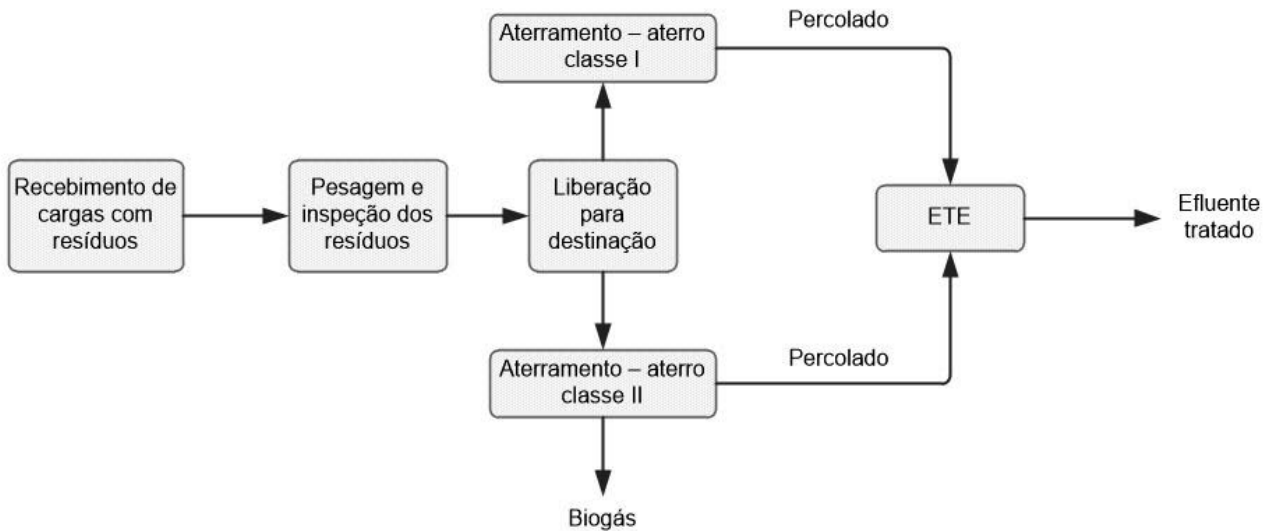


Figura 4.2 – Esquema de recebimento e tratamento de resíduos na central de tratamento

percolato Classe I e 95% de percolato Classe II.

A evaporação do percolato foi realizada em um destilador composto por seis balões de 1 L (Tecnal - TE-1256). Em cada balão foi colocado 500 mL da mistura de percolados, 0,5 g de antiespumante (Antifoam Y-30 Emulsion - Sigma-Aldrich) e pérolas de vidro. A coleta do percolato evaporado após a condensação (percolato evaporado) foi realizada em erlenmeyers de 500 mL. O final da evaporação foi controlado pelo volume de 450 mL de evaporado obtido a cada batelada.

Após a evaporação um volume de 2 L de percolato evaporado foi aerado por 24 horas com um aerador comum e uma mangueira de silicone acoplados à uma bombona plástica de 5 L. Este foi um teste simplificado para avaliar a possibilidade do uso da *stripping* para a remoção de  $N-NH_3$ .

O lodo obtido no processo de evaporação foi re-evaporado visando à redução do teor de umidade. O percolato evaporado desta etapa não foi alvo de estudo ou caracterização para tratamento, sendo descartado. A umidade do lodo foi determinada por um analisador infravermelho (Gehaka - IV2000) e este foi caracterizado de acordo com os parâmetros da Resolução CEMA 076/2009 (PARANÁ, 2009).

### 4.3.3 Caracterizações do percolato e percolato evaporado

A caracterização do percolato e do percolato evaporado foi realizada conforme a Resolução CONAMA 430/2011 artigo 16 (BRASIL, 2011). As análises foram realizadas em triplicata e as metodologias adotadas estão mostrados no Quadro 4.2.

As metodologias analíticas foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21th* (APHA) e *Environmental Protection Agency* (EPA).

Quadro 4.2 – Parâmetros analíticos e metodologias analíticas aplicadas

Parâmetro	Metodologias aplicadas e referências
Arsênio	(ICP-OES) SMWW 3120 B, USEPA 6010 C
Boro	SMWW 4500 B-B:2005 - UV/VIS
DBO <sub>5</sub>	SMWW 5210:2005/ASTM D888-09 C-Incubação/eletrométrico
DQO	SMWW 5220 D:2005 - Fotômetro
Fenol	US EPA 9065:1986 - UV/VIS
Ferro Dissolvido	US EPA 7000 B:2007 – Absorção atômica
Manganês Dissolvido	US EPA 7000 B:2007 – Absorção atômica
Nitrogênio Amoniacal	SMWW 4500 NH3 B e C:2005 - Titulometria
Níquel	US EPA 7000 B:2007 – Absorção atômica
pH	SMWW 4500 H+:2005 - Potenciometria
Sólido Sedimentável	SMWW 2540-F:2005 - Cone Imhoff
Sulfeto	SMWW 4500 S-2-F:2005 - Titulometria

Para a realização das análises, foram respeitadas as quantidades necessárias para cada parâmetro. Devido às altas concentrações do poluente no percolado, para os ensaios de alguns parâmetros, as amostras sofreram diluições para a obtenção de leituras confiáveis.

## 4.4 Resultados e Discussão

### 4.4.1 Caracterização do percolado

A quantidade de resíduos destinados ao aterro Classe I é significativamente menor que para o aterro Classe II. A proporção do percolado enviada a ETE da central de tratamento de resíduos foi estimada em 5% (v/v) de percolado para o aterro Classe I e o restante para o aterro Classe II.

O aterro Classe I possui cobertura móvel para a proteção das chuvas no ato de recebimento e aterramento destes resíduos. Após o fechamento das células do aterro, o mesmo é coberto e fechado com camadas de argila e posteriormente com lonas de polietileno de alta densidade (PEAD), o que evita a infiltração de água da chuva e uma possível percolação nas camadas de resíduo aterrado. Devido à cobertura do aterro e ao tratamento aplicado nos resíduos Classe I, como encapsulamento e solidificação antes do aterramento, a geração de gases não é significativa e por este motivo não há necessidade de instalar sistema de canalização.

O aterro Classe II não possui este tipo de cobertura móvel como parte de proteção durante o recebimento dos resíduos. Porém, a cada jornada de trabalho, o resíduo disposto é coberto com argila para evitar o acúmulo de animais. O fechamento das células do aterro Classe II também é realizado com lonas PEAD somente após a conclusão e fechamento destas, para evitar infiltração da água de chuva

e conseqüentemente um aumento da geração de percolados. Os materiais orgânicos e resíduos Classe II não recebem tratamento para serem dispostos nas células do aterro Classe II. Por este motivo, e também por este tipo de aterro não possuir cobertura durante a sua operação, a geração de percolado e de gases é significativa, e, portanto, nestes aterros são canalizados.

O percolado utilizado neste estudo apresentava coloração escura e com odor forte, característico deste tipo de efluente. Segundo Pelegrine et al. (2007) a coloração é devida à presença de matéria orgânica decomposta, especialmente às substâncias húmicas. A caracterização físico-química do percolado foi realizada com base na Resolução CONAMA 430 art. 16 (BRASIL, 2011). Os resultados obtidos para os parâmetros em desacordo com a legislação, estão apresentados na Tabela 4.1

Tabela 4.1 – Resultados analíticos do percolado conforme parâmetros parciais da Resolução CONAMA 430/2011 Art. 16

Parâmetros	Média dos resultados (mg/L)	Limites estabelecidos pela CONAMA 430/11 (mg/L)
Arsênio	0,59	0,50
Boro	10,87	5,00
DBO <sub>5</sub>	13.824,26	-
DQO	26.806,33	-
Fenol	6,02	0,50
Ferro Dissolvido	23,54	15,00
Manganês Dissolvido	3,65	1,00
Sólidos sedimentáveis (mL/L)	3,00	1,00
Nitrogênio Amoniacal (N–NH <sub>3</sub> )	1.786,86	20,00
Níquel	2,40	2,00
pH	8,78	5 a 9
Sulfeto	42,96	1,00

Analisando a Tabela 4.1 foi possível verificar a presença de vários metais no percolado, possivelmente originados da decomposição dos resíduos Classe I. Segundo Lange e Amaral (2009) a grande variabilidade de embalagens de origem metálica são as principais fontes de metais em percolados.

O percolado estudado, além dos metais, apresentou também N–NH<sub>3</sub>, fenol, sulfeto e sólidos sedimentáveis com concentrações acima dos limites estabelecidos pela legislação.

O fenol, provavelmente, era proveniente do percolado do aterro Classe I. A concentração de sulfetos (44,30 mg/L), de acordo com Ferreira (2006), pode ser advinda de uma alta concentração de sulfatos (SO<sub>4</sub>), que são indicativos de percolados de aterros jovens. Esta concentração de sulfatos diminui, gradativamente, devido à redução a sulfetos em condição anaeróbia durante a degradação dos resíduos. Ainda conforme Ferreira (2006), o aumento da concentração de sulfetos pode influenciar na precipitação de vários metais pesados contidos no percolado.

Os sólidos sedimentáveis são constituídos por frações de matéria orgânica e materiais inertes não dissolvidos que são carregadas pelo percolado. De acordo com

Ferreira (2006), as concentrações mais elevadas de sólidos sedimentáveis são observadas em períodos de baixa pluviosidade.

A alta concentração de  $N-NH_3$  (1.786,86 mg/L), de acordo com Ferreira (2006), provavelmente foi resultante da degradação dos resíduos do aterro, sendo a amônia derivada da proteína e da matéria orgânica. O teor elevado de  $N-NH_3$  e o pH levemente alcalino são indicativos de que o percolado encontrava-se envelhecido. Resultados de pH com caráter mais ácido e concentrações mais baixas de  $N-NH_3$  são características de aterros com poucos anos de operação, chamados de aterros novos.

O  $N-NH_3$  é um dos principais componentes de difícil degradação de percolados na ETE do aterro, podendo ser tóxico ao sistema biológico.

#### 4.4.2 Evaporação do percolado

Do processo de evaporação foram obtidas as temperaturas do sistema em função do tempo, bem como as vazões volumétricas e mássicas de percolado evaporado. A Figura 4.3a indica que o processo de evaporação levou, aproximadamente, 20 minutos para atingir a temperatura de ebulição do sistema. Para o percolado, durante o período de aquecimento sensível (do início do processo até a temperatura de 60 °C) a evaporação foi sutil, aumentando de intensidade a partir de 84 °C e atingindo a temperatura de ebulição em 96 °C. Durante 55 minutos a evaporação se manteve em temperatura constante (96 °C). Porém, com o passar do tempo e conseqüente redução de solvente no sistema ocorreu a elevação do ponto de ebulição (EPE) devido ao aumento da concentração de sólidos no percolado. A temperatura atingiu 98 °C após 75 minutos e 103,5 °C ao final do processo, desta forma a EPE foi de 5,5 °C.

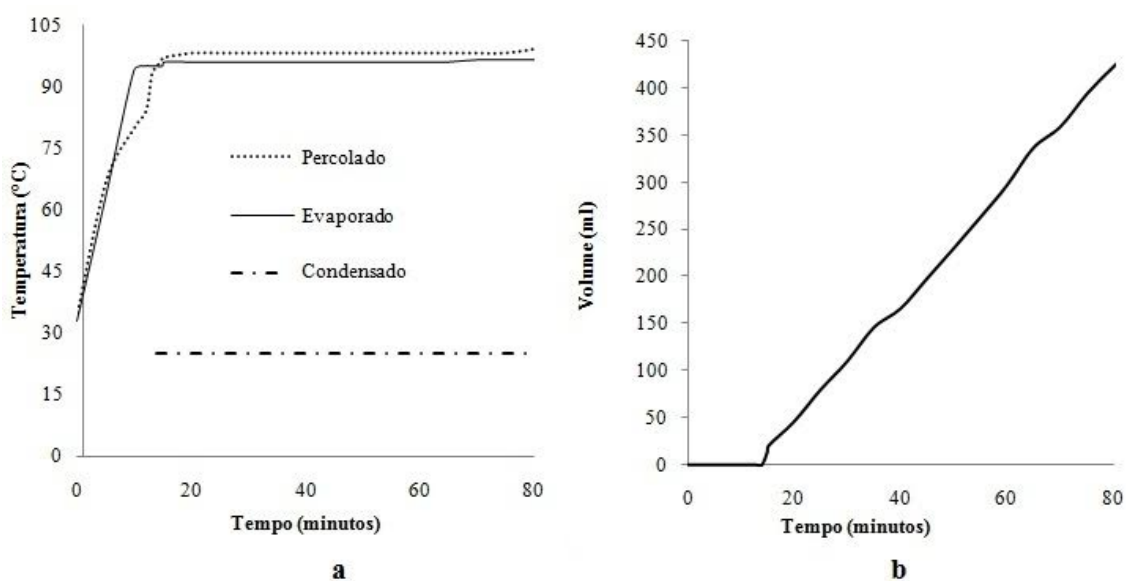


Figura 4.3 – Acompanhamento das temperaturas do percolado, do vapor, do percolado evaporado (a) e do volume de percolado evaporado (b) gerados em função do tempo

Após 15 minutos, a temperatura do vapor se manteve em 96 °C durante 60 mi-

nutos. Quando se iniciou a EPE, a temperatura do vapor teve um acréscimo de 0,5 °C mantendo-se em 96,5 °C até o final do processo. O percolado evaporado começou a ser produzido após 15 minutos, e a temperatura permaneceu constante em 25 °C durante todo o processo.

Neste estudo foram necessárias, aproximadamente, sete bateladas para o processo de evaporação e, conforme a Figura 4.3b, cada uma durou 95 minutos e a vazão de percolado evaporado foi, em média, 6 mL/min. O volume de percolado evaporado, obtido em cada batelada, foi em média de 480 mL, os quais foram armazenados e preservados adequadamente, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21th - 1060B*.

Finalizado o processo de evaporação foi determinada a massa específica do percolado evaporado (0,99 g/cm) e a umidade média do concentrado (52,45% ± 8,84). Com base nestas informações, nas massas específicas do percolado e do percolado evaporado e a partir de um balanço de massa, foi possível determinar que a produção de lodo foi de, aproximadamente, 24,9 g, sendo que este continha em torno de 13,06 g de solução aquosa.

O processo de evaporação permitiu a obtenção de um percolado incolor e também foi observada a redução do odor, porém ainda com a presença de nitrogênio amoniacal.

#### 4.4.3 Caracterização do percolado evaporado

O percolado evaporado condensado (PE) foi caracterizado da mesma forma que o percolado como o objetivo de verificar se a evaporação permitiu a redução do teor de poluentes presentes neste efluente. Além das características qualitativas de cor e odor que foram favoráveis ao uso da evaporação, o percolado evaporado não apresentou vários poluentes que haviam sido detectados no percolado.

Os resultados obtidos para a redução de metais após a aplicação da evaporação estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Eficiência da remoção em relação aos metais presentes no percolado

Parâmetros	Eficiência de remoção (%)
Arsênio	98,31
Bário	68,75
Boro	97,98
Cobre Dissolvido	33,33
Cromo Total	84,21
Cromo Trivalente	84,62
Ferro Dissolvido	99,79
Manganês Dissolvido	99,73
Mercúrio	50,00
Níquel	98,33
Selênio	33,33
Zinco	97,78

Como mostra a Tabela 4.2, a eficiência na redução dos metais variou de 33,33% a 99,79%. A eficiência na redução de metais do percolado superior a 80%, para a maioria dos metais analisados, se deve aos metais não terem sido evaporados, logo ficaram retidos no lodo.

A Tabela 4.3 mostra os resultados obtidos para o percolado, percolado evaporado e a eficiência da redução para DBO<sub>5</sub>, DQO, N-NH<sub>3</sub>, fenol, sulfetos, sólidos sedimentáveis e pH após a aplicação da evaporação, assim como os limites conforme a Resolução CONAMA 430/2011 para os parâmetros expostos.

Tabela 4.3 – Concentração de poluentes no percolado e PE, conforme a Resolução CONAMA 430/2011 Art. 16

Parâmetros	Percolado (mg/L)	PE (mg/L)	CONAMA 430/2011 (mg/L)	Eficiência de remoção (%)
DBO <sub>5</sub>	13.824,26	1.836,38	-	86,72
DQO	26.806,33	2.707,81	-	89,90
Fenol	6,02	5,30	0,50	11,96
Nitrogênio amoniacal N-NH <sub>3</sub>	1.786,86	1.791,2	20,00	-
pH	8,78	9,26	5 a 9	-
Sólido sedimentável (ml/L)	3,00	<0,17	1	94,33
Sulfeto	42,96	32,43	1	24,51

A remoção de DBO<sub>5</sub> e DQO por evaporação foi superior a 86%, sendo estes resultados de grande importância, pois são fundamentais na avaliação da tratabilidade de efluentes. Também, como esperado o resultado da remoção de sólidos sedimentáveis foi eficaz (94,33%), o que permitiu adequar este parâmetro à legislação.

Contudo, a remoção de sulfetos foi baixa (24,51%) e o N-NH<sub>3</sub> apresentou um leve aumento, sendo que a diferença de valores provavelmente estava associada com a não homogeneidade e aos erros analíticos podendo se considerar que o N-NH<sub>3</sub> não foi removido para o lodo durante a evaporação. Provavelmente, a alta concentração deste poluente no PE foi a responsável pelo aumento no pH que passou de 8,78 para 9,26.

Desta forma, o PE após a evaporação apresentou fenol, nitrogênio amoniacal, sulfetos e pH acima dos limites estabelecidos pela legislação. Os compostos como nitrogênio, sulfetos e fenol são degradados na etapa biológica de ETE do aterro. Porém, a concentração de N-NH<sub>3</sub> no PE ainda se apresentou tóxica para o tratamento biológico. Desta forma, recomenda-se a redução do N-NH<sub>3</sub> antes do envio deste efluente para a ETE do aterro.

De acordo com Khai e Trang (2012) o percolado bruto apresenta grandes quantidades de nutrientes valiosos como nitrogênio, fósforo e potássio, os quais podem ser utilizados na agricultura como fonte de fertilizantes. Esta poderia ser uma alternativa para o PE ao invés de ser enviado à ETE do aterro, o qual poderia ser utilizado na agricultura, devido à sua alta concentração de N-NH<sub>3</sub>, se as concentrações do restante dos parâmetros estiverem abaixo dos limites estabelecidos pela legislação aplicável.

Outra possibilidade, segundo Queiroz et al. (2011), seria o uso da operação de *stripping* para redução da carga de N–NH<sub>3</sub> do percolado evaporado, antes do tratamento biológico. Como o percolado evaporado apresentava valores de pH elevados (pH > 8,5) tornou-se desnecessária a adição de insumos alcalinos para realizar esta operação.

Desta forma o percolado evaporado passou por uma etapa de *stripping* utilizando ar como gás de arraste, por 24 horas, o que permitiu obter um percolado límpido, translúcido e com odor mais fraco de N–NH<sub>3</sub>. Esta operação foi realizada em uma capela de exaustão acoplada a um lavador de gases, sendo que os gases gerados (N–NH<sub>3</sub>) não foram coletados ou armazenados para análises neste estudo. A interação do ar inserido no percolado evaporado pelo aerador, também não foi analisado, pois não era o objetivo deste estudo.

O percolado evaporado após a etapa de *stripping* foi analisado sendo determinadas as concentrações de N–NH<sub>3</sub>, sulfetos, fenol e pH (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Caracterização química do PE e PE aerado

Parâmetros	Média do PE	Média do PE e aerado	Redução (%)
Fenol (mg/L)	5,30	4,94	6,79
N–NH <sub>3</sub> (mg/L)	1.791,20	922,16	48,52
pH	9,26	8,95	3,35
Sulfeto (mg/L)	32,43	13,06	59,73

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.4 pode-se verificar que o uso da evaporação seguida de *stripping* gerou bons resultados para a remoção de N–NH<sub>3</sub> e sulfetos com redução de 48,52% e 59,73%, respectivamente. Com a redução do N–NH<sub>3</sub> o pH diminuiu para 8,95, valor próximo do percolado bruto (8,78) e abaixo do limite máximo da legislação (9,00). Conforme Silva (2009) o pH elevado do PE, melhora a eficiência da *stripping*. Porém, uma das desvantagens é a poluição ambiental devido à liberação na atmosfera de amônia gasosa, sulfetos e fenol, que geram odores desagradáveis.

Adotando somente a evaporação e *stripping* os limites exigidos pela legislação, para descarte de efluentes, para sulfetos, N–NH<sub>3</sub> e fenol não foram atingidos, e o uso destas tecnologias deve ser combinado aos tratamentos atualmente adotados na ETE do aterro. A implantação destas tecnologias apresenta a vantagem de permitir o aumento, em volume, da capacidade de tratamento da ETE, tornando-a mais eficiente e evitando possíveis problemas ambientais.

O processo de *stripping* aplicado neste estudo foi realizado de forma simplificada, portanto melhores resultados poderiam ser obtidos utilizando-se um equipamento adequado para esta finalidade, o que permitiria a otimização do processo e melhor eficiência de separação.

#### 4.4.4 Avaliação da possibilidade de ampliação da capacidade de tratamento da ETE do aterro

Na unidade do aterro estudado, a vazão está condicionada à capacidade da ETE em transformar amônia em nitritos, que é realizada por bactérias no tratamento biológico, no sistema de lodo ativado. A ETE desta central de tratamento de resíduos está apresentada na Figura 4.4.

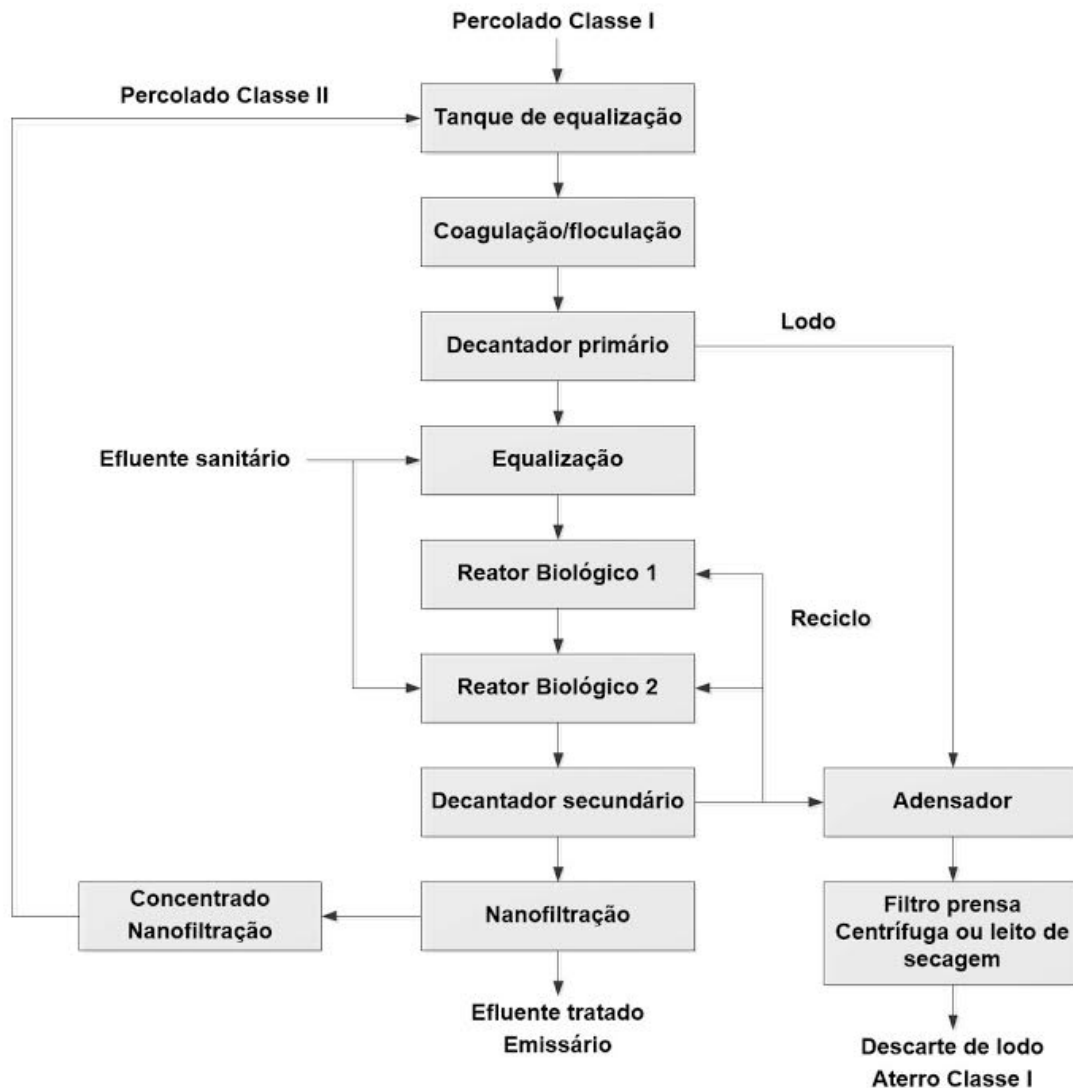


Figura 4.4 – Diagrama de blocos da ETE do aterro estudado

O percolado tratado utilizando as operações de evaporação e *stripping* poderia viabilizar um aumento do volume a ser tratado pelo sistema da ETE do aterro estudado (Figura 4.4), pois com as operações estudadas neste trabalho, ocorreu uma redução de 48,70% de nitrogênio amoniacal, ou seja, de 1791,2 mg/L para 919,16 mg/L.

Adotando somente a evaporação, sem a associação com a operação de *stripping*, o tempo de retenção no tanque de lodo biológico da atual ETE seria mantido. Contudo, já seriam percebidos alguns benefícios, pois o efluente obtido após a evaporação, não necessitaria de tratamento primário, pois a evaporação redu-

ziu muitos poluentes e aumentou a biodegradabilidade do percolado.

Neste caso a relação DBO<sub>5</sub>/DQO aumentou de 0,52 (percolado) para 0,68 (percolado evaporado). Portanto, seria possível a inserção direta no sistema de tratamento biológico, se não fosse a quantidade de nitrogênio amoniacal presente no percolado evaporado, 1.791,2 mg/L, que nesta condição pode apresentar toxicidade ao sistema biológico.

Portanto, o mais adequado seria o tratamento do percolado por evaporação seguido de *stripping* para o posterior tratamento biológico, de modo a diminuir a concentração de nitrogênio amoniacal. Esta aplicação seria possível antes dos sistemas biológicos 1 e 2, apresentados na Figura 4.4.

#### 4.4.5 Caracterização do lodo

Com a evaporação do percolado foi obtido um lodo, o qual, após a re-evaporação, apresentou coloração preta, aspecto pastoso e consistência semelhante ao piche, com umidade de 10,90% ( $\pm 0,58$ ). Este foi caracterizado conforme a Resolução CEMA nº 076/2009 (PARANÁ, 2009), visando o envio deste resíduo para coprocessamento. Os resultados obtidos para o lodo com relação a alguns parâmetros da Resolução CEMA nº 076/2009 estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Parâmetros restritivos para coprocessamento, conforme Resolução CEMA 76/2009

Parâmetros	Lodo obtido	Resolução CEMA 76/2009
PCS	1.901,70 (cal/g)	Acima de 1.000,00 cal/g
Arsênio	<0,50	A soma dos resultados destes elementos não deve ser maior que 5000 mg/kg, sendo selênio até 100 mg/kg
Cobalto	<20,30	
Níquel	<15,40	
Selênio	0,17	
Telúrio	<2,50	
Cádmio	<2,10	A soma dos resultados destes elementos não deve ser maior que 200 mg/kg, sendo mercúrio até 10 mg/kg
Mercúrio	0,11	
Tálio	<58,10	Os resultados individuais destes elementos não devem ser maiores que 5000 mg/kg
Chumbo	<24,40	
Cromo total	<27,20	

Analisando a Tabela 4.5 verifica-se que os valores obtidos atendem às especificações da legislação, com o lodo obtido apresentando um valor de PCS acima de 1.000,00 cal/g e concentração de metais abaixo dos valores limites estabelecidos.

Desta forma, o lodo poderia ser destinado para coprocessamento. Entretanto, a Resolução CEMA 076/2009 (PARANÁ, 2009), não permite o aproveitamento de resíduos gerados em atividades de tratamento e destinação final de resíduos, que é o caso deste estudo.

O coprocessamento do lodo, além de ambientalmente correto, seria vantajoso, pois o mesmo não retornaria ao aterro alimentando, novamente, o ciclo de geração de percolado.

## 4.5 Considerações Finais

A evaporação do percolado mostrou-se interessante e permitiu a redução da carga poluidora do percolado com a remoção de vários poluentes. Para os metais como arsênio, boro, ferro, manganês, níquel e para sólidos sedimentáveis ocorreu a redução e até ausência destes poluentes. Para a DBO<sub>5</sub> e a DQO a redução também foi elevada, apresentando uma redução superior a 86%.

Contudo a evaporação requer energia, sendo uma etapa de alto custo na ETE do aterro. Porém, sendo possível a utilização do gás metano gerado, que é descartado na central de tratamento de resíduos estudada, a evaporação do percolado poderia ser adotada como uma das etapas de tratamento primário da ETE.

Outro fator limitante da operação de evaporação foi a não remoção de N–NH<sub>3</sub> e a baixa eficiência de remoção para fenol e sulfetos, comprometendo o posterior tratamento biológico da ETE do aterro. Além disso, o valor do pH aumentou para valores acima dos limites estabelecidos pela legislação. Uma alternativa apresentada foi o uso da evaporação seguida de *stripping*.

O uso do arraste com ar, em testes preliminares, permitiu uma redução de 49% para o N–NH<sub>3</sub> e de 60% para sulfetos, o que, além de não afetar o tratamento biológico da ETE do aterro, possibilita uma ampliação da capacidade de tratamento da mesma. Se não for possível a instalação de uma etapa de *stripping* o percolado evaporado pode ser recuperado e usado como fonte de nitrogênio para diversas finalidades, como por exemplo, na agricultura, após ser submetido aos processos de tratamentos necessários para a eliminação dos teores de fenol e sulfetos.

O lodo obtido neste estudo atendeu a legislação e por ter alcançado um PCS médio de 1901,70 cal/g, acima do mínimo estabelecido pela Resolução CEMA 76/2009 que é de 1.000,00 cal/g, e se considerado o poder calorífico que o lodo obteve, o lodo poderia ser destinado para coprocessamento, com aproveitamento energético evitando, assim, retorno deste para o aterro, caso fosse permitido o aproveitamento de resíduos gerados em atividades de tratamento e destinação final de resíduos.

## 4.6 Referências Bibliográficas

ALVES, L. V. Sistema e unidade evaporadora de percolado. **PI 0703266-8 A2**. 10 Jul. 2007, 25 Fev. 2009, Disponível em: < <https://goo.gl/dC7cky> >. Acesso em: 26/06/2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21ed. Washington, D.C, 2005, v. 1, 1600 p.

BACELAR, H.A.M. **Tratamento de Lixiviados Produzidos em Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos por meio de Evaporação Forçada**. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BAHÉ, J. M. **Estudo da Evaporação de Lixiviados de Aterros Sanitários como Alternativa Tecnológica de Tratamento: Testes em Bancada**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

BAOCHENG, L. Landfill leachate evaporation treatment device. **CN202898170 (U)**, 24 Jun. 2013. Disponível em: < <http://goo.gl/ueóviD> >. Acesso em: 26/06/2016.

BELLA, D. G.; TRAPANI, D. D.; MANNINA, G.; VIVIANI, G. Modeling of perched leachate zone formation in municipal solid waste landfills. **Waste Management**, v. 32, n. 3, p. 456-462, mar. 2012.

BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 92, 16 maio 2011. p. 89.

BRITO, N.N.; PELEGRINI, R.T.; PATERNIANI, J.E.S. Filtração lenta no tratamento de percolado de aterro sanitário. **Revista Minerva**, v. 4, n.1, p. 85-93, 2007.

CASTILHOS, A. B. J.; MEDEIROS, P. A.; FIRTA, L. N.; LUPARTINI, G.; SILVA, J. D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS, A. B. J. **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, 2003. p. 17-63.

CAVALCANTI, J. E. W. de A. **Manual de tratamento de efluentes Industriais**. São Paulo. Ed. Engenho Editora Técnica, 2009. 454 p.

CHEMLAL, R.; AZZOUZ, L.; KERNANI, R.; ABDI, N.; LOUNICI, H.; GRIB, H.; MAMERI, N.; DROUICHE, N. Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 281-289, dec. 2014.

CHUNG, J.; KIM, S.; BAEK, S.; LEE, N. H.; PARK, S.; LEE, J.; LEE, H.; BAE, W. Acceleration of aged-landfill stabilization by combining partial nitrification and leachate recirculation: A field-scale study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 436-444, 21 mar. 2015.

CIFALI, E. Processo e respectivo equipamento evaporador de percolado. **PI 0402 818-0 A**. 06 Jul. 2004, 12 Abr. 2005. Disponível em: < <https://goo.gl/i2F52D> >. Acesso em: 26/06/2016.

DUESEL, J. E BERNARD F. Leachate evaporation system. **US 5342482**, 30 Ag. 1994. Disponível em: <[patft.uspto.gov/](http://patft.uspto.gov/)>. Acesso em: 26/06/2016.

Environmental Protection Agency. **Hazardous Waste Test Methods / SW-846**. Disponível em: < <https://goo.gl/fbuC6n> >. Acesso em: 08/05/2016.

FERNANDEZ-VIÑA, M. B. D. Vertedores Controlados de Resíduos Sólidos Urbanos: uma Perspectiva Internacional, 2000. In: Lins E. A. M. **A utilização da capacidade de campo na estimativa do percolado gerado no aterro de Muribeca**. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

FERRAZ, F. M. **Recuperação da amônia liberada no processo de *air stripping* aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários**. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

FERREIRA, M. A. da S. **Aplicação de modelos de avaliação qualitativa e quantitativa dos percolados gerados em um aterro sanitário**. 212 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

GOMES, L. P (Coord.). **Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. (Projeto PROSAB – tema III, edital V., p 360). Projeto concluído.

KARSTENSEN, K. H. **Formação e emissão de POPs pela indústria de cimento**. SINTEF – Fundação para Pesquisa Científica e Industrial da Noruega. Tradução de: BUSATO, L. C.; BUSATO, T. M. M. São Paulo, Ed. RiMa, 2010, 1ª ed., p 188. Título original: Formation and Release of POPs in the Cement Industry Second Edition (23 January 2006).

KATSIFARAKIS, K.L. Solar distillation treatment of landfill leachate: A Case Study in Greece. **Desalination**, Amsterdam, v. 94, n. 2, p. 213-221, dec. 1993.

KHAI, N. M.; TRANG, H. T. Q. Chemical Precipitation of Ammonia and Phosphate from Nam Son Landfill Leachate, Hanoi. **Iranica Journal of Energy e Environment**. Vietnam, v.3, p. 32-36, 2012.

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5981-5985, set. 2008.

LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Geração e características do lixiviado. In: GOMES, L.P. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009, v. 1, p. 26-59.

LEITE, V. D.; FERNANDES, F.; JUCÁ, J. F. T.; GOMES, L. P; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; SILVA, F. M. S.; CAETANO, M. O. Estudo do processo de *stripping* de amônia de lixiviado de aterro sanitário In: GOMES, L.P. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. Rio de Janeiro: ABES, 2009, v. 1, p. 26-59.

PARANÁ, Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução 076/2009 – CEMA, 30 de

novembro de 2009. **Diário oficial do Paraná**, Curitiba, PR, n. 8126, 24 dez. 2009. P. 11-12.

POHLAND, F.G.; HARPER, S.R. Critical review and summary of leachate and gas production from landfills. EPA/600/2-86/073. U.S. **Environmental Protection Agency**, Cincinnati, OH, 1985, p. 165. Disponível em: <<http://goo.gl/pMvf2V>>. Acesso em: 26/06/2016.

QUEIROZ, L. M.; AMARAL, M. S.; MORITA, D. M.; YABROUDI, S. C.; SOBRINHO, P. A. Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 4, p. 403-410, out./dec. 2011.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 468-493, feb. 2008.

RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo. Edgard Blucher, 2009. 1ª ed., 333 p.

ROCHA, S.D.F.; LINS, V.F.C.; ESPIRITO SANTO, B.C. Aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 16, n.1, p. 1-10, jan./mar. 2011.

SHEHZAD, A.; BASHIR, M. J.; SETHUPATHI, S.; LIM, J. W. An overview of heavily polluted landfill leachate treatment using food waste as an alternative and renewable source of activated carbon. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 309-318, nov. 2015.

SILVA, D. D. da; **Remoção Biológica de Nitrogênio pela Via Curta de Lixiviado de Aterro Sanitário Operando um Reator em Bateladas Sequenciais (SBR)**. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SOLER, A. D. Processo de tratamento de percolado/percolado de aterro sanitário por pirólise de destilação fracionada, utilizando indução térmica e indução por biogás (gás metano CH<sub>4</sub>) do próprio aterro, extraindo lodo que retorna ao aterro, água de reuso, amônia anidra dissolvida (NH<sub>4</sub>) e gás amônio (NH<sub>3</sub>). **PI 0904410-8 A2**. 15 Jun. 2009, 01 Mar. 2011. Disponível em: <<https://goo.gl/Kc4DQv>>. Acesso em: 26/06/2016.

ZANTA, V. M.; FERREIRA, C. F. A. Gerenciamento Integrado de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS, A. B. J. **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, 2003. p. 1-16.

## Capítulo 5

# Proposta de Tratamento para Remoção de Metais por Redução, Precipitação e Biossorção do Efluente de Laboratório de Análises de Solo

Tiago N. Billerbeck  
Mônica B. Kolicheski  
Jörg W. Metzger

### **Tiago Nunes Billerbeck**

---

Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial  
Gerente Técnico na Interpartner SG S/S Ltda  
tiago@interpartnerpg.com.br

### **Mônica Beatriz Kolicheski**

---

Doutora em Engenharia  
Professora no PPGMAUI e Professora na UFPR  
monica.beatriz@ufpr.br

### **Jörg Wolfgang Metzger**

---

Doutor em em Ciências Naturais  
Professor no ISWA, Universität Stuttgart  
joerg.metzger@iswa.uni-stuttgart.de

## 5.1 Introdução

O aumento da conscientização populacional relacionada aos danos socioambientais provocados pelo descarte inadequado de substâncias tóxicas no meio ambiente, aliado às legislações ambientais cada vez mais restritivas, têm impulsionado a adequação do gerenciamento de resíduos em laboratórios de solos.

As análises de solo buscam identificar o teor de macronutrientes primários (nitrogênio, fósforo e potássio), macronutrientes secundários (cálcio, magnésio e enxofre) e micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco) e permitem implementar a agricultura de precisão<sup>1</sup>.

Contudo, o avanço destas tecnologias tem o seu preço, uma vez que a coleta de dados para a execução destes serviços gera efluentes com grandes concentrações de metais pesados altamente tóxicos. Sendo que, uma das principais fontes de geração de efluentes tóxicos em laboratórios de análise de solo é proveniente da análise de matéria orgânica.

Os efluentes gerados na análise de matéria orgânica no solo possuem cargas consideráveis de metais tais como cromo, cobre, cádmio, chumbo, manganês, ferro e zinco, sendo a maioria destes metais pesados. Os metais que se apresentam em maior concentração são o cromo e o ferro. O cromo presente neste tipo de efluente se encontra na forma hexavalente, que é altamente tóxica aos seres humanos e ao meio ambiente.

Como as análises de solo auxiliam no desenvolvimento tecnológico agrícola e permitem maiores lucros e produtividade, a demanda para a utilização destes serviços laboratoriais vem crescendo dia a dia, assim como os resíduos gerados pelos mesmos.

Porém, os laboratórios de análises de solo, ao realizarem a determinação da matéria orgânica por ataque químico com o dicromato de potássio em meio ácido, geram um efluente com grandes quantidades de sais de cromo hexavalente, podendo chegar a concentrações superiores a 2.000 mg/L, além de conter outros metais tais como cádmio, cobre, ferro, manganês e zinco (INTERPARTNER, 2012).

Com o intuito de minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte indiscriminado de contaminantes devem ser investigados meios para diminuir a concentração destes aos níveis adequados no efluente, para que se enquadrem dentro da legislação ambiental vigente, antes do descarte nos recursos hídricos.

O tratamento clássico utilizado para efluentes contendo metais é a redução e precipitação química destes na forma de hidróxidos. Entretanto este tratamento não é efetivo para efluentes com baixa concentração de metais.

Assim, o uso de redução e precipitação de metais, muitas vezes, não permite

---

<sup>1</sup>Agricultura de precisão é uma prática agrícola na qual utiliza-se tecnologia de informação baseada no princípio da variabilidade do solo e clima. A partir de dados específicos de áreas geograficamente referenciadas, implanta-se o processo de automação agrícola, para dosar-se principalmente adubo.

atender aos padrões de lançamento de efluente exigidos pela legislação devido à alta concentração de metais nos efluentes de laboratórios de análises químicas. Desta forma, este tipo de efluente necessita do emprego de técnicas complementares para seu polimento, visando à remoção de metais que ainda se encontram em concentrações baixas após o tratamento clássico.

Muitos métodos têm sido estudados para a remoção de metais presentes em efluentes contendo metais pesados, tais como adsorção com carvão ativado, precipitação química, evaporação, osmose reversa e troca iônica. Entretanto, estes métodos, em muitos casos, são limitados devido ao elevado capital e custo operacional envolvido e podem estar associados à geração de um resíduo secundário (BAKALIAN, 2012).

Assim, o desenvolvimento de métodos alternativos de tratamento de efluentes contendo metais pesados, que aliem índices cada vez menores de substâncias tóxicas e baixo custo, é de extrema importância.

Uma metodologia que pode atender estes dois requisitos é a biossorção, pois é uma das técnicas promissoras que vem sendo estudada como uma alternativa viável, que permite reter íons metálicos seja por biossorção ativa ou passiva.

Diversos tipos de biossorbentes podem ser empregados para remoção de metais, tais como compostos orgânicos de origem vegetal, bactérias e fungos os quais podem ser utilizados *in natura*, vivos ou mortos (DITTERT, 2011; CHOJNACKA, 2010; DAS, VIMALA e KARTHIKA, 2008; DONGHEE, YEOUNG-SANG e MOON, 2005; NIU e VOLESKY, 2003; VOLESKY, 2001; GADD, 1988).

De acordo com De Borba (2010), dos diferentes tipos de biossorbentes, tanto de origem vegetal como microbiana, as células da levedura *S. cerevisiae* constituem uma boa alternativa para remoção de metais em efluentes líquidos.

Outros tipos de biomassa microbiana também podem ser adotados para a biossorção de metais pesados, porém os microrganismos precisam ser cultivados em laboratório ou necessitam de estruturas específicas envolvendo processos tecnológicos de custos elevados, os quais, muitas vezes, inviabilizam sua utilização.

A biomassa de *S. cerevisiae* pode ser obtida facilmente em indústrias de bebidas e alimentos, pois é um subproduto destes tipos de processos sendo produzida em larga escala em boa parte do país.

Apenas na indústria alcooleira estima-se uma produção de 450.000 t/ano onde menos de 50% deste montante é reaproveitado, sendo o restante simplesmente desprezado (PAOLIELLO, 2006). Assim o uso da biomassa de *S. cerevisiae* para remoção de metais pesados permitiria um destino adequado à levedura descartada na indústria alcooleira e de bebidas fermentadas.

Desta forma, este estudo teve como objetivo apresentar uma proposta de tratamento do efluente de Laboratório de Análise de Solos Interpartner (Ponta Grossa – PR), utilizando redução e precipitação químicas associada à biossorção simultânea de metais com resíduo de *Saccharomyces cerevisiae* (resíduo da indústria cerve-

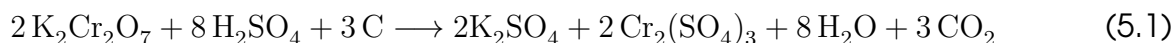
jeira) para a remoção de metais pesados, a fim de que o efluente se enquadre nos limites exigidos pela Resolução CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011), em relação aos metais analisados.

## 5.2 Revisão de Literatura

### 5.2.1 Análise da matéria orgânica no solo

O teor de matéria orgânica no solo é determinado utilizando sais de cromo em meio fortemente ácido, este método é conhecido por queima úmida por dicromato ou método titrimétrico de Walkley-Black (DIAS e DE LIMA, 2004; GUIMARÃES, BASTOS, LOPES, 1970) e é descrito comumente nos textos de química de solos.

O carbono da matéria orgânica da amostra de solo é oxidado a  $\text{CO}_2$ , e o cromo (Cr) da solução é reduzido da valência +6 ( $\text{Cr}^{+6}$ ) à valência +3 ( $\text{Cr}^{+3}$ ). Na sequência, faz-se a titulação do excesso de dicromato de potássio pelo sulfato ferroso amoniacal. Tendo a reação como base, considera-se o dicromato reduzido equivalente ao carbono orgânico existente na amostra de solo, o excesso de dicromato titulado com íons  $\text{Fe}^{+2}$  é obtido a partir de uma solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal (SILVA, 2009). A oxidação da matéria orgânica que ocorre pode ser representada pela Reação 5.1.



Embora o método da solução sulfocrômica apresente uma boa exatidão e precisão, o uso desta solução contribui para a presença do cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ) nos efluentes laboratoriais, representando um risco à qualidade ambiental e à saúde pública.

Vários métodos podem ser encontrados na literatura como opções para a análise da matéria orgânica sem utilizar compostos de cromo. Destas metodologias alternativas, duas são as que mais se destacam: a oxidação por peróxido de hidrogênio e a queima por ignição.

Na oxidação por peróxido de hidrogênio ocorre a oxidação do carbono com uma solução de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e posterior determinação gravimétrica. Esse método está sendo utilizado como teste, desde 2010, na rede de laboratórios da Comissão Estadual de Laboratórios de Análise de Solo (CELA/PR), e tem como principal característica o fato de não gerar resíduos que necessitem de tratamento especial (FARINE et al., 2011).

O método da queima por ignição (PPI) que é utilizado em alguns estados dos Estados Unidos e consiste na determinação gravimétrica do  $\text{CO}_2$  (por exemplo: massa da amostra que é volatilizada), quando uma amostra de solo seco é submetida a uma alta temperatura de ignição. Até recentemente, este método não era utilizado na maioria dos laboratórios de rotina de outros países, devido a certos inconvenientes operacionais, como o maior tempo e número de operações manuais envolvendo a pesagem das amostras. Assim, este método não era adequado em análises de rotina, ao contrário dos métodos de combustão úmida, os quais foram

adequadamente adaptados para a análise de matéria orgânica do solo. Entretanto, a acentuada preocupação com a preservação ambiental tem estimulado a adaptação do método da PPI e sua automatização nos laboratórios de rotina em outros países, com o intuito de substituir os métodos que utilizam o dicromato (GALLIASSI et al., 2002).

Mesmo assim, o método da queima úmida por dicromato é o mais utilizado nos laboratórios brasileiros por vários motivos, dentre os quais se destacam a facilidade de execução, baixo custo de implantação, obtenção de resultados relativamente rápidos, facilidade de adequação à rotina dos laboratórios e resultados precisos (FARINE et al., 2011).

Contudo, este método apresenta a desvantagem da presença de metais pesados, com destaque para o cromo hexavalente, em efluentes oriundos de laboratórios de análise de solo, o que caracteriza este efluente como resíduo perigoso, e o mesmo deve ser destinado de forma adequada (BAKALIAN, 2012).

## 5.2.2 Legislação ambiental vigente

A legislação que regulamenta o lançamento de efluentes em corpos hídricos é a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011). Esta Resolução dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução CONAMA nº 357, de 13 de junho de 2005.

A Tabela 5.1 mostra os limites máximos de lançamento para alguns metais e pH de acordo com a Resolução CONAMA nº 430/11 (BRASIL, 2011).

Tabela 5.1 - Limites máximos permitidos para lançamentos de efluentes de acordo com a Resolução CONAMA 430/11

Parâmetro	Limite máximo
pH	5 a 9
Cádmio Total	0,2 mg/L Cd
Chumbo Total	0,5 mg/L Pb
Cobre Dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo Hexavalente	0,1 mg/L Cr <sup>+6</sup>
Cromo Trivalente	1,0 mg/L Cr <sup>+3</sup>
Ferro Dissolvido	15,0 mg/L Fe
Manganês	1,0 mg/L Mn
Zinco Total	5,0 mg/L Zn

Fonte: BRASIL, 2011

Em geral a concentração destes metais no efluente de laboratórios de análises de solo é muito superior aos limites exigidos pela legislação para o lançamento deste em corpos hídricos. Portanto, este tipo de efluente necessita de uma maior quantidade de estudos para o tratamento, e conseqüente remoção de metais antes do lançamento no meio ambiente.

### 5.2.3 Tecnologias de remoção de metais de efluentes

A remoção dos metais pesados presentes em efluentes industriais pode ser feita por diversos processos, tais como precipitação por via química, osmose reversa, coagulação e filtração, adsorção com carvão ativado ou alumina e oxirredução.

A seleção do tratamento mais adequado depende da concentração inicial do metal, dos componentes na água residual, do capital de investimento e custo operacional, da flexibilidade da planta e do impacto ambiental (KURNIAWAN et al., 2006).

O método mais empregado para a remoção de espécies metálicas em altas concentrações é a precipitação química, devido à simplicidade do processo e ao baixo custo de capital exigido. Entretanto, este método não é efetivo para a redução de metais quando a concentração destes se encontra na faixa de 1 a 100 mg/L (GUPTA e RASTOGI, 2009) e, desta forma, não permite atingir os padrões exigidos pelas normas ambientais. De acordo com Hamza et al. (2010) esta faixa de concentração permite a utilização da biossorção para a remoção de metais pesados de efluentes.

A precipitação química apresenta como desvantagem o fato de que pode produzir grandes quantidades de lodo, gerando resíduos secundários de difícil tratamento (FU e WANG, 2011). Além do lodo, ainda se faz necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente antes do seu descarte nos corpos hídricos.

As resinas de troca iônica são muito utilizadas nas indústrias para a remoção de íons em água potável ou de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes contendo metais pesados é economicamente inviável (FU e WANG, 2011; KURNIAWAN et al., 2006).

Além disso, as resinas precisam ser regeneradas frequentemente quando utilizadas para tratamento de efluentes gerando volumes expressivos de efluentes secundários tóxicos. Por este motivo e, aliado aos custos elevados, as resinas não podem ser utilizadas em larga escala (FU e WANG, 2011; KURNIAWAN et al., 2006).

Assim como um sistema secundário e/ou de polimento, os efluentes podem ser tratados utilizando produtos de origem biológica por meio da biossorção e bioacumulação. Estas são soluções eficientes e úteis que foram encontradas pela observação dos processos naturais, pois tanto a biossorção como a bioacumulação participam do ciclo da matéria no meio ambiente (CHOJNACKA, 2010; REHMAN, SHAKOORI e SHAKOORI, 2006).

A biossorção e a bioacumulação podem ser adotadas para diversos tipos de efluentes, incluindo: indústria metalúrgica, de galvanoplastia, acabamentos metálicos e fabricação de placas de circuito impressos, chorume, água de superfície e subterrânea (CHOJNACKA, 2010).

Existe uma vasta gama de biossorbentes (quitosana, bactérias, fungos e levedu-

ras, algas marinhas, resíduos agrícolas e industriais), assim como de metais que podem ser removidos por estes processos (alumínio, arsênio, cádmio, cromo, cobalto, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, ouro, prata, platina, selênio, telúrio, urânio, vanádio e zinco) (DITTER, 2011; MIMURA et al., 2010; VELÁSQUEZ e DUSSAN., 2009; PRAKASHAM et al., 1999; PARK et al., 2005; LOUKIDOU et al., 2004).

### **Biossorção e bioacumulação**

Os processos de biossorção e de bioacumulação ocorrem permanentemente no meio ambiente e são realizados por todos os tipos de biomassas. E também ocorrem acidentalmente em estações de tratamento de efluente e em processos de biorremediação (REHMAN, SHAKOORI e SHAKOORI, 2006).

No ambiente, o ser humano não é capaz de controlar estes processos, entretanto ele pode encontrar aplicações na prática industrial sob condições de operação controladas (REHMAN, SHAKOORI e SHAKOORI, 2006).

Tanto na biossorção como na bioacumulação, se um produto químico solúvel está presente em um ambiente aquoso, onde a biomassa também pode ser encontrada, este produto (sorbato) interage com o material biológico (biossorvente), ficando preso na superfície da parede celular por biossorção ou fica acumulado dentro da célula por bioacumulação (CHOJNACKA, 2010; REHMAN, SHAKOORI e SHAKOORI, 2006).

A principal diferença entre a biossorção e a bioacumulação está no fato que no primeiro processo os poluentes ficam adsorvidos na superfície da parede celular e no segundo, além da adsorção, ocorre também o acúmulo do poluente no interior da célula (CHOJNACKA, 2010).

A biossorção é um processo físico-químico análogo à adsorção convencional ou troca iônica. A diferença está na natureza do adsorvente ou sorvente, que neste caso, é um material de origem biológica. Portanto é um processo metabolicamente passivo e, quando o equilíbrio é atingido, o sorvente pode permanecer no sistema de tratamento ou ser removido, se o sorbato for reutilizado (CHOJNACKA, 2010).

Na bioacumulação, após o equilíbrio sistemático passivo, o processo continua, ou seja, a biossorção é o primeiro estágio e estágios subsequentes estão relacionados ao transporte para o interior da célula. Assim, quando ocorre a bioacumulação, mais sítios de ligação para remoção dos poluentes estão disponíveis e níveis mais baixos de concentrações residuais podem ser atingidos. Porém, para que o processo ocorra, algumas condições precisam ser preenchidas, tais como fornecimento de fontes de carbono, nutrientes, oxigênio, dentre outras. De forma geral, a bioacumulação ocorre devido ao cultivo de organismos na presença de poluentes que devem ser removidos (CHOJNACKA, 2010).

Pelo fato de que a biomassa biossorve ou bioacumula substâncias químicas poluentes esta se torna tóxica. Assim deve ser realizada a recuperação e a regeneração da biomassa ou deve ser dado um destino adequado à mesma quando os processos de biossorção e bioacumulação são adotados para a remoção de

metais em efluentes.

## **5.3 Efluente Gerado no Laboratório de Análises Físico-Químicas Interpartner**

O Laboratório de Análises Físico-Químicas Interpartner, situado no município de Ponta Grossa (PR) trabalha para o setor agrícola, onde são realizadas análises de solo, controle de qualidade de empresas produtoras de fertilizantes, corretivos, adubos foliares, bem como do setor ambiental, onde são realizadas análises de água, efluentes e resíduos.

As análises de matéria orgânica geram um efluente contendo altas concentrações de cromo. Por ano, o laboratório realiza em média 20.000 análises de solo de todas as regiões do Brasil. Para cada amostra são gerados 100 mL de efluente bruto somado com mais dois enxárgues da vidraria com água, ou seja, de 200 mL a 250 mL por amostra, totalizando de 4 a 5 m<sup>3</sup> de efluente por ano.

Desde 1994 os efluentes gerados contendo metais são segregados e armazenados temporariamente em tambores plásticos de 50 L. Os tambores são identificados e encaminhados para uma empresa especializada em tratamento de resíduos Classe I, de acordo com a ABNT NBR 10004.

## **5.4 Metodologia**

Este estudo foi realizado com o intuito de propor um tratamento do efluente bruto proveniente das análises do teor de matéria orgânica realizadas no laboratório de solos. No tratamento adotado foram realizadas duas etapas: redução e precipitação de metais (para a remoção, principalmente, de cromo e ferro) e bi-ossorção dos metais residuais utilizando resíduo de levedura cervejeira (para o polimento do efluente visando o descarte de acordo com os padrões exigidos pela legislação).

### **5.4.1 Efluente estudado**

O efluente utilizado foi obtido junto ao Laboratório de Análises Físico-Químicas Interpartner (Ponta Grossa-PR). As amostras cedidas para este estudo foram do descarte da análise do teor de matéria orgânica que contém altas concentrações de metais. Estas amostras (2 L) foram coletadas semanalmente durante um período de 4 meses. Como este efluente possui composição relativamente homogênea e constante, podendo variar apenas em função dos solos analisados, mas não de forma significativa, a amostragem foi realizada de forma simples. Porém, para garantir a perfeita homogeneização, a cada volume coletado, foi realizada a mistura do efluente.

## Caracterização do efluente

O efluente bruto foi caracterizado com relação ao pH e metais pesados (Cr, Cu, Fe, Zn, Cd, Mn, Pb). Os ensaios foram realizados em triplicata. A metodologia analítica foi realizada de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Os parâmetros escolhidos foram definidos com base nos reagentes do protocolo analítico e dos possíveis produtos formados durante as análises de matéria orgânica do solo.

O pH foi medido potenciométricamente (Denver, modelo UB-10) usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata.

Os metais foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (Agilent - Modelo 55A). A digestão foi realizada transferindo-se uma quantidade apropriada de amostra em um béquer para se chegar ao nível de concentração do metal desejado. Na sequência foram adicionados 5 mL de HNO<sub>3</sub> 65% e o béquer foi coberto com um vidro de relógio e colocado na chapa aquecedora de forma que a amostra fosse reduzida para o menor volume possível (10 a 20 mL) sem deixar secar. Quando necessário foi adicionado HNO<sub>3</sub> 65% até que a digestão estivesse completa. Após esfriar, a amostra foi transferida para um balão volumétrico, completando-se o volume para 50 mL, e filtrada com papel qualitativo e em seguida foi realizada a leitura de absorção atômica. As curvas analíticas do espectrofotômetro de absorção atômica foram preparadas a partir de soluções padrões (Specsol) de 1.000 mg/L. As concentrações dos pontos foram 0,0; 0,5, 1,0, 3,0 e 5,0 mg/L para cada metal analisado.

### 5.4.2 Tratamento do efluente

O efluente avaliado, por conter alto teor de cromo, foi inicialmente tratado por redução e precipitação do cromo hexavalente e na sequência por biossorção com resíduo de *S. cerevisiae*. A metodologia adotada está apresentada a seguir.

#### Redução e precipitação do cromo hexavalente presente no efluente

A redução e precipitação do cromo foi realizada utilizando bissulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>) P.A. (99,0%) (Vetec) como agente redutor e solução de hidróxido de sódio (NaOH) 45% (m/v) como agente precipitante. Nas amostras semanais de 2 L foi adicionado 1 mL do indicador difenilamina 0,5% (m/v em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e acrescentado bissulfito de sódio P.A. até que a coloração do efluente mudasse de azul escuro para verde escuro. A mudança de coloração indica que todo o cromo hexavalente (Cr<sup>+6</sup>) foi reduzido para cromo trivalente (Cr<sup>+3</sup>), sua forma menos tóxica, dando-se sequência aos testes de precipitação.

Após a redução da amostra foi realizada a precipitação do cromo trivalente. Os ensaios de precipitação foram realizados em béquer de 250 mL, dos quais foram retiradas alíquotas de 100 mL do efluente. Ao efluente foi adicionada a solução de NaOH de 45% (m/v) para atingir diferentes valores de pH. O pH adotado para a precipitação do cromo trivalente foi pH 7,0. Após o término da precipitação, amostras

do sobrenadante foram retiradas para a quantificação do cromo e demais metais e avaliação da eficiência do processo.

### **Biossorção simultânea de metais do efluente por *Saccharomyces cerevisiae* em batelada**

A biossorção em batelada foi realizada colocando-se o efluente em contato com o biossorvente (resíduo de *S. cerevisiae* viva) em frasco Erlenmeyer de 250 mL. Amostras de 100 mL de efluente tratado por redução e precipitação foram utilizadas. O pH foi ajustado para 6,0 utilizando HCl 0,1 N e adicionou-se 1,5 g de resíduo úmido de *S. cerevisiae*. O efluente foi mantido sob agitação e temperatura (25 °C) constantes durante 4 horas. Após 4 horas foram retiradas alíquotas do sobrenadante as quais foram submetidas à filtração a vácuo utilizando membrana (UNIFILL) com poros de 0,45  $\mu\text{m}$  para a quantificação dos metais e avaliação da eficiência do processo.

O resíduo de levedura cervejeira utilizado neste estudo foi cedido pela Microcervejaria Schultz, localizada em Ponta Grossa (PR). O material (biomassa) assim que recebido foi lavado com água destilada (três lavagens) para remoção do excesso de cerveja e armazenado sob refrigeração ( $T \leq 4$  °C) até o momento do uso.

## **5.5 Resultados e Discussão**

### **5.5.1 Caracterização do efluente**

As análises para a quantificação dos metais presentes e caracterização do efluente foram realizadas considerando os reagentes e soluções utilizados no procedimento de quantificação do teor de matéria orgânica no solo.

Além destas análises também foi avaliada a presença de outros metais pesados (chumbo, manganês, zinco, cobre e cádmio) devido à ocorrência natural destes em solos e para que uma avaliação de afinidade entre os metais e o biossorvente pudesse ser realizada. A Tabela 5.2 mostra a caracterização do efluente bruto.

Tabela 5.2 - Caracterização do efluente bruto do Laboratório Interpartner

Parâmetro	Concentração do efluente (mg/L)	Limite CONAMA 430/11 (mg/L)
<b>pH</b>	<b>0,0</b>	5,0 a 9,0
<b>Fe</b>	<b>3.040,0 ± 125,0</b>	15,0
<b>Cr<sup>+3</sup></b>	<b>1.880,0 ± 112,0</b>	1,0
<b>Pb</b>	<b>1,23 ± 0,60</b>	0,5
<b>Mn</b>	<b>12,5 ± 3,25</b>	1,0
<b>Zn</b>	<b>10,5 ± 2,15</b>	5,0
Cu	0,50 ± 0,32	1,0
<b>Cd</b>	<b>0,32 ± 0,25</b>	0,2

Obs.: Os valores em negrito indicam os parâmetros que estão acima do limite máximo permitido pela Resolução CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011).

A caracterização do efluente mostrou que, exceto para o cobre, os demais parâmetros analisados estavam acima dos limites estabelecidos pela Resolução CO-NAMA 430/11 (BRASIL, 2011).

Devido as análises para a determinação da matéria orgânica no solo serem realizadas em meio ácido, utilizando-se ácido sulfúrico, o pH do efluente bruto foi extremamente ácido, ou seja com pH zero.

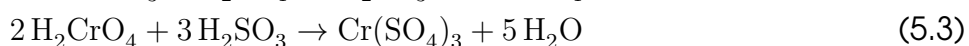
Os valores elevados de ferro e cromo obtidos no efluente bruto são provenientes dos reagentes analíticos utilizados no protocolo analítico adotado para a determinação da matéria orgânica no solo.

Os demais metais são naturais dos solos analisados e a variação dos resultados encontrados pode estar relacionada com o fato de que, no Laboratório Interpartner, são analisados solos de diferentes regiões do território nacional.

### **5.5.2 Tratamento do efluente por redução e precipitação (Etapa Química)**

A primeira etapa do tratamento do efluente foi por redução do cromo hexavalente para cromo trivalente seguida da precipitação do cromo trivalente na forma de hidróxido de cromo.

As reações de redução (Reações 5.2 e 5.3) ocorrem apenas em meio ácido, com valores de pH abaixo de 3,0.



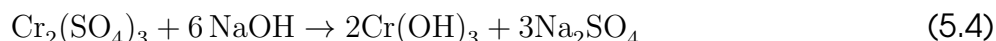
No caso deste efluente não foi necessário realizar a acidificação do meio, pois a determinação de matéria orgânica no solo, que gera este efluente, utiliza ácido sulfúrico para a queima úmida por dicromato resultando em um efluente com pH 0,0 (Tabela 5.2).

Na redução do cromo hexavalente (Reação 5.3) foi utilizado como indicador a difenilamina, ao invés da determinação da concentração do metal para posterior cálculo estequiométrico. Na presença deste indicador ocorreu a mudança da coloração do efluente. Antes de realizar a reação de redução com bissulfito de sódio o efluente apresentava coloração azul escuro, na presença de difenilamina e após a reação de redução, observou-se que a coloração do efluente era esverdeada e bem mais clara, o que indicava que o cromo hexavalente foi reduzido para cromo trivalente.

O uso da difenilamina, como indicador, teve o objetivo de diminuir o tempo e os custos do processo de tratamento do efluente.

Após a reação de redução foi realizada a reação de precipitação (Reação 5.4). O sulfato de cromo formado encontrava-se solubilizado e apesar de estar em

uma forma de menor toxicidade, não pode ser lançado diretamente nos corpos hídricos.



Segundo Claas e Maia (1994) a reação de precipitação do cromo trivalente ocorre entre pH 8,0 a 8,5, sendo que em valores menores o  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$  permanece em solução e em valores maiores (acima de 9,0) ocorre a formação de "cromito" ( $\text{CrO}_2$ ), o qual também é solúvel.

De acordo com Matsumoto (2006) em resíduos de galvanoplastia o pH ótimo para precipitação do cromo é de 9,70, ou seja, valores elevados de pH favorecem a precipitação do cromo trivalente.

Contudo, de acordo com os estudos de Billerbeck (2013), o pH ideal para a precipitação do cromo trivalente neste tipo de efluente é o neutro, ou seja, pH 7,0.

Após a etapa de redução e precipitação foi realizada a caracterização do efluente tratado. As análises foram realizadas em amostras do sobrenadante e a Tabela 5.3 mostra os resultados obtidos e a eficiência desta etapa do tratamento.

Tabela 5.3 - Caracterização do efluente tratado (Etapa 1)

Parâmetro	Concentração no efluente (mg/L)		Eficiência da remoção de metais por redução e precipitação (%)
	Bruto	Tratado (Etapa 1)	
pH	0,0 ± 0,0	7,00 ± 0,05	-
Fe	3.040,0 ± 125,0	1,49 ± 0,03	99,95
<b>Cr<sup>+3</sup></b>	<b>1.880,0 ± 112,0</b>	<b>1,29 ± 0,05</b>	99,93
<b>Pb</b>	<b>1,23 ± 0,60</b>	<b>1,20 ± 0,08</b>	2,44
Mn	12,5 ± 3,25	0,12 ± 0,02	99,04
Zn	10,5 ± 2,15	0,15 ± 0,01	98,57
Cu	0,50 ± 0,32	0,19 ± 0,02	62,00
<b>Cd</b>	<b>0,32 ± 0,25</b>	<b>0,30 ± 0,03</b>	6,25

Obs.: Os valores em negrito indicam os parâmetros que estão acima do limite máximo permitido pela Resolução CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011).

Como pode ser observado na Tabela 5.3, mesmo após a etapa de redução e precipitação, os metais cromo, chumbo e cádmio se mantiveram com níveis elevados no efluente analisado e acima do permitido pela legislação, o que era esperado, pois de acordo com Gupta e Rastogi (2009) este método não é efetivo para concentrações acima da faixa de 1 a 100 mg/L.

O lodo ou precipitado depositado ao fundo do recipiente apresentou coloração verde claro e o sobrenadante era translúcido e levemente amarelado. O sobrenadante foi separado e armazenado para posterior utilização nos ensaios de bioadsorção.

Caixas plásticas foram utilizadas para armazenar o lodo resultante da etapa química. O lodo foi seco ao ar em ambiente externo protegido e a evaporação da

água ocorreu de forma lenta, sendo que a secagem total foi obtida em torno de 90 dias. O resíduo sólido seco foi encaminhado para a destinação final por empresa especializada em Resíduos Classe I.

### 5.5.3 Tratamento do efluente por biossorção de metais com resíduo de *Saccharomyces cerevisiae* (Etapa de Biossorção)

De acordo com Billerbeck (2013) a eficiência da biossorção é melhor quando se utiliza a levedura liofilizada, provavelmente devido aos mecanismos de retenção envolvidos e/ou reserva de nutrientes.

Contudo, o uso do resíduo de levedura cervejeira permite realizar o tratamento do efluente por biossorção com menor custo, sem a necessidade de ativação da levedura liofilizada e, conseqüentemente, apresenta vantagens ambientais. Desta forma neste estudo foi utilizado somente o resíduo de levedura *S. cerevisiae* viva.

Para a biossorção de cromo trivalente, de acordo com Billerbeck (2013), as condições ótimas para este tipo de efluente, utilizando como biossorvente resíduo de *S. cerevisiae*, foram temperatura de 25 °C, pH igual a 6,0 e concentração de biomassa igual a 1,5 g/100 mL. Assim estas condições foram adotadas para realizar a biossorção simultânea de metais em batelada e remover os metais ainda presentes no efluente tratado.

Após a etapa de biossorção foi realizada a caracterização do efluente tratado em relação aos metais presentes. Os resultados obtidos, bem como a eficiência desta etapa do tratamento, estão mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Caracterização do efluente tratado por biossorção simultânea de metais

Metal	Concentração inicial (mg/L)	Concentração após a biossorção (mg/L)	Eficiência da remoção de metais por biossorção (%)
Cr <sup>+3</sup>	1,73	0,20 ± 0,010	88,44
<b>Cd</b>	<b>0,18</b>	<b>0,16 ± 0,005</b>	11,11
<b>Pb</b>	<b>1,08</b>	<b>0,81 ± 0,010</b>	25,00
Fe	0,98	0,08 ± 0,000	91,84
Cu	0,15	0,11 ± 0,005	26,67
Mn	0,17	0,09 ± 0,000	47,06
Zn	0,45	0,34 ± 0,005	24,44

Obs.: Os valores em negrito indicam os parâmetros que estão no limite máximo permitido ou acima deste pela Resolução CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011).

Os ensaios de biossorção simultânea de metais realizados, utilizando o resíduo de levedura da indústria cervejeira, apresentaram resultados satisfatórios removendo parcialmente todos os metais.

Estes resultados indicaram (Tabela 5.4), que para a biossorção simultânea de metais, em efluente de laboratório de análises de solo, utilizando resíduo de *S. cerevisiae* a ordem de biossorção foi Cr > Fe > Pb > Zn > Mn > Cu e Cd.

Mattuschka e Straube (1993) utilizaram um resíduo de biomassa da indústria farmacêutica, *Streptomyces noursei*, para a bio sorção de metais e os resultados obtidos levaram à seguinte ordem de bio sorção de metais: Cr > Pb > Cu > Zn > Cd.

Neste estudo a ordem foi similar para o cromo, chumbo e cádmio, porém para o cobre e zinco a ordem foi invertida. Como citado por Volesky (2001) e também observado neste estudo, esta seletividade depende do tipo de biomassa e da composição da solução.

Os metais que apresentaram a melhor eficiência de bio sorção foram o ferro (91,84%) e o cromo trivalente (88,44%). Gupta, Shrivastava e Jain (2001) obtiveram uma eficiência de bio sorção para o cromo hexavalente (concentração inicial de 1 mg/L) utilizando a alga *Spyrugira* sp. de aproximadamente 23% e Cossich (2000) obteve uma eficiência de bio sorção do cromo trivalente (concentração inicial de 161,92 mg/L) utilizando a alga *Sargassum* sp. foi de aproximadamente 50%.

A eficiência de bio sorção de cromo trivalente, para o efluente avaliado, foi superior 88%, o que indica que a concentração inicial, o tipo de biomassa e o metal a ser bio sorvido influenciam no processo.

Contudo a eficiência de remoção para alguns metais avaliados como o cádmio e chumbo foi baixa, de 11% e 25%, respectivamente. Com esta baixa remoção o cádmio ficou com concentração (0,16 mg/L) muito próxima ao limite estabelecido pela Resolução CONAMA 430/11 (0,20 mg/L), e o chumbo ficou com concentração acima dos níveis estabelecidos pela legislação.

De acordo com Mattuschka e Straube (1993) a capacidade de bio sorção do cromo pelo *Streptomyces noursei* é maior que a do chumbo, fato também observado neste estudo com a *S. cerevisiae*. Em relação ao cobre o processo foi inverso, ou seja, a bio sorção do cobre foi maior que a do chumbo.

Mattuschka e Straube (1993) também observaram que para a bio sorção seletiva, quando todos os íons metálicos foram misturados numa solução, a sorção do cromo foi diminuída quando o chumbo estava presente, possivelmente por um efeito de competição. Este efeito não foi avaliado neste estudo.

Com estes resultados foi possível observar que a remoção dos metais do efluente analisado é viável e pode ser obtida por um método simples, que permite o reaproveitamento de um resíduo industrial e de baixo custo em relação a outras tecnologias de polimento como adsorção, precipitação química, evaporação, osmose reversa e troca iônica.

As condições adotadas na bio sorção, cujos resultados estão mostrados na Tabela 5.4, favorecem a remoção de ferro e cromo. Porém no efluente tratado, após a etapa de bio sorção, o chumbo e o cádmio se encontram um pouco acima dos limites estabelecidos pela legislação vigente. Assim uma proposta para a remoção destes metais do efluente do laboratório de análises de solo foi avaliada e para tal foi adotado o modelo proposto por Billerbeck (2013).

#### 5.5.4 Proposta de tratamento para o efluente de laboratórios de análise de solos

Com o modelo apresentado por Billerbeck (2013) para este efluente foi calculada a eficiência ótima para a biossorção de cádmio e chumbo. As condições ótimas para remoção destes metais foram pH igual a 7,0; concentração de resíduo de *S. cerevisiae* igual a 2,0 g/100 mL e temperatura de 30 °C. Nestas condições a eficiência da remoção de metais por biossorção está mostrada na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Eficiência para a biossorção de metais utilizando resíduo de *S. cerevisiae* em condições otimizadas para cádmio e chumbo

Metal	Eficiência da remoção de metais por biossorção (%)
Cr <sup>+3</sup>	79,19
Cd	27,78
Pb	27,78
Fe	70,41
Cu	40,00
Mn	58,82
Zn	42,22

Fonte: Adaptado de Billerbeck (2013)

Com base nos dados de eficiência apresentados nas Tabelas 5.3 e 5.5 foi proposto um tratamento para este efluente. Este tratamento consiste da etapa química (redução e precipitação) seguida de etapas de biossorção utilizando resíduo de *S. cerevisiae* viva como biossorvente, além de etapas de separação de sólidos como mostra a Figura 5.1.

Na etapa química ocorrem as reações de redução do cromo hexavalente a trivalente e de precipitação do cromo trivalente. Como o efluente apresenta pH ácido é necessário realizar o ajuste do mesmo. Após a redução do cromo hexavalente o pH deve ser ajustado em 7,0 para que a precipitação dos metais ocorra com boa eficiência.

Ao realizar este tratamento é gerado um resíduo sólido na etapa de precipitação. Assim após a etapa de precipitação foi proposto o uso de filtração, no qual pode ser adotado um filtro prensa. O uso deste tipo de filtro resulta num lodo de baixa umidade reduzindo o tempo de separação, porém a separação do lodo também pode ser realizada por decantação, sendo que neste caso o tempo de decantação deve ser em torno de 24 horas.

Antes da etapa de biossorção o efluente, que se encontra a 65 °C, devido ao processo ser exotérmico, deve ser resfriado até atingir 30 °C antes da etapa de biossorção. A proposta é que o resfriamento seja natural, em ambiente protegido. Porém também pode ser adotado um trocador de calor de tubo duplo.

Na etapa de biossorção, como o efluente apresenta baixas concentrações de metais, porém ainda superiores ao exigido pela legislação, o efluente passa por três etapas de biossorção. As etapas de biossorção ocorrem nas condições em que a eficiência de remoção do chumbo foi favorecida (BILLERBECK,2013), ou seja, com

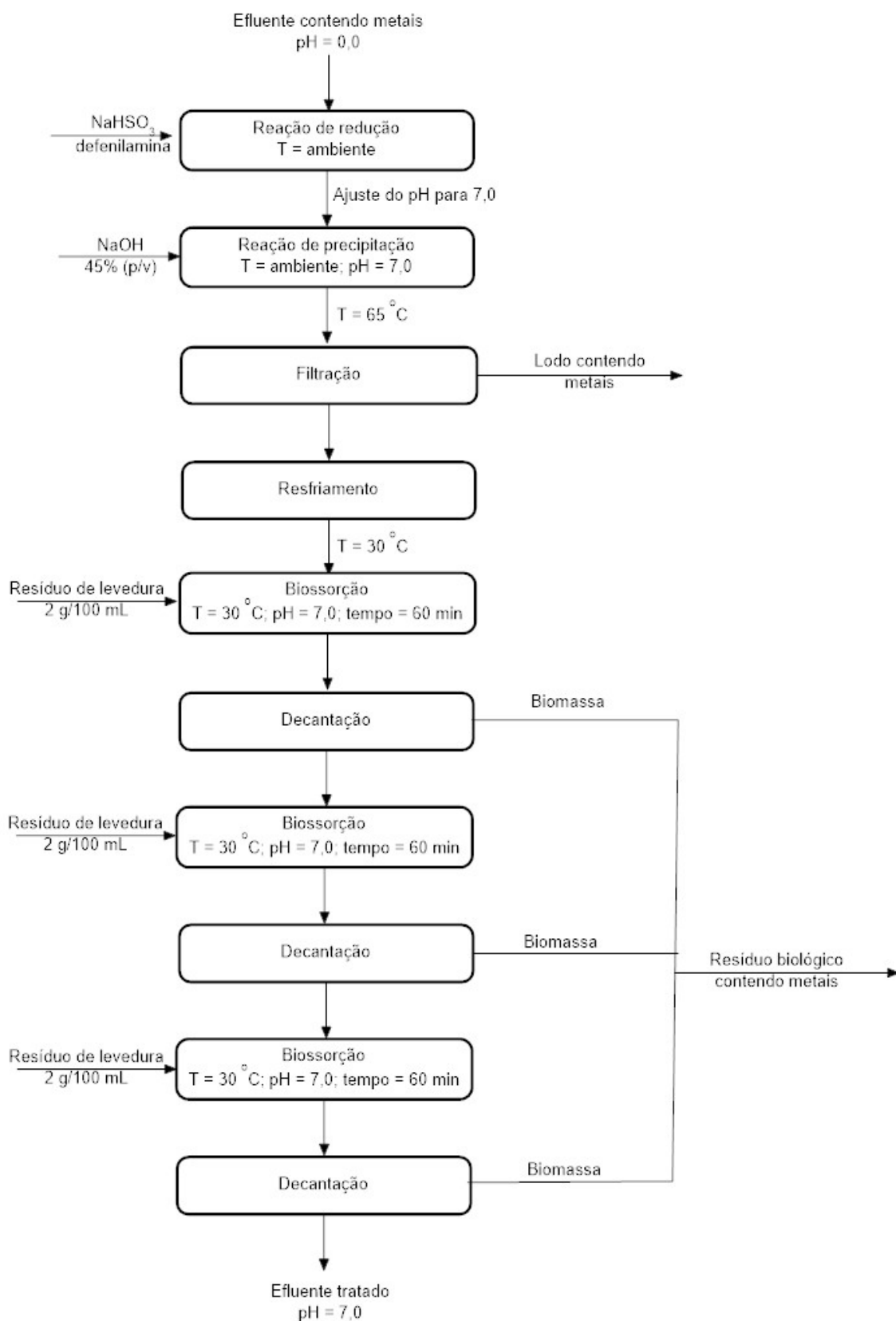


Figura 5.1 – Proposta de tratamento do efluente do laboratório de análise de solos por redução, precipitação e biossorção

pH 7,0, concentração de biomassa de 2,0 g/100 mL e temperatura de 30 °C.

As etapas de biossorção também apresentam um resíduo sólido: a biomassa.

Para a separação da biomassa do efluente foi proposto o uso de decantação. A quantidade de efluente é relativamente baixa, em torno de 4 m<sup>3</sup>/ano e, portanto, não se justifica o uso da filtração após as etapas de bioissorção.

Com o tratamento proposto para este efluente seria possível reduzir a concentração de metais e atender a legislação. A Tabela 5.6 mostra a concentração dos metais no efluente bruto e a provável concentração dos metais após a etapa química (redução e precipitação) e as três etapas de bioissorção, as quais estão identificadas por I, II e III.

Tabela 5.6 - Simulação da concentração utilizando o tratamento proposto

Metal	Concentração do metal no efluente (mg/L)					Limite (mg/L)
	bruto	quim. <sup>1</sup>	bio. I <sup>2</sup>	bio. II <sup>2</sup>	bio. III <sup>2</sup>	
Cr <sup>+6</sup>	<b>1.880,00</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,1
Cr <sup>+3</sup>	-	<b>1,29</b>	0,27	0,06	0,01	1,0
Cd	<b>0,32</b>	<b>0,30</b>	<b>0,22</b>	0,16	0,11	0,2
Pb	<b>1,23</b>	<b>1,20</b>	<b>0,87</b>	<b>0,63</b>	0,45	0,5
Fe	<b>3.040,00</b>	1,49	0,44	0,13	0,04	15,0
Cu	<b>0,50</b>	0,19	0,11	0,07	0,04	1,0
Mn	<b>12,50</b>	0,12	0,05	0,03	0,02	1,0
Zn	<b>10,50</b>	0,15	0,09	0,05	0,03	5,0

<sup>1</sup>quim. – etapa química: pH = 7,0; T = ambiente <sup>2</sup>bio. – etapa de bioissorção: C = 2,0 g /100 mL; pH = 7,0; T = 30 °C

Obs.: Os valores em negrito indicam os parâmetros estão acima do limite máximo permitido pela Resolução CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011).

Os dados da Tabela 5.6 mostram que com o tratamento proposto seria possível obter um efluente de acordo com o exigido pela legislação em vigor. Com a etapa química a redução de ferro, cobre, manganês e zinco estão abaixo do exigido pela Resolução CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011). Após a primeira etapa de bioissorção (I) com o resíduo de levedura, como a eficiência de bioissorção do cromo trivalente, nas condições propostas, é de 79,2%, a concentração deste metal seria reduzida de 1,29 mg/L para 0,27 mg/L, e assim estaria com um valor inferior ao limite legal.

O cádmio e o chumbo apresentaram uma eficiência de remoção (27,8%), bem mais baixa do que a do cromo trivalente (79,2%), assim estes metais não se enquadram nos limites legais após a primeira etapa de bioissorção (I) sendo necessárias mais duas etapas de bioissorção (II e III). Com os dados obtidos por simulação, na segunda etapa de bioissorção (II), a concentração de cádmio no efluente seria adequada. Porém, para o chumbo, como a concentração deste metal no efluente era elevada, uma terceira etapa de bioissorção (III) seria necessária para atingir os limites legais.

Ao final do tratamento proposto a concentração total de metais no efluente seria inferior a 1 mg/L, indicando uma boa eficiência do tratamento. O lodo e a biomassa gerados no tratamento, por conterem metais pesados, devem ser destinados de forma adequada (aterro Classe I).

Contudo, esta proposta necessita ser testada e validada antes da sua implantação para confirmar a eficiência do tratamento, bem como a viabilidade econômica do mesmo.

## 5.6 Considerações Finais

A remoção de metais presentes em efluentes de laboratórios de análises químicas de solo deve ser eficiente e segura de forma a tratar o efluente para que a legislação seja cumprida. Este tipo de efluente apresenta concentrações elevadas de metais altamente tóxicos tais como cromo, ferro, cádmio, chumbo, cobre, manganês e zinco e, portanto, não deve ser lançado em corpos hídricos como recomenda a Resolução CONAMA 430/11.

O tratamento deste tipo de efluente é realizado por redução e precipitação química dos metais, método clássico e que é utilizado no Brasil amplamente devido à facilidade de execução e baixo custo, porém este tratamento não permite atender a legislação em relação ao cromo, cádmio e chumbo para o efluente avaliado.

A proposta de tratamento para o efluente de laboratório de análise de solo avaliada neste estudo associou ao tratamento clássico a operação de biossorção a qual apresentou resultados satisfatórios e inovou ao utilizar como biossorvente resíduo de *S. cerevisiae*, um resíduo proveniente da indústria cervejeira.

Na etapa de redução e precipitação química (etapa química) permitiu a redução da concentração dos metais presentes no efluente com uma eficiência de remoção superior a 98,6%, exceto para o chumbo e cádmio. Contudo mesmo com a eficiência de remoção elevada o efluente não se encontrava de acordo com o permitido na Resolução CONAMA 430/11. O uso da biossorção adotando resíduo de levedura (etapa de biossorção) apresentou resultados positivos e permitiu a remoção simultânea de todos os metais com uma eficiência mínima de 27,8%, porém nesta etapa foi necessário o contato com a biomassa por três vezes consecutivas para enquadrar todos os metais avaliados na legislação em vigor.

Os resultados mostraram que, se confirmado o êxito da proposta apresentada para tratar o efluente gerado no laboratório de análises químicas de solo Interpartner (Ponta Grossa – PR), os limites exigidos pela Resolução CONAMA 430/11 serão atendidos para todos os parâmetros avaliados.

O tratamento proposto neste estudo apresenta a grande vantagem de se utilizar uma metodologia simples (redução, precipitação e biossorção), de baixo custo e que permite o aproveitamento de resíduo de levedura para o tratamento de um efluente com alta concentração de metais.

## 5.7 Agradecimentos

Ao Laboratório Interpartner por ceder o efluente e à Microcervejaria Schultz por fornecer o resíduo de levedura que permitiram a realização deste estudo.

## 5.8 Referências Bibliográficas

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22<sup>o</sup> ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington: 2012.

BAKALIAN, A. C. **Caracterização e Tratamento do Efluente de Solução Sulfocrômica Utilizada em Análise de Solos**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). Setor de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental. Universidade de Santa Cruz do Sul. Santa Cruz do Sul, 2012.

BILLERBECK, T. N. **Remoção de Metais de Efluente de Laboratórios de Análise de Solo por Meio da Biossorção com Resíduo de *Saccharomyces cerevisiae***. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial). Setor de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 430. 13 de maio de 2010**.- In Resoluções: 2010.

CHOJNACKA, K. Biosorption and Bioaccumulation–The Prospects for Practical Applications. **Environment International**. v.36(3), p.299-307, 2010.

CLAAS, I. C., MAIA, R. A. M. **Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes**. Porto Alegre: SENAI-RS, 1994.

COSSICH, E. S. **Biossorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade de Campinas. Campinas, 2000.

DAS, N., VIMALA, R. e KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals - An overview. **Indian Journal of Biotechnology**. v. 7, p. 159-169, 2008.

DE BORBA, T. R. **Estudo da Aplicação de Biossorbentes no Tratamento de Rejeitos Radioativos Líquidos Contendo Amerício - 241**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). IPEN. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

DIAS, J. C. e DE LIMA, W. N. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista Científica da UFPA**. Vol. 4, abril, 2004.

DITTERT, I. M. **Remoção de espécies de cromo em águas contaminadas utilizando alga marinha como adsorvente**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal

de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.

DONGHEE, P., YEOUNG-SANG, Y. e MOON, P. J., Studies on hexavalent chromium bi-  
osorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. **Chemosphere**. Vol. 60, p.  
1356-1364, September, 2005.

FARINE, E. L., MOREIRA, D. A., NARDO, A. E., CAMARGO, I. S.P, JORDÃO, L., GER-  
MANO, M. G., KLEINERT, J. e JUNIOR, A. O. Comparação de dois métodos para  
determinação do teor de carbono orgânico do solo. VI Jornada Acadêmica da  
Embrapa Soja. **Resumos expandidos**, 2011.

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

GADD, G. M., Accumulation of metals by microorganisms and algae. In: **Biotechno-  
logy**, Vol. 6b, Special Microbial Processes. Editores. REHM, H. J. e WEINHEIM, V. C. H.  
p. 401-433, 1988.

GALLIASSI, K., CALDEIRA, M. H., CERETTA, C. A. e ALEXANDRE, P. **Análise da matéria  
orgânica do solo utilizando o método da perda de peso por ignição**. Reunião Sul-  
Brasileira de Ciência do Solo. v.4, 2002.

GUIMARÃES, G. A.; BASTOS, J. B. e LOPES, E. C. **Métodos de análise física, química e  
instrumental de solos**. p.112-120. IPEAN: Belém, 1970.

GUPTA, V. K., SHRIVASTAVA, A. K., e JAIN, N.. Biosorption of chromium (VI) from aque-  
ous solutions by green algae *Spirogyra species*. **Water Research** 35.17 p.4079-4085,  
2001.

GUPTA, V. K. e RASTOGI, A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-  
treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. **Journal of Hazar-  
dous Materials**. V.163(1), p. 396-402, 2009.

HAMZA, S. M., AHMED, H. F., EHAB, A. M. e MOHAMMAD, F. M. Optimization of Cad-  
mium, Zinc and Copper biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces ce-  
revisiae*. **Journal of American Science**. 6(12), p. 597-604, 2010.

INTERPARTNER. Laboratório de Análises Físico-Químicas Interpartner. **Relatórios Téc-  
nicos**. Ponta Grossa: 2012.

KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y. S., LO, W. H. e BABEL, S. Physico – Chemical treatment  
techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**.  
v. 118, p. 83-98, 2006.

LOUKIDOU, M. X., ZOUBOULIS, A. I., KARAPANTSIOS, T. D., e MATIS, K. A., Equilibrium  
and kinetic modeling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. **Colloids  
and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 242, p. 93-104, 2004.

MATSUMOTO, T., GONÇALVES, G. A. e YOGI, F. Avaliação do pH de Precipitação do  
Cromo no Processo de Reciclagem. **XXX Congresso Interamericano de Engenharia**

**Sanitaria y Ambiental.** 2006.

MATTUSCHKA, B. e STRAUBE, G. Biosorption of metals by a waste biomass. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology.** 58(1) p.57-63. 1993.

MIMURA, A. M. S., VIEIRA, T. V. A., MARTELLI, P. B. e GORGULHO, H. F., Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova.** v.33, p.1279-1284, 2010.

NIU, H. e VOLESKY, B. Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 209-215, 2003.

PAOLIELLO, J. M. M. **Aspectos ambientais e potencial energético no aproveitamento de resíduos da indústria sucroalcooleira.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial). Universidade Estadual Paulista. Bauru, 2006.

PARK, D., YUN, Y. S., HYE JO, J. e PARK, J. M., Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. **Water Research.** v. 39(4), p. 533-540, 2005.

PRAKASHAM, R. S., MERRIE, J. S., SHEELA, R., SASWATHI, N. e RAMAKRISHNA, S. V., Bi-  
osorption of chromium VI by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*. **Environmental pollution.** v. 104(3), p. 421-427, 1999.

REHMAN, A., SHAKOORI, F. R. e SHAKOORI, A.R., Uptake of Heavy Metals by a Ciliate, *Tachysoma pellionella*, Isolated from Industrial Effluents and It's Potential Use in Bioremediation of Toxic Wastewater. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.** v. 77, p.469-476, 2006.

SILVA, F.C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Embrapa: Brasília, 2009.

VELÁSQUEZ, L. e DUSSAN, J. "Biosorption and bioaccumulation of heavy metals on dead and living biomass of *Bacillus sphaericus*. **Journal of hazardous materials.** v.167 p. 713-716, 2009.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy.** v. 59, p. 203-216, 2001.

## Capítulo 6

# Avaliação do Potencial de *Echinochloa polystachya* (Kunth) Hitchc. (Poaceae) para a Fitorremediação de Solo Contaminado com Petróleo

Thalita C. Biazão  
Regina Weinschutz  
Ledyane Rocha-Uriartt  
Leila T. Maranhão

### **Thalita Colombo Biazão**

---

Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial  
Bióloga  
thalitacolombo@yahoo.com.br

### **Regina Weinschutz**

---

Doutora em Engenharia Química  
Professora no PPGMAUI e Professora na UFPR  
reginawz@ufpr.br

### **Ledyane Rocha-Uriartt**

---

Doutora em Qualidade Ambiental  
ledyane@gmail.com

### **Leila Teresinha Maranhão**

---

Doutora em Engenharia Florestal  
Coordenadora do Mestrado em Biotecnologia Industrial e  
Professora na Universidade Positivo (UP)  
maranhão@up.edu.br

## 6.1 Introdução

Várias metodologias vêm sendo aplicadas para melhoria da qualidade de ambientes impactados por diferentes tipos de contaminantes. As técnicas de remediação mais empregadas, atualmente, no tratamento de solos contaminados por petróleo e seus derivados são: química (oxidação química – no local), biológica (atenuação natural e biorremediação) e física (extração de vapores no solo), (ANDRADE et al., 2010; EPA, 1999; ROBB; MOYER, 2001). A preocupação, cada vez maior, com o estudo de técnicas voltadas ao tratamento de ambientes impactados por petróleo surge devido aos riscos de derramamentos acidentais nos diferentes compartimentos ambientais, com a utilização mundial do petróleo e seus derivados.

Dentre essas técnicas, destaca-se a fitorremediação, em que plantas são utilizadas para remover, degradar ou inativar os contaminantes (ANDRADE, 2007; LOMBI et al., 2001; MERKL et al., 2005; SALT et al., 1998). Em solo contaminado com petróleo, a fitorremediação é baseada na estimulação de microrganismos degradadores na região da rizosfera, pela estratégia de rizodegradação (ANDERSON et al., 1993; ANDRADE, 2007; LIN; MENDELSSOHN, 1998).

Várias espécies de Poaceae, Fabaceae, Mimosaceae, e Caesalpiniaceae têm sido estudadas devido ao seu potencial de degradação do petróleo. Pesquisas relatam que a degradação do petróleo e seus derivados em solos cultivados com *Festuca arundinacea* Vill., *Sorghum bicolor* L. Moench, *Vigna sinensis* (L.) Endl. ex Hassk., *Medicago sativa* L., *Juncus roemerianus* Scheele, *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf. e *Panicum maximum* Jacq., foram maiores quando comparados aos solos sem vegetação (FERRERA-CERRATO et al., 2006; (FERRERA-CERRATO et al., 2007; SANGABRIEL et al., 2006).

Grande importância é dada às espécies de Poaceae, uma vez que favorecem a redução de hidrocarbonetos de petróleo (APRILL; SIMS, 1990; GUNTHER et al., 1996; QIU et al., 1997; REILLEY et al., 1996), devido à ação de suas raízes, que influenciam a degradação dos contaminantes ao promoverem a alteração das condições físicas e químicas do solo (CUNNINGHAM et al., 1996).

*Echinochloa polystachya* (Kunth) Hitchc., Poaceae, é uma planta herbácea nativa de terras inundáveis (CAMARÃO et al., 2006) que se desenvolve em ambientes ricos em nutrientes (CAVALHEIRO et al., 2014; PIEDADE et al., 1991; PIEDADE, 1993). Pesquisas demonstram que essa espécie apresenta redução em sua biomassa quando presente em solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo (RIVERA-CRUZ et al., 2001, 2004). Solís-Domínguez et al. (2007) revelam que *E. polystachya* mostrou-se capaz de acumular substâncias químicas em suas raízes e folhas sem sofrer alterações no crescimento, indicando que se trata de uma espécie promissora para recuperação de ambientes contaminados com petróleo.

Os estudos relacionados ao potencial de plantas nativas para a fitorremediação e recuperação de solos contaminados com petróleo são escassos, de tal forma que mais pesquisas são necessárias para avaliar esta técnica, especialmente aquelas que prevêm a avaliação de espécies nativas.

Dessa forma, este estudo é de grande relevância, pois aborda a possibilidade de utilização de uma espécie nativa com potencial remediador de solo contaminado com petróleo, seja na degradação ou redução desse contaminante.

O objetivo geral do estudo foi avaliar o potencial fitorremediador de *E. polystachya* em solo contaminado com petróleo. Os objetivos específicos foram verificar a tolerância da planta por meio de seu desenvolvimento e crescimento em substrato contaminado; avaliar a influência do poluente na organização estrutural das folhas e raízes; analisar a comunidade de microrganismos presentes na região rizosférica; e avaliar a degradação dos hidrocarbonetos de petróleo.

## 6.2 Metodologia

Os experimentos foram conduzidos em uma casa de vegetação (17-30 °C) e distribuídos de forma inteiramente casualizada. O petróleo utilizado no estabelecimento dos experimentos apresentou as seguintes características: densidade relativa (20 ± 4 °C) 0,90; densidade (°API) de 23,8, acidez total de 1,02 mg KOH/g; teor de sal 202 mg NaCl/L; água e o conteúdo do sedimento de 0,60%; hidrocarbonetos saturados 49,8%; hidrocarboneto aromático 25,4%; resinas de hidrocarboneto 22,4%, e 2,4% de asfaltenos.

Previamente à montagem das unidades experimentais, procedeu-se à análise de rotina e a fração argila, com o objetivo de verificar a composição nutricional do substrato (MARQUES e LIMA, 2006).

Para a contaminação dos substratos, o petróleo foi pesado e misturado manualmente. Foram estabelecidos nove tratamentos (Figura 6.1), cada um com 10 unidades experimentais: tratamento T25 com 25 g/kg de petróleo; tratamento T50 com 50 g/kg de petróleo; tratamento T75 com 75 g/kg de petróleo e tratamento T100 com 100 g/kg de petróleo. Esses tratamentos foram divididos, ainda, em tratamento com planta e tratamento sem planta (SP) sendo o último tratamento estabelecido com a finalidade de avaliar a atenuação natural. Também foi estabelecido o tratamento controle (Tcontrole) sem contaminação e com planta. Os substratos foram colocados em vasos de policloreto de vinila (PVC) com capacidade de 2 L. O experimento foi conduzido por 60 dias e acompanhado diariamente. A irrigação foi feita diariamente com água destilada, aproximadamente, 100 mL por unidade experimental.

As plantas de *Echinochloa polystachya* foram coletadas em uma região de várzea próxima às coordenadas geográficas 25°62'S e 49°33'W. Após a coleta, fez-se a seleção das estacas com cerca de 30 cm contendo dois nós com gemas para compor os tratamentos. Durante o período experimental observou-se o índice de sobrevivência das estacas, o crescimento e desenvolvimento das plantas. O desplante foi realizado após 60 dias de plantio, sendo selecionados, aleatoriamente, seis vasos em cada tratamento com planta para as análises posteriores. Foram coletadas amostras de substrato da região rizosférica para proceder às análises de degradação do petróleo e composição microbiológica da rizosfera. As plantas foram separadas em parte aérea e sistema de raízes e mensuradas com régua milimetrada.

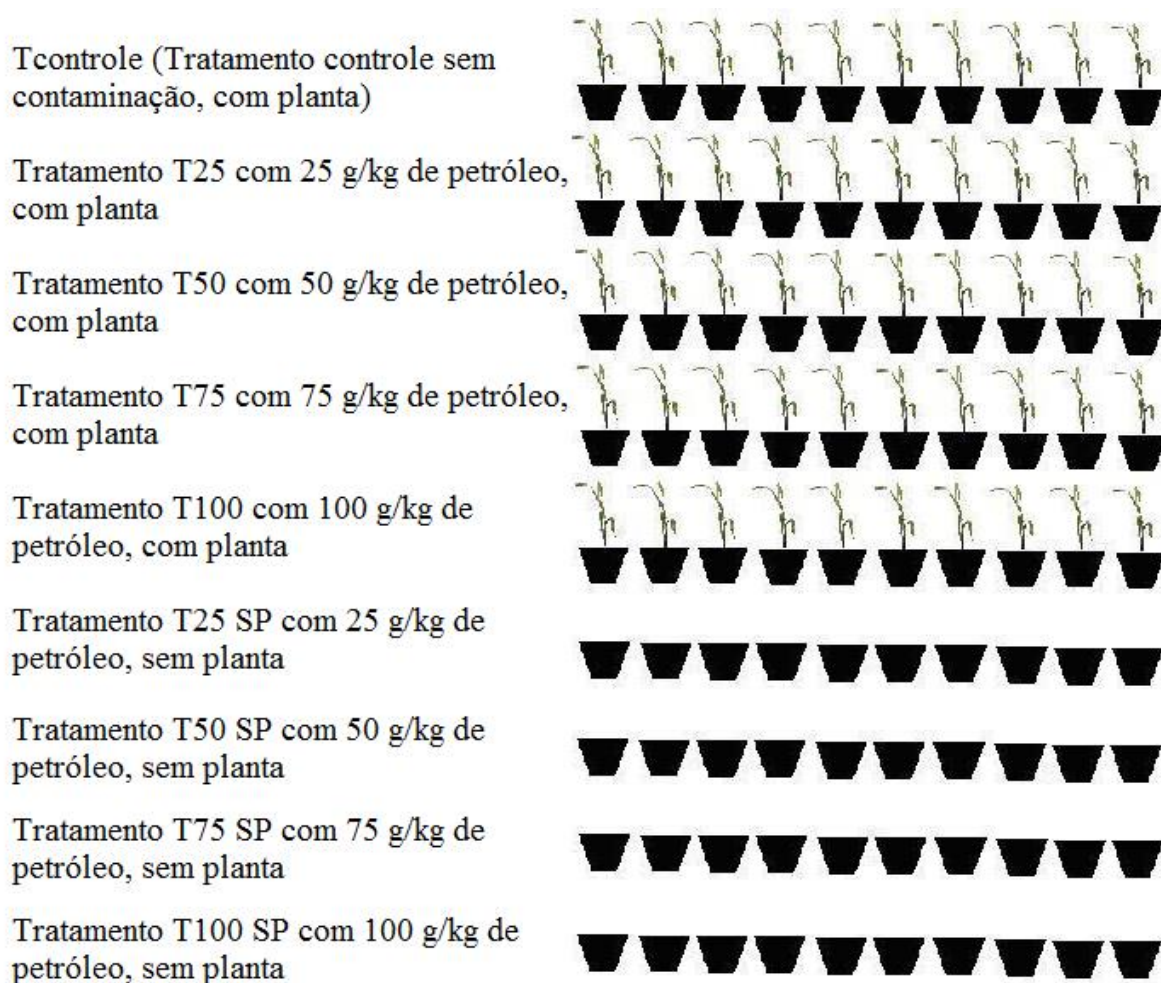


Figura 6.1 - Esquema representativo do experimento

Para os tratamentos com as mesmas contaminações por petróleo, porém, sem planta (atenuação natural), foram coletadas amostras de substrato, em profundidades aproximadas às ocupadas pelos sistemas de raízes das plantas. Coletou-se uma amostra por vaso, totalizando seis amostras por tratamento. As amostras foram acondicionadas em frascos coletores universais esterilizados e mantidas sob refrigeração.

A determinação dos teores de clorofilas foi efetuada empregando-se a metodologia proposta por Barnes et al. (1992). As amostras de folhas posicionadas no 4º nó caulinar foram coletadas e imediatamente acondicionadas envoltas em papel alumínio (para evitar a fotodegradação da clorofila) e num recipiente de isopor com gelo para análises posteriores.

O teor de água e biomassa da parte aérea e raiz foram determinados pela utilização de metodologia proposta por Silva e Maranhão (2006), modificada. Após o período de exposição, fez-se o desplante. Cada planta foi separada em parte aérea e raiz, posteriormente, foi determinada a biomassa fresca. Em seguida, tanto as raízes quanto a parte aérea foram secas em estufa, aproximadamente 80 °C, por 48 horas até estabilização do peso e pesadas novamente, obtendo-se a biomassa seca.

A avaliação da organização estrutural foi efetuada em amostras com, aproximadamente, 1,0 cm x 0,5 cm de folhas coletadas posicionadas no 4º nó caulinar e na região mediana da folha. Essas amostras foram utilizadas para a determinação da densidade estomática e estudo da estrutura interna. Das raízes foram coletadas amostras de, aproximadamente, 5 mm, posicionadas a 3 cm do ápice. Após coleta essas amostras foram fixadas em FAA 70 por 72 horas (JOHANSEN, 1940). Em seguida, o material foi armazenado em etanol 70% (BERLYN; MIKSCHE, 1976) até o processamento final.

A contagem dos estômatos foi realizada após o preparo de lâminas semi-permanentes das faces adaxial e abaxial da epiderme. Para a dissociação empregou-se solução de Franklin (1946), seguida pela coloração em azul de toluidina 0,05% (SAKAI, 1973). As lâminas foram montadas com glicerina e a lutagem foi feita com esmalte incolor. Foram analisadas 12 folhas de cada tratamento, onde contou-se, por meio de microscópio fotônico (Olympus – CX41RF) acoplado à câmara clara em objetiva de 40x, o número de estômatos existentes em 1 mm<sup>2</sup>.

Para a confecção das lâminas permanentes, as amostras foram incluídas em metacrilatoaglicol (JB-4) conforme descrito por Feder e O'Brien (1968) e especificações do fabricante (Polysciences Inc.). O seccionamento foi realizado em micrótomo de rotação (Leica RM2125), com espessura de 7 µm, sendo as secções coradas com azul de toluidina. As lâminas foram montadas com resina sintética (Entelan®). As mensurações foram obtidas por meio de fotomicroscópio (Olympus BX – 41) com captura de imagem pelo software Image Pro-Plus.

As mensurações foram realizadas em seis secções por folha e em seis secções das raízes. Foram mensurados nas folhas: espessura da epiderme na face adaxial e face abaxial e espessura do mesofilo, totalizando 1624 medições; e nas raízes: área total e área do cilindro central, totalizando 360 medições.

A análise da composição microbiológica da rizosfera foi feita para o tratamento com a maior concentração de petróleo (T100 com 100 g/kg de petróleo), uma vez que *E. polystachya* foi tolerante ao contaminante. Para tanto, foram selecionadas amostras da rizosfera do tratamento (T100) com planta, do tratamento controle (Tcontrole) e tratamento (T100) sem planta (atenuação natural), com a finalidade de comparar a influência do poluente e da planta sobre a comunidade rizosférica. Do substrato coletado na região rizosférica, após desplante, foram pesados 5 g de cada amostra e colocados em frascos de erlenmeyer com 45 mL de solução salina 0,9%. Esse material foi agitado em shaker com rotação de 145 rpm e temperatura de 30 °C por 48 horas. Realizou-se a diluição seriada, em que transferiu-se 0,5 mL do sobrenadante para um tubo de ensaio contendo 4,5 mL de solução salina, sendo esse primeiro tubo identificado como 10<sup>-2</sup>. Este foi agitado em vórtex e prosseguiu-se com esse procedimento até atingir a diluição 10<sup>-7</sup>.

Em seguida, para avaliar o crescimento de bactérias, acrescentou-se 0,1 mL das diluições 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-6</sup> e 10<sup>-7</sup> em placas de Petri contendo Meio Ágar Nutritivo (AN). Para avaliar o crescimento de fungos acrescentou-se 0,1 mL das diluições 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup> e 10<sup>-4</sup> e 10<sup>-7</sup> em placas de Petri contendo Meio Ágar Batata Dextrose - Papa-Dextrosa Ágar (PDA). Esse procedimento foi realizado em duplicata. As placas foram incubadas em estufa para o crescimento dos microrganismos, bactérias

a 35 °C e fungos a 28 °C por um período de 48h, após as placas foram retiradas da estufa e realizou-se a contagem de Unidades Formadoras de Colônia (UFC) por quadrante.

A avaliação da degradação do petróleo foi realizada em amostras de substrato coletadas na região da rizosfera e por meio da quantificação de hidrocarbonetos totais de petróleo, conforme método proposto por Schwab et al. (1999) para os tratamentos: tratamento (T100) com planta e tratamento (T100 SP) sem planta (atenuação natural) e para o tratamento sem contaminação (Tcontrole) para controle.

Para cada amostra foi colocado 2 g de sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) para a absorção de água na amostra e adicionados 5 mL de solvente diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), padrão para cromatografia. As amostras permaneceram armazenadas em vidros âmbar sob refrigeração para posterior avaliação cromatográfica.

As amostras foram analisadas em cromatógrafo gasoso (GC), utilizando o cromatógrafo a gás GC-2010 (Shimadzu) com coluna capilar DB-5 (com diâmetro interno de 0,25 mm, comprimento de 30 m e espessura da fase estacionária de 0,25  $\mu\text{m}$ ). As temperaturas do injetor e detector foram 250 °C e 280 °C, respectivamente. O hidrogênio atuou como carreador (1,0 mL/min). Inicialmente, a temperatura da coluna foi ajustada para 70 °C por 4 minutos, e elevada até 190 °C (20 °C/min), para 250 °C (10 °C/min) e, finalmente, para 280 °C (30 °C/min), mantendo-se por 10 minutos. O volume injetado de cada amostra foi de 0,5  $\mu\text{L}$ . Cada composto foi identificado com base em seus tempos de retenção e porcentagem de redução de área.

Os dados foram comparados estatisticamente empregando o software BioEstat (versão 5.0) e pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (H), seguido de Dunn a 5% de probabilidade.

## 6.3 Resultados

Em relação à tolerância ao substrato contaminado com petróleo, *Echinochloa polystachya* se desenvolveu bem na presença do contaminante, pois constatou-se índice de sobrevivência de 100% e houve intensa rebrota das estacas em todos os tratamentos (Figura 6.2), além do crescimento das partes aéreas e dos sistemas de raízes das plantas.

Resultados referentes ao comprimento e biomassa da parte aérea e do sistema de raízes, porcentagem de água da planta, teores de clorofila a, clorofila b e clorofila total, e densidade estomática estão apresentados na Tabela 6.1.

A epiderme, em ambas as suas faces, mostrou-se significativamente maior no Tcontrole quando comparada aos demais tratamentos. A espessura do mesofilo foi estatisticamente menor no T25 quando comparada aos tratamentos T50 e T75 (Tabela 6.2).

Os tratamentos contaminados com petróleo apresentaram aumento na área da raiz, sendo as médias de área total da raiz do Tcontrole e T25 significativamente

Tabela 6.1 - Parâmetros quantitativos de *Echinochloa polystachya* (Kunth) Hitchc. cultivada em substrato contaminado com diferentes concentrações de petróleo e tratamento controle

(T25 - 25 g/kg de petróleo; T50 - 50 g/kg de petróleo; T75 - 75 g/kg de petróleo; T100 - 100 g/kg de petróleo)

Parâmetro	T controle	T25	T50	T75	T100	H	p
(cm)							
Comprimento parte aérea	86,50±8,19 <sup>a</sup> 100%	83,50±19,24 <sup>a</sup> ↓ 3,46%	76,67±15,92 <sup>a</sup> ↓ 11,36%	66,00±10,58 <sup>a</sup> ↓ 23,69%	92,33±15,07 <sup>a</sup> ↑ 6,73%	8,528	>0,05
Comprimento raiz	35,00±7,32 <sup>a</sup> 100%	35,17±12,45 <sup>a</sup> ↑ 0,48%	35,33±10,65 <sup>a</sup> ↑ 0,94%	41,67±9,97 <sup>a</sup> ↑ 19,05%	34,00±8,44 <sup>a</sup> ↓ 2,85%	3,218	>0,05
(g)							
Biomassa parte aérea	5,53±1,61 <sup>a</sup> 100%	4,75±1,63 <sup>a</sup> ↓ 14,10%	4,25±1,61 <sup>a</sup> ↓ 23,14%	3,52±1,01 <sup>a</sup> ↓ 36,34%	5,49±1,88 <sup>a</sup> ↓ 0,72%	6,976	>0,05
Biomassa raiz	1,23±0,48 <sup>a</sup> 100%	0,94±0,25 <sup>a</sup> ↓ 23,57%	0,91±0,19 <sup>a</sup> ↓ 26,01%	0,98±0,55 <sup>a</sup> ↓ 20,32%	1,27±0,31 <sup>a</sup> ↑ 3,25%	6,155	>0,05
(%)							
Água parte aérea	87,73±2,92 <sup>a</sup> 100%	86,45±1,93 <sup>a</sup> ↓ 1,45%	85,97±2,76 <sup>a</sup> ↓ 2,00%	87,83±2,20 <sup>a</sup> ↑ 0,11%	86,97±2,15 <sup>a</sup> ↓ 0,86%	2,138	>0,05
Água raiz	83,97±3,52 <sup>a</sup> 100%	86,21±2,17 <sup>a</sup> ↑ 2,66%	86,50±2,46 <sup>a</sup> ↑ 3,01%	88,89±2,43 <sup>a</sup> ↑ 5,85%	86,54±3,28 <sup>a</sup> ↑ 3,06%	8,017	>0,05
(mmol/mg)							
Clorofila total	14157,71±1768,57 <sup>a</sup> 100%	15207,96±2022,00 <sup>a</sup> ↑ 7,41%	15107,9±586,46 <sup>a</sup> ↑ 6,71%	15561,59±677,84 <sup>a</sup> ↑ 9,91%	16784,97±1338,45 <sup>a</sup> ↑ 18,55%	7,471	>0,05
Clorofila a	2046,61±209,00 <sup>a</sup> 100%	2091,79±230,79 <sup>a</sup> ↑ 2,20%	2067,25±68,37 <sup>a</sup> ↑ 1,00%	2078,93±65,47 <sup>a</sup> ↑ 1,57%	2223,16±121,71 <sup>a</sup> ↑ 8,62%	5,399	>0,05
Clorofila b	775,52±146,20 <sup>a</sup> 100%	938,07±174,50 <sup>ab</sup> ↑ 20,96%	942,52±49,95 <sup>ab</sup> ↑ 21,53%	1020,45±82,41 <sup>ab</sup> ↑ 31,58%	1119,59±150,70 <sup>b</sup> ↑ 44,36%	10,976	0,015
(uni./mm <sup>2</sup> )							
Densidade estomática	96,00±18,05 <sup>a</sup> 100%	81,33±15,94 <sup>a</sup> ↓ 15,28%	89,33±14,41 <sup>a</sup> ↓ 6,94%	98,67±11,48 <sup>a</sup> ↑ 2,78%	102,67±12,69 <sup>a</sup> ↑ 6,94%	4,002	>0,05

Hi: teste de Kruskal-Wallis; p: significância em nível de 5%. Letras diferentes junto aos valores na mesma linha representam diferenças estatísticas pelo teste de Dunn a 5% de significância. Símbolos ↑ e ↓ indicam, respectivamente: aumento e redução do parâmetro analisado (expressos em porcentagem)

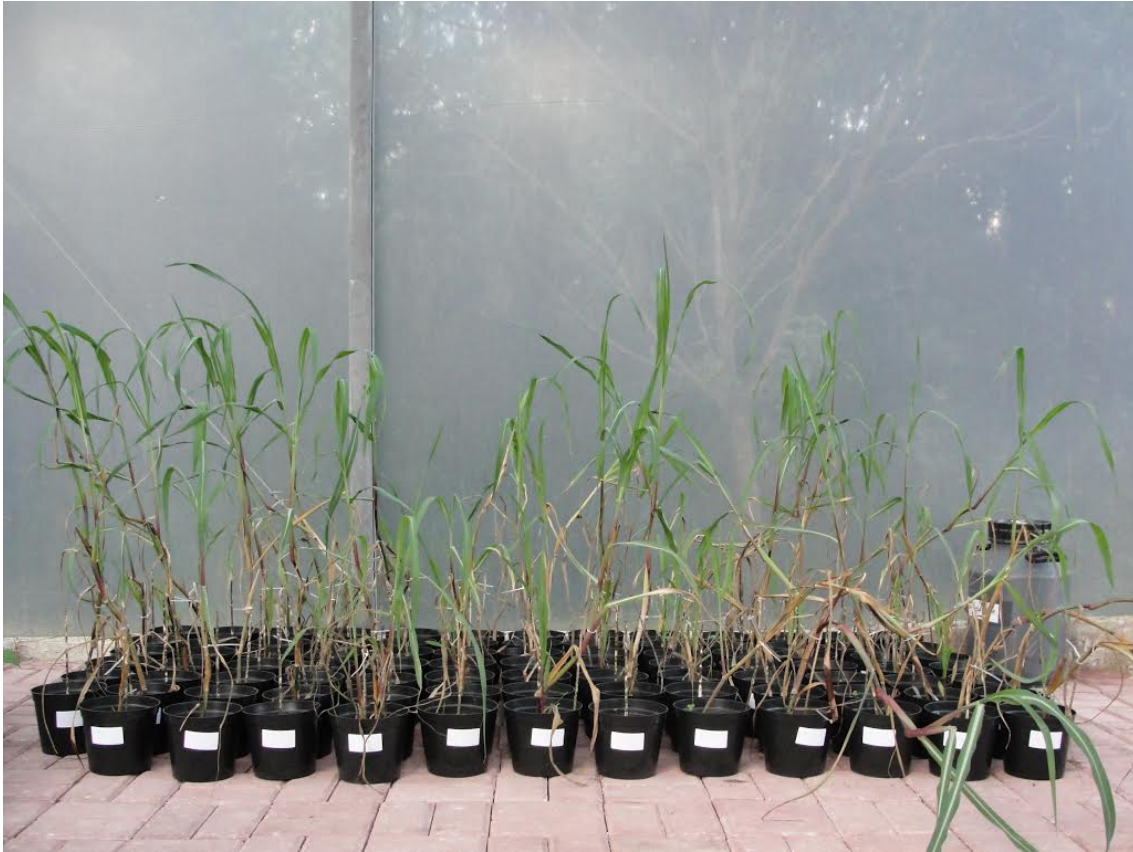


Figura 6.2. Aspecto geral dos tratamentos, crescimento e tolerância de *Echinochloa polystachya* nos substratos contaminados com petróleo e tratamento controle

menores a dos demais tratamentos contaminados com petróleo. Em média, as áreas do cilindro central mostraram-se estatisticamente maiores nos T50, T75 e T100 quando comparadas ao Tcontrole (Tabela 6.3).

Em relação à área de aerênquima, constatou-se um aumento proporcional ao aumento na concentração de petróleo, sendo, essa área, no T100 cerca de 75% maior quando comparado ao Tcontrole (Tabela 6.4).

Em todos os tratamentos houve crescimento de bactérias e fungos. O T100 SP (ágar nutritivo) apresentou uma quantidade de bactérias significativamente maior que Tcontrole (Ágar Nutritivo) e T100 (Ágar Nutritivo) e estatisticamente menor que os outros tratamentos. Para fungos, observou-se diferença estatística entre T100 SP (Ágar Nutritivo) e T100 (Papa-Dextrosa Ágar) e os demais tratamentos (Tabela 6.5).

Quanto à eficiência de *Echinochloa polystachya* para a degradação de petróleo, as análises obtidas por cromatografia a gás comparando os tratamentos Tcontrole, T100 (com planta) e T100 SP (sem planta) demonstraram que, em ambos os tratamentos, T100 e T100 SP, ocorreu à degradação do petróleo (Tabela 6.6).

Quando comparada as taxas de degradação entre os tratamentos T100 SP e T100, para os compostos decano, dodecano e tridecano, constatou-se diferenças significativas entre os tratamentos.

Tabela 6.2 - Mensurações efetuadas nos tecidos da folha de *Echinochloa polystachya* (Kunth) Hitchc. cultivada em substrato contaminado com diferentes concentrações de petróleo e tratamento controle

Tratamentos	Epiderme na face adaxial ( $\mu\text{m}$ )	Mesofilo ( $\mu\text{m}$ )	Epiderme na face abaxial ( $\mu\text{m}$ )
Tcontrole	32,37±7,61 <sup>a</sup> 100%	153,08±32,47 <sup>ab</sup> 100%	29,15±6,65 <sup>a</sup> 100%
T25: 25 g/kg de petróleo	24,94±6,23 <sup>b</sup> ↓ 22,95%	146,01±31,25 <sup>a</sup> ↓ 4,61%	22,87±5,73 <sup>b</sup> ↓ 21,54%
T50: 50 g/kg de petróleo	25,22±4,79 <sup>b</sup> ↓ 22,08%	161,60±37,32 <sup>b</sup> ↑ 5,56%	23,98±4,58 <sup>b</sup> ↓ 17,73%
T75: 75 g/kg de petróleo	25,12±4,79 <sup>b</sup> ↓ 22,39%	162,22±88,27 <sup>b</sup> ↑ 5,97%	22,83±4,47 <sup>b</sup> ↓ 21,68%
T100: 100 g/kg de petróleo	26,23±5,67 <sup>b</sup> ↓ 18,96%	154,82±44,64 <sup>ab</sup> ↑ 1,13%	24,82±5,38 <sup>b</sup> ↓ 14,85%
H		7,989	
p		<0,05	

H: teste de Kruskal-Wallis; p: significância em nível de 5%. Letras diferentes junto aos valores na mesma coluna representam diferenças estatísticas pelo teste de Dunn a 5% de significância. Símbolos ↑ e ↓ indicam, respectivamente: aumento e redução do parâmetro analisado (expressos em porcentagem).

Tabela 6.3 - Mensurações efetuadas nos tecidos da raiz de *Echinochloa polystachya* (Kunth) Hitchc. cultivada em substrato contaminado com diferentes concentrações de petróleo e tratamento controle

Tratamentos	Área total ( $\mu\text{m}^2$ )	Área do cilindro central ( $\mu\text{m}^2$ )
Tcontrole	1.523,85±430,74 <sup>a</sup> 100%	491,48±152,04 <sup>a</sup> 100%
T25: 25 g/kg de petróleo	1.792,98±550,92 <sup>a</sup> ↑17,66%	510,68±148,42 <sup>ac</sup> ↑3,90%
T50: 50 g/kg de petróleo	2.234,89±360,92 <sup>b</sup> ↑46,66%	686,46±211,28 <sup>b</sup> ↑39,67%
T75: 75 g/kg de petróleo	2.224,77±778,29 <sup>b</sup> ↑45,99%	627,27±186,97 <sup>b</sup> ↑27,62%
T100: 100 g/kg de petróleo	2.410,82±641,70 <sup>b</sup> ↑58,20%	602,84±146,97 <sup>bc</sup> ↑22,65%
H	64,460	29,791
p		<0,05

H: teste de Kruskal-Wallis; p: significância em nível de 5%. Letras diferentes junto aos valores na mesma coluna representam diferenças estatísticas pelo teste de Dunn a 5% de significância. Símbolo ↑ indica aumento do parâmetro analisado (expressos em porcentagem).

Tabela 6.4 - Mensurações e porcentagens de aerênquima de *Echinochloa polystachya* (Kunth) Hitchc. cultivada em substrato contaminado com diferentes concentrações de petróleo e tratamento controle

Tratamentos	Aerênquima ( $\mu\text{m}^2$ )	Porcentagem
Tcontrole	1.032,36±197,07	100%
T25: 25 g/kg de petróleo	1.282,29±284,61	↑24,20%
T50: 50 g/kg de petróleo	1.548,44±105,81	↑49,99%
T75: 75g/kg de petróleo	1.597,50±418,13	↑54,74%
T100: 100 g/kg de petróleo	1.807,99±349,83	↑75,13%

Símbolo ↑ indica aumento do parâmetro analisado comparado ao Tcontrole.

Tabela 6.5 - Colônias presentes nos diferentes meios de cultura e tratamentos contaminados com petróleo e tratamento controle

Tratamento (meio de cultura)	Bactérias	Fungos
Tcontrole (Ágar Nutritivo)	693,75±642,52 <sup>a</sup> 100%	285,75±148,03 <sup>a</sup> 100%
T100: 100 g/kg de petróleo e com planta (Ágar Nutritivo)	845,00±706,62 <sup>a</sup> ↑21,80%	286,75±234,62 <sup>a</sup> ↑0,34%
T100 SP: 100 g/kg de petróleo e sem planta (Ágar Nutritivo)	1023,75±434,27 <sup>b</sup> ↑47,56%	382,75±180,26 <sup>b</sup> ↑33,94%
Tcontrole (Papa-Dextrosa Ágar)	7023,33±3494,53 <sup>a</sup> 100%	442,67±199,08 <sup>a</sup> 100%
T100: 100 g/kg de petróleo e com planta (Papa-Dextrosa Ágar)	2821,33±1937,36 <sup>a</sup> ↓59,82%	905,67±392,04 <sup>b</sup> ↑104,59%
T100 SP: 100 g/kg de petróleo e sem planta (Papa-Dextrosa Ágar)	7462,67±7098,67 <sup>a</sup> ↑6,25%	697,67±316,98 <sup>a</sup> ↑57,60%
H	54,138	40,021
p	<0,01	<0,05

H: teste de Kruskal-Wallis; p: significância em nível de 5%. Letras diferentes junto aos valores na mesma coluna representam diferenças estatísticas pelo teste de Dunn a 5% de significância. Símbolos ↑ e ↓ indicam, respectivamente: aumento e redução do parâmetro analisado(%)

Tabela 6.6 - Compostos de petróleo nos diferentes tratamentos contaminados com petróleo e tratamento controle

(T100 - 100 g/kg de petróleo e com planta; e T100 SP - 100 g/kg de petróleo e sem planta)

Compostos de petróleo	T controle	T 100 (com planta)	T 100 SP (sem planta)	p
Nonano	23226,00±6344,07 100%	5802,49±2830,17 ↓75,01%	4369,32±947,89 ↓81,18%	0,06
Decano	16967,80±5217,22 100%	7565,69±2672,60 ↓55,41%	5446,28±1025,44 ↓67,90%	0,00*
Dodecano	31661,13±8390,78 100%	12652,83±4266,04 ↓60,03%	10185,94±2770,76 ↓67,82%	0,05*
Tridecano	16871,13±4339,07 100%	8467,19±2334,25 ↓49,81%	6665,95±1786,13 ↓60,48%	0,02*
Tetradecano	36813,00±10061,50 100%	19150,47±5186,56 ↓47,97%	17025,35±4405,39 ↓53,75%	0,21
Pentadecano	13973,43±3503,69 100%	8838,02±2038,96 ↓36,75%	8030,10±1631,34 ↓42,53%	0,21
Hexadecano	20193,57±4702,80 100%	12105,59±2436,16 ↓40,05%	11147,17±2305,90 ↓44,79%	0,25
Heptadecano	51187,43±12661,58 100%	30299,33±6468,16 ↓40,80%	28838,40±4861,46 ↓43,66%	0,46
Nonadecano	57998,20±12028,35 100%	39794,58±7563,85 ↓31,38%	38948,43±6658,92 ↓32,84%	0,73
Heptacosano	13504,13±3721,01 100%	9061,79±3759,94 ↓32,89%	7871,04±3437,13 ↓41,71%	0,35

\*Diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade ( $p \leq 0,05$ ).

Símbolo ↓ indica redução do parâmetro analisado (%)

## 6.4 Discussões

*Echinochloa polystachya* demonstrou, nas condições do presente estudo, tolerância ao substrato contaminado com petróleo, independentemente da concentração, apesar de vários autores relatarem efeitos inibidores dos hidrocarbonetos de petróleo no crescimento de plantas (LOPES; PIEDADE, 2009; MERKL et al., 2005; XU; JOHNSON, 1995).

Espécies vegetais com maiores taxas de germinação e crescimento (produção de biomassa), em solos contaminados, podem ser consideradas úteis para a fitorremediação de áreas contaminadas (KULAKOW et al., 2000). Porém o parâmetro sobrevivência não avalia a capacidade de fitorremediação, apenas a tolerância ao contaminante (ROSA SMOCKING, 2006), ainda que o vigor da planta na presença do contaminante seja uma condição necessária para o estabelecimento da planta no ambiente a ser recuperado (KYLE, 1998; ROSA SMOCKING, 2006).

Para *E. polystachya* não foram constatadas diferenças estatísticas significativas de redução de biomassa em relação aos tratamentos contaminados com as diferentes concentrações de petróleo. Alguns autores, entretanto, citam que a redução de biomassa vegetal é diretamente proporcional ao aumento da concentração de petróleo no solo contaminado (LOPES; PIEDADE, 2009; RIVERA-CRUZ et al., 2004). Lopes e Piedade (2009) observaram que o aumento da concentração de

hidrocarbonetos de petróleo influenciou negativamente o desenvolvimento de *E. polystachya*; Farias et al. (2009) e Ramos et al. (2009) também, constataram que outras plantas, quando submetidas a diferentes concentrações de petróleo no solo, exibiram redução de biomassa.

Estas diferenças podem ocorrer devido ao impedimento da distribuição homogênea da água provocada pelo petróleo (MERKL et al., 2004), provocando alterações e fazendo com que a planta desenvolva mecanismos de adaptação, ao aumentar o diâmetro da raiz e reduzir o seu crescimento (KECHAVARZI et al., 2007).

Os dados obtidos no presente estudo em relação aos teores de clorofila, diferem de alguns autores, que descrevem a redução de pigmentos fotossintetizantes em espécies que crescem em solo contaminado com hidrocarbonetos (ACHUBA, 2006; GREEN et al., 1996; MALLALAH et al., 1998). Em contrapartida, outros autores revelaram aumento nos teores de clorofila como Mayer (2003; 2004) para *Campomanesia xanthocarpa* e Oliveira et al. (2008) para *Schinus terebinthifolius*, espécies arbóreas, mas cultivadas em condições similares as dessa pesquisa.

No que se refere à densidade estomática, mesmo não tendo sido constatadas diferenças estatísticas significativas entre os tratamentos, houve uma tendência de aumento no número de estômatos nos tratamentos com maiores concentrações de petróleo em relação ao controle. Maranhão et al. (2006) relataram o aumento na densidade estomática em plantas de *Podocarpus lambertii* submetidas ao solo contaminado com petróleo. Segundo Kozłowski e Pallardy (1997), a tolerância das plantas à poluição está relacionada com a frequência dos estômatos; e Balaganskaya e Kudrjavitseva (1998) citam que o aumento no número de estômatos indica plantas sujeitas à poluição, podendo ser considerado um bioindicador.

A influência do petróleo observada sobre a organização estrutural das folhas de *E. polystachya* foi constatada na espessura da epiderme na face adaxial, que se apresentou maior quando comparada à espessura da epiderme na face abaxial. Essa mesma observação foi feita por Nogueira et al. (2011), em que a espessura da epiderme na face adaxial foi maior quando comparada à face abaxial nas folhas de *Allophylus edulis*. Alguns autores, como Farias (2005) e Inckot et al. (2008), não observaram alterações entre células epidérmicas das folhas de *Rhynchospora corymbosa* e *Mimosa pilulifera* em solo contaminado com petróleo.

A espessura do mesofilo foi maior nos tratamentos contaminados com as maiores concentrações de petróleo, o que evidencia um mecanismo estrutural que potencializa a fotossíntese por unidade de área foliar e habilita a uma maior eficiência no uso da água (KLICH, 2000; KÜRSCHNER et al., 1998).

Sobre a organização estrutural das raízes de *E. polystachya* foi constatada influência da contaminação do solo por petróleo, apresentando aumento quando comparados ao Tcontrole. Esta mesma constatação foi feita Moreira e Maranhão (2011) para as raízes de *Sesbania punicea*, cultivada em casa de vegetação.

Em relação ao aerênquima, observou-se que a maior área é proporcional ao aumento da concentração de petróleo no solo. Aspecto também, destacado por Moreira e Maranhão (2011) para as raízes de *Sesbania punicea* e por Bona et al.

(2011) para *Sebastiania commersoniana* e *Schinus terebinthifolius* quando cultivadas em solo contaminado com óleo diesel. Também foi relatado por Bregunçe (2008) na espécie *Sagittaria montevidensis* em águas contaminadas. Sendo este aumento de aerênquima relacionado ao armazenamento de gases devido à alta concentração de matéria orgânica.

Nos substratos contaminados com petróleo houve o crescimento de bactérias bem como de fungos, demonstrando grande diversidade e variação entre os tratamentos analisados. Ferrera-Cerrato et al. (2007) relatam o fato de haver uma diversidade fenotípica de bactérias não-degradadoras as quais são capazes de crescer em um meio com poluentes, sem, no entanto, degradá-lo. Porém, o principal mecanismo de fitorremediação de compostos orgânicos é a estimulação de microrganismos que vivem no ambiente adjacente às raízes, fornecendo a degradação de contaminantes e diminuindo o risco de toxicidade para a planta (MOREIRA et al., 2011).

Constatou-se no presente estudo que houve degradação dos hidrocarbonetos de petróleo em substratos contaminados com petróleo na presença (T100) e na ausência (T100 SP) de *E. polystachya*. A fitorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo também foi relatada por Farias et al. (2009) e Ramos et al. (2009) quando utilizadas as espécies *Erythrina crista-galli* e *Sebastiania commersoniana*, respectivamente. Esses autores observaram que a degradação dos hidrocarbonetos de cadeias menores é maior e relacionaram com a maior facilidade de utilização pelos microrganismos presentes na rizosfera do que aqueles hidrocarbonetos de cadeias longas. Ferrera-Cerrato et al. (2007) relacionam a degradação com a presença de microrganismos degradadores do petróleo, que podem ser estimulados pela presença de água proveniente da irrigação a qual acaba cedendo oxigênio aos microrganismos e também pela própria presença do poluente.

## 6.5 Considerações Finais

Os resultados apresentados neste permitem inferir que *Echinochloa polystachya* é tolerante ao solo contaminado com o petróleo, e que o contaminante não teve influência negativa sobre o seu crescimento. A utilização de estratégias morfofisiológicas como, a eficiência na utilização da água e o armazenamento de oxigênio para sobreviver às condições de estresse impostas pelo poluente, viabilizaram a sua sobrevivência e o seu desenvolvimento.

*E. polystachya* tem potencial para a recuperação de sítios contaminados com petróleo, visto que apresentou tolerância ao contaminante e o uso dessa espécie em locais contaminados pode favorecer o crescimento e desenvolvimento de outras espécies por meio de interações ecológicas, propiciando a recuperação mais rápida do solo.

## 6.6 Referências Bibliográficas

ACHUBA, F. The effects of sublethal concentrations of crude oil on the growth and metabolism of cowpea (*Vigna unguiculata*) seedlings. **The Environmentalist**, v. 26, n.1, p. 17-20, 2006.

ANDERSON, T. A.; GUTHRIE, E. A.; WALTON, B. T. Bioremediation in the rhizosphere: plant roots and associated microbes clean contaminated soil. **Environmental Science and Technology**, v. 27, p. 2630–2636, 1993.

ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, v. 35, p. 17-43, 2010.

ANDRADE, J. C.; TAVARES, S. R. **Fitorremediação – o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental**. São Paulo SP: Oficina de Textos, 2007.

APRILL, W.; SIMS, R. C. Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil. **Chemosphere**, v. 20, p. 253-265, 1990.

BALAGANSKAYA, E. D.; KUDRJAVTSEVA, O. V. Change of the morphological structure of leaves of *Vaccinium vitisidaea* caused by heavy metal pollution. **Chemosphere**, v. 36, p. 721-726, 1998.

BARNES, J. D.; BALAGUER, L.; MANRIQUE, E.; ELVIRA, S.; DAVISON, A. W. A reappraisal of the use of DMSO for the extraction and determination of chlorophylls a and b in lichens and higher plants. **Environmental and Experimental Botany**, v. 32, p. 85-100, 1992.

BERLYN, G. P.; MIKSCHE, J. P. **Botanical microtechnique and cytochemistry**. Iowa: Iowa University. 1976. p. 326

BONA, C.; SILVA, M. Y B.; REZENDE, I. M.; SANTOS, G. O.; SOUZA, L. A.; INCKOT, R. C. Efeito do solo contaminado com óleo diesel na estrutura da raiz e da folha de plântulas de *Sebastiania commersoniana* (Euphorbiaceae) e *Schinus terebinthifolius* (Anacardiaceae) **Acta Botanica Brasilica**, v. 25, p. 277-285, 2011.

BREGUNCE, D. T. **Avaliação de sistema de leito cultivado com a macrófita *Sagittaria montevidensis* Cham. e Schldl. para tratamentos de águas urbanas poluídas com águas residuárias, estudo de caso - Ribeirão dos Muller**. Curitiba: Universidade Positivo, 2008. p. 203

CAMARÃO, A. P.; SOUZA FILHO, A. P. S.; MARQUES, J. R. F. **Gramíneas Forrageiras Nativas e Introduzidas de Terras Inundáveis da Amazônia**. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 2006. p. 75

CAVALHEIRO, T. L.; AMORIM, A. M. P.; PREUSSLER, K. H.; MARANHO, L. T. Avaliação da eficiência das wetlands naturais no pós-tratamento do lixiviado no Aterro Sanitário da Caximba, Curitiba, PR, Brasil. In: **Anais do IV Seminário Regional Sobre Gestão de Recursos Hídricos**. IV Seminário Regional Sobre Gestão de Recursos Hídricos: quantidade e qualidade das águas: inovação tecnológica e recursos hídricos. 2014.

CUNNINGHAM, S. D.; ANDERSON, T. A.; SCHWAB, A. P. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. **Advances in Agronomy**, v. 56, p. 55-114, 1996.

EPA. United States Environmental Protection Agency. 1999. **Use of monitored natural attenuation at Superfund, RCRA corrective action, and Underground Storage Tank sites**. Disponível em: < <https://goo.gl/1u9Yn6> >. Acesso em: 04/02/2016.

FARIAS, L. H. M. **Efeitos do solo contaminado por petróleo nas folhas e raízes de *Rhynchospora corymbosa* (L.) Britt. (Cyperaceae)**. Dissertação (Mestrado em Botânica) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.

FARIAS, V.; MARANHO, L. T.; VASCONCELOS, E. C.; FILHO, M. A. da S. C.; LACERDA, L. G.; AZEVEDO, J. A. M.; PANDEY, A.; SOCOL, C. R. Phytodegradation Potential of *Erythrina crista-galli* L., Fabaceae, in Petroleum-Contaminated Soil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 157, p. 10-22, 2009.

FEDER, N.; O'BRIEN, T. P. Plant microtechnique: some principles and new methods. **American Journal of Botany**, v. 55, n. 1, p. 123-142, 1968.

FERRERA-CERRATO, R.; ALARCÓN, A.; MENDOZA-LÓPEZ, M. R.; SANGABRIEL, W.; TREJO-AGUILAR, D.; CRUZ-SANCHEZ, J. S.; LOPEZ-ORTIZ, C.; DELGADILLO-MARTINEZ, J. Fitorremediación de un suelo contaminado con combustóleo utilizando *Phaseolus coccineus* y fertilización orgánica e inorgánica. **Agrociencia**, v. 41, n. 6, p. 817-826, 2007.

FERRERA-CERRATO, R.; LOPEZ-ORTIZ, C.; ALARCON, A.; DELGADILLO-MARTINEZ, J.; TREJO-AGUILAR, D.; MENDONZA-LOPEZ, M. R.; CRUZ-SANCHEZ, S. Tolerancia y Fitorremediación de Suelo Contaminado con combustóleo por tres especies de gramineas. In: VARALDO-POGGI, et al. 2006. **Environmental Biotechnology and Engineering**. Proceedings of the Second International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering (2IMEBE), Mexico City, México.

FRANKLIN, G. L. A rapid method of softening wood for microtome sectioning. **Tropical Woods**, v. 88, p. 35, 1946.

GREEN, B. T., WIBERG, C. T., WOODRUFF, J. L.; MILLER, E. W., POAGE, V. L., CHILDRESS, D. M., FEULNER, J. A., FROSHC, S. A., RUNKEL, J. A., WANDERSCHIED, D. M., WIERMA, M. D., YANG, X., CHOE, H. T.; MERCURIO, S. D. Phytotoxicity observed in *Tradescantia* correlates with diesel fuel contamination in soil. **Environmental and Experimental Botany**, v. 6, p. 313-321, 1996.

GUNTHER T.; DORNBERGER, U.; FRITSCH, W. Effects of ryegrass on biodegradation of hydrocarbons in soil. **Chemosphere**, v.33, p. 203-215, 1996.

INCKOT, R. C.; BONA, C.; SOUZA, L. A. DE; SANTOS, G. O. Anatomia das plântulas de *Mimosa pilulifera* (Leguminosae) crescendo em solo contaminado com petróleo e solo biorremediado. **Rodriguésia**, v. 59, p. 513-524, 2008.

JOHANSEN, D. A. **Plant microtechnique**. New York: Mc Graw Hill Book, 1940.

KECHAVARZI, C.; PETERSSON, K.; LEEDS-HARRISON, P.; RITCHIE, L.; LEDIN, S. Root establishment of perennial ryegrass (*L. perenne*) in diesel contaminated subsurface soil layers. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 68-74, 2007.

KLICH, M. G. Leaf variations in *Elaeagnus angustifolia* related to environmental heterogeneity. **Environmental and Experimental Botany**, v. 44, p. 171-183, 2000.

KOZLOWSKI, T. T.; PALLARDY, S. G. **Physiology of woody plants**. San Diego: Academic Press, 1997.

KULAKOW, P. A.; SCHUAB, A. P.; BANKS, M. K. Screening plant species for growth on weathered sediments contaminated with petroleum hydrocarbons. **International Journal of Phytoremediation**, v. 4, p. 297-317, 2000.

KÜRSCHNER, W. M.; STULEN, I.; WADNER, F.; KUIPER, P. J. Comparison of Paleobotanical Observations with Experimental Data on the Leaf Anatomy of Durmast Oak, *Quercus petraea* (Fagaceae) in Response to Environmental Change. **Annals of Botany**, v. 81, p. 657-664, 1998.

KYLE, W.A., 1998. **Heritability of the alfafa cultivar Riley for the enhanced bioremediation of crude oil contaminated soil**. Manhattan, Dissertação de mestrado, Dept. of Agron., Kansas State University.

LIN, Q.; MENDELSSOHN, I. A. The combined effects of phytoremediation and biostimulation in enhancing habitat restoration and oil degradation of petroleum contaminated wetlands. **Ecological Engineering**, v. 10, p. 263-274, 1998.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; DUNHAM, S. J.; MCGRATH, S. P. Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils: natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction. **Journal Environmental Quality**, v. 30, p.1919-1926, 2001.

LOPES, A.; PIEDADE, M. T. F. Estabelecimento de *Echinochloa polystachya* (H.B.K.) Hitchcock (Poaceae) em solo de várzea contaminado com petróleo de Urucu. **Acta Amazônia**, v. 39, p. 583-590, 2009.

MALALLAH, G.; ALFZA, M.; KURIAN, M.; GULSHAN S.; DHAMI M. S. I. Impact of oil pollution on some desert. **Environmental Pollution**, v. 24, p. 919-924, 1998.

MARANHO, L. T.; GALVÃO, F.; PREUSSLER, K. H.; MUNIZ, G. I. B.; KUNIYOSHI, Y. S. Efeitos da poluição por petróleo na estrutura da folha de *Podocarpus lambertii* Klotzsch ex Endl., Podocarpaceae. **Acta Botanica Brasilica**, v. 20, p. 615-624, 2006.

MARQUES, R.; LIMA, M. R. Caracterização química da fertilidade do solo. In: **Diagnóstico e Recomendações de manejo do solo: Aspectos Teóricos e Metodológicos**. Curitiba: UFPR / Setor de Ciências Agrárias. p. 99-124, 2006.

MAYER, J. L. S.; BONA C.; SANTOS. G. O. Impacto do solo contaminado com petróleo no teor de clorofila e massa seca de *Campomanesia xanthocarpa* O. Berg. (Myrtaceae). In: **Congresso Brasileiro de Fisiologia Vegetal**. p. 288, 2003.

MAYER, J. L. **Impacto do solo contaminado com petróleo no crescimento e desenvolvimento de *Campomanesia xanthocarpa* O. Berg. (Myrtaceae)**. Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

MERKL, N.; SCHULTZE-KRAFT, R.; INFANTE, C. Phytoremediation in tropics - the effect of crude oil on the growth on tropical plants. **Biorremediation Journal**, v. 8, p. 177-184, 2004.

MERKL, N.; SCHULTZE-KRAFT, R.; INFANTE, C. Phytoremediation in the tropics - influence of heavy crude oil on root morphological characteristics of graminoids. **Environmental Pollution**, v. 138, p. 86-91, 2005.

MOREIRA, B.; MARANHO L. T. Fitorremediação: potencial de *Sesbania punicea* para a rizodegradação de petróleo em solo contaminado. In: **Evento de Iniciação Científica – EPIC da Universidade Positivo**, Curitiba, PR, 2011.

NOGUEIRA, L.; INCKOT, R. C.; SANTOS, G. O.; SOUZA, L. A.; BONA, C. Phytotoxicity of petroleum-contaminated soil and bioremediated soil in *Allophylus edulis*. **Rodriguesia**, v. 62, p. 459-466, 2011.

OLIVEIRA, L. S.; BONA, C.; SANTOS, G. O.; KOEHLER, H. S. Crescimento de *Schinus terebinthifolius* Raddi (anacardiaceae) em solo contaminado com petróleo **Acta Ambiental Catarinense**, v. 5. n. 1/2, jan./dez./2008.

PIECADE, M. T. F. Biologia e ecologia de *Echinochloa polystachya* (H.B.K) Hitchcock (Gramineae=Poaceae), capim semi-aquático da várzea amazônica. **Acta Limnologica Brasiliensis**, v.4, p. 173-185, 1993.

PIECADE, M. T. F.; JUNK, W. J.; LONG, S. P. The productivity of the C4 grass *Echinochloa polystachya* on the Amazon floodplain. **Ecology**, v. 72, p. 1456-1463, 1991.

QIU, X.; LELAND, T. W.; SHAH, S. I.; SORENSEN, D. L.; KENDALL, E. W. Phytoremediation of soil and water contaminants. Washington: **American Chemical Society**, p. 186-199, 1997.

RAMOS, D. T.; MARANHO, L. T.; GODOI, A. F. L.; CARVALHO FILHO, M. A. DA S.; LACERDA, L. G.; VASCONCELOS, E. C. Petroleum hydrocarbons rhizodegradation by *Sebastiania commersoniana* (Baill) L. B. SM. and Downs. **Water, Air, and Soil Pollution**. Focus, p. 293-302, 2009.

REILLEY, K. A.; BANKS, M. K.; SCHWAB, A. P. Organic chemicals in the environment: dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere. **Journal Environmental Quality**, v.25, p. 212-219, 1996.

RIVERA-CRUZ, M. C.; RONALD FERRERA-CERRATO, R.; HALLER, V. V.; VÁZQUEZ, R. R.; LINARES, L. F. Adaptacion y seleccion de microorganismos autoctonos em Medios de cultivos enriquecidos con petroleo crudo. **Agrociencia**, p. 423-434, 2001.

RIVERA-CRUZ, M. C.; TRUJILLO-NARCÍA, A. Estudio de toxicidad vegetal em suelos

com petróleos nuevo e intemperizado. **Interciencia**, v. 29, p. 369-376, 2004.

ROSA SMOCKING, G., 2006. **Avaliação do potencial de espécies vegetais na fitorremediação de solos contaminados por petróleo**. Rio de Janeiro, RJ.

ROBB, J.; MOYER, E. Natural attenuation of benzene and MTBE at four midwestern retail gasoline-marketing outlets. **Contaminated Soils, Sediments and Water**, p. 67-71, 2001.

SALT, D. E.; SMITH, R. D.; RASKIN, I. Phytoremediation. **Annual Review Plant Physiology Plant Biology**, v. 49, p.643-668, 1998.

SAKAI, W. S. Simple method for differential staining of parafin embedded plant material using toluidine blue. **Stain Technology**, v. 48, p. 247-249, 1973.

SANGABRIEL, W.; FERRERA-CERRATO, R.; TREJO-AGUILAR, D.; MENDONZA-LÓ-PEZ, M. R.; CRUZ-SÁNCHEZ, J. S.; LÓPEZ-ORTIZ, C.; DELGADILLO-MARTÍNEZ, J.; ALARCÓN, A. Tolerancia y Capacidad de Fitorremediación de Combustóleo em el Suelo por Seis Especies Vegetales. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v. 22, p. 63-73, 2006.

SCHWAB, A. P.; SU, J.; WETZEL, S.; PEKAREK, S.; BANKS, K. M. Extraction of petroleum hydrocarbons from soil by mechanical shaking. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 1940-1945, 1999.

SILVA, M. P.; MARANHÃO, L. T. Biomonitoramento da poluição por petróleo pela estrutura da folha de *Sebastiania commersoniana* (Baill.) L. B. Sm. and Downs, Euphorbiaceae. In: **I Simpósio sobre Derramamento de Petróleo e Derivados em Ecossistemas de Água Doce**, Curitiba, PR, 2006.

SOLIS-DOMINGUEZ, F.A.; GONZALEZ-CHAVEZ, M.C.; CARRILLO-GONZALEZ, R.; RODRIGUEZ-VAZQUEZ, R. Accumulation and localization of cadmium in *Echinochloa polystachya* grown within a hydroponic system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 630-636, 2007.

XU, J. G., JOHNSON, R. L. Root growth, microbial activity and phosphatase activity in oil-contaminated, remediated and uncontaminated soils planted to barley and field pea. **Plant and Soil**, v. 173, p. 3-10, 1995.

# Capítulo 7

## Aproveitamento Hidroenergético no Brasil e na Alemanha

Luciano R. Penido  
Mayra V. R. Lara  
José R. Conceição  
Mônica B. Kolicheski  
Karen J. Amaral

---

### **Luciano Rodrigues Penido**

Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial e Mestre em Sensoriamento Remoto  
Engenheiro Civil na SANEPAR  
luciano.penido@gmail.com

---

### **Mayra Viviane Rochavetz de Lara**

Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial  
Agente Técnico Administrativo na SANEPAR  
mayravl@sanepar.com.br

---

### **José Roberto da Conceição**

Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial  
Engenheiro Cartógrafo e Assistente de Diretoria na SANEPAR  
joserc@sanepar.com.br

---

### **Mônica Beatriz Kolicheski**

Doutora em Engenharia  
Professora no PPGMAUI e Professora na UFPR  
monica.beatriz@ufpr.br

---

### **Karen Juliana do Amaral**

Doutora em Engenharia Civil - Recursos Hídricos  
Professora no PPGMAUI e Pesquisadora no ISWA, Universidade de Stuttgart  
karen.amaral@iswa.uni-stuttgart.de

## 7.1 Introdução

O desenvolvimento da sociedade contemporânea, amparado no aproveitamento de fontes energéticas não renováveis, promove descargas poluidoras em escalas cada vez maiores, afetando o equilíbrio natural do Planeta Terra e desencadeando consequências deletérias como as mudanças climáticas e o aquecimento global.

O Século XXI registra os maiores valores de temperatura média (anuais) global, pelo que WMO (2016) prevê prejuízos à oferta de alimentos, potencializando tensões geopolíticas. Este prognóstico alarmante deve motivar a busca pelo entendimento do quanto o clima global é afetado por condições climáticas naturais ou de origem antrópica.

A ciência encontra na cooperação internacional e no compartilhamento de dados em tempo real, as premissas para desenvolver soluções orientadas à redução de descargas atmosféricas e à reconquista de condições climáticas amenas, ainda que as atividades humanas não sejam a principal causa do aquecimento global (WMO, 2016).

Fontes energéticas não renováveis lançam na atmosfera gases como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e gás metano ( $\text{CH}_4$ ), os principais responsáveis pelo efeito estufa e o decorrente aquecimento global. A solução recai na migração da produção energética para fontes renováveis, a qual Sachs (2007) afirma importar que ocorra sem prejuízo à manutenção dos níveis de desenvolvimento econômico das nações.

Dentre as fontes energéticas renováveis tem-se a hidroelétrica, fotovoltaica, eólica ou biomassa. Lovelock (2004) inclui neste grupo a energia nuclear, devido à reduzida emissão de dióxido de carbono no processo de fusão ou fissão nuclear. A atratividade desta tecnologia, porém, vem arrefecendo com os desastres das usinas de Tchernobyl (Ucrânia), Three Miles Island (EUA) e Fukushima (Japão).

A usina nuclear japonesa de Fukushima, afetada por forte terremoto seguido de tsunami, passou a liberar Césio-137 em quantidades 168,5 vezes superior à da bomba de Hiroshima, obrigando a remoção de aproximadamente 119 mil pessoas, muitas por longos períodos. A economia da região segue prejudicada por temores de contaminação pela radioatividade, especialmente em setores como agropecuária, pesca e turismo (JAIF, 2015; SHRADER-FRECHETTE, 2015; TOBACE, 2015).

O desastre nuclear japonês motivou significativos protestos ambientais na Alemanha, levando o governo da Chanceler Ângela Merkel a concluir pela impossibilidade da eliminação dos riscos inerentes à energia nuclear. O complexo eletronuclear alemão, anteriormente programado para ser desativado até 2036, teve esta meta antecipada para 2022 (BBC BRASIL, 2011). O primeiro passo efetivo nesta direção foi dado em junho de 2015, com a desativação da usina Grafenrheinfeld<sup>1</sup>, a mais antiga em atividade no país (WNN, 2015).

A tragédia de Fukushima não causou perturbações no programa eletronuclear

---

<sup>1</sup>Usina Nuclear de Grafenrheinfeld: atualmente inativa, com desmonte das instalações a partir do ano 2018, mediante um processo delicado que deverá levar 15 anos para ser concluído (RUNDFUNK, 2015).

brasileiro, que em 2018 deverá concluir a construção da terceira usina, Angra III. De modo análogo, maior atenção precisa ser dada a fontes alternativas como a eólica, solar, a biomassa e o biogás. A repotenciação de usinas hidroelétricas, especialmente as mais antigas e de maior porte, também oferecem ganhos em eficiência energética, merecendo destaque.

Cada país desenvolve a matriz energética conforme sua oferta de recursos naturais. O Brasil concentrou esforços na geração hidroelétrica em função de expressiva disponibilidade hídrica, alternando para a construção de termoelétricas após a Crise do Apagão de 2001. De operação mais onerosa e poluidora, o complexo termoelétrico complementa a oferta hidroenergética, valendo-se do sistema de distribuição integrado no território brasileiro.

O presente capítulo apresenta as modalidades de geração hidroelétrica implementadas na Alemanha e no Brasil, com citação de casos que associam empreendimento hidroelétrico e meio ambiente. São também abordadas outras fontes energéticas, como a eletronuclear, pivô da revisão na matriz energética alemã, a fim de auxiliar a discussão sobre o proceder do Brasil na questão energética.

## 7.2 Conceituação

A produção energética pelo aproveitamento do potencial hidráulico é considerada fonte renovável, porém os impactos decorrentes das obras de usinas hidroelétricas e do enchimento do reservatório, a desassociam do conjunto de energias limpas. Seus benefícios residem no aproveitamento de energia renovável com baixa emissão de poluentes, a um baixo custo operacional. Da reservação de água advém a regulação da vazão fluvial, perenizando-se a irrigação e controlando-se cheias, proporcionando menor vulnerabilidade às condições climáticas (MENEZES E PINTO, 2007; PONTES, 2009).

### 7.2.1 Usina hidroelétrica

Uma usina hidroelétrica, conforme esquematizada na Figura 7.1, compreende o conjunto de instalações e equipamentos estabelecidos no curso de um rio, com a principal finalidade de aproveitar o potencial hidráulico do respectivo corpo hídrico, para a geração de energia elétrica (ANEEL, 2008).

### 7.2.2 Modalidades de aproveitamento do potencial hidráulico

O potencial hidráulico é proporcionado pela vazão do rio (vazão hidráulica) associada a desníveis existentes no curso fluvial. Seu aproveitamento pode se dar de três formas: a fio d'água (*Laufwasserkraftwerk*), em queda de água (*Ausleitungskraftwerke*), e pela reservação da água em uma barragem (*Speicherkraftwerke*). A Figura 7.2 ilustra o esquema de aproveitamento da energia hidráulica a fio d'água (a) e em barragem (b).

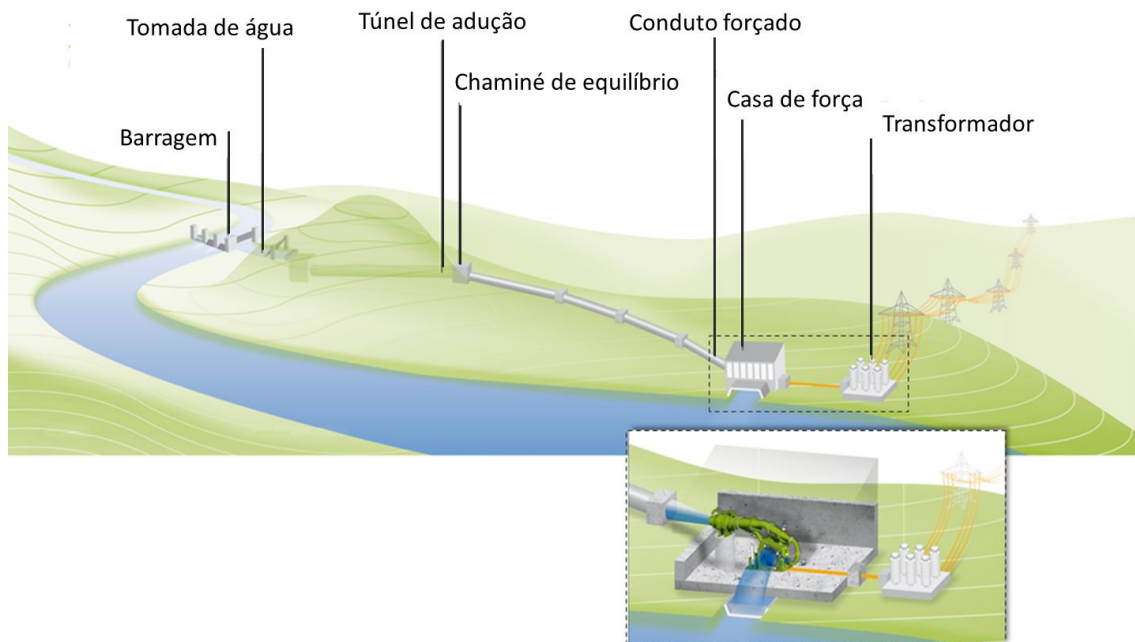


Figura 7.1 – Concepção artística do aproveitamento hidroelétrico a fio d'água  
 Fonte: Adaptado de DWS, 2005, CESAP, 2010

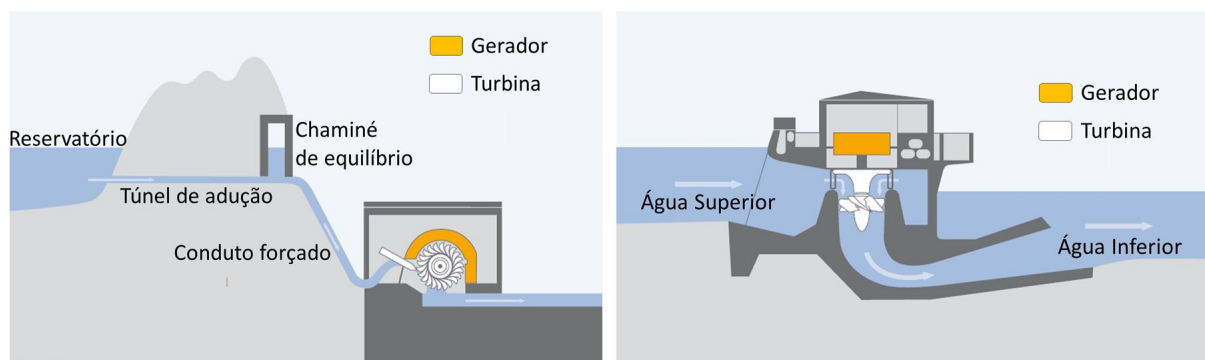


Figura 7.2 – Aproveitamento da energia hidráulica (a) a fio d'água e (b) em barragem  
 Fonte: Adaptado de DWS, 2005; CESAP, 2010

Segundo Wieprecht (2013) o aproveitamento do potencial hidráulico em barragem possibilita a estocagem de água, valendo-se de um recurso denominado "usina hidroelétrica reversível" (*Pumpspeicherkraftwerke*). Este método requer dois reservatórios justapostos, um após o outro, para que a água vertida da barragem superior, após passar pelas turbinas geradoras de energia elétrica, seja retida no reservatório seguinte. Nas ocasiões de menor demanda energética, pode-se bombear esta água de volta ao reservatório superior, a montante. Nesta forma, renova-se o potencial hidráulico, utilizando-se a água como uma bateria.

Wieprecht (2013) afirma que, para um funcionamento adequado, a usina hidroelétrica reversível deve contar com reservatórios de capacidade entre 10 e 100 milhões de metros cúbicos. O reservatório inferior, do qual se procede a adução de água para armazenagem, deve possuir uma capacidade de reserva igual ou superior à do reservatório a montante.

A Figura 7.3 ilustra o princípio do funcionamento de uma usina hidroelétrica re-

versível.

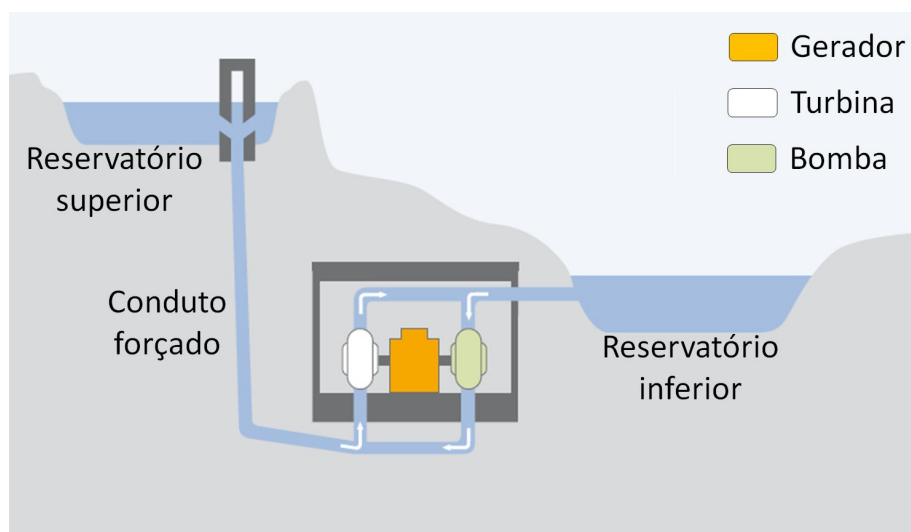


Figura 7.3 – Esquema de aproveitamento da energia hidráulica no modo reversível  
Fonte: Adaptado de DWS, 2005

### 7.2.3 Cuidados ambientais

Os aspectos negativos de usinas hidroelétricas remetem ao alagamento de florestas, áreas férteis e jazidas minerais, imposição de obstáculos ao fluxo migratório de peixes e seu ciclo reprodutivo, além de riscos de desequilíbrios ecológicos que potencializem a disseminação de vetores de doenças. Estes impactos podem ser ainda maiores em regiões como a Amazônica, cujas áreas planas são inundadas em vastas extensões, quando da instalação de barramentos, com perda de enorme riqueza biológica (MRS, 2007; WCD, 2000).

Dudgeon et al. (2006) afirmam que a biodiversidade aquática é particularmente vulnerável a atividades humanas que alterem a vazão do rio, na forma como o ser humano represa, desvia e contamina a água, comprometendo os habitats. Wieprecht (2013) ilustra na Figura 7.4a a vazão natural e na Figura 7.4b o efeito de alteração da vazão fluvial.

Poff et al. (2010) afirmam que um dos parâmetros ambientais mais afetados ao se instalar uma usina hidroelétrica é a vazão ecológica, definida por Sarmiento (2007) como a vazão mínima que deve permanecer no rio para garantir a manutenção dos ecossistemas, após retirados os volumes de água para atendimento às atividades humanas. Stalnaker et al. (1996) acrescentam que para se estipular uma vazão ecológica fluvial é preciso levar em conta variações no regime de chuvas ao longo do ano e seus efeitos no ciclo de vida das diversas espécies.

Segundo Tharme (2003), a vazão ecológica pode ser determinada por 207 metodologias distintas, sendo a proposta por Tennant, a mais utilizada. Segundo Sarmiento (2007), o método de Tennant leva em consideração a vazão média anual do rio, estabelecendo em 40% o limiar de “boa” vazão ecológica durante o verão e a primavera; e em 20% no outono e inverno.



Figura 7.4 – Vazão fluvial (a) natural (b) alterada  
 Fonte: WIEPRECHT, 2013

### Fluxos migratórios

A ictiofauna sofre impactos pela alterações na vazão e qualidade das águas do rio já no enchimento do reservatório, quando o habitat de águas agitadas é convertido em ambiente lântico, e mesmo após a obra concluída, no caso de peixes que seguem o curso do rio não pelo vertedouro, mas pelas turbinas. A Figura 7.5 ilustra nas ordenadas os níveis de mortandade dos peixes que passam mais vezes por barramentos, quantidades essas assinaladas nas abcissas (o modo reversível permite que os peixes retornem ao mesmo reservatório diversas vezes). A linha azul descreve a probabilidade de sobrevivência dos indivíduos menores, que é superior à dos peixes maiores, indicados na linha vermelha.

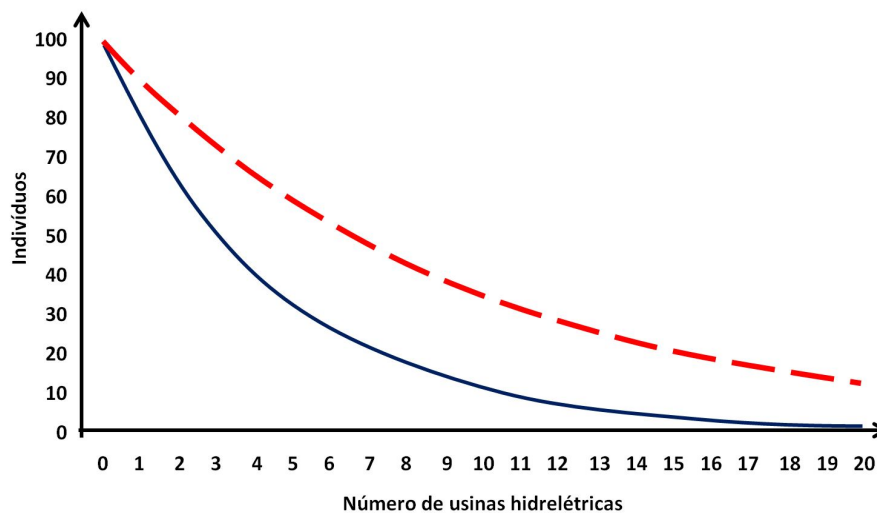


Figura 7.5 – Taxa de sobrevivência de peixes na passagem por hidroelétricas  
 Fonte: WIEPRECHT, 2013

Martins (2005) ressalta a importância de se considerar os movimentos da ictiofauna, em especial na piracema, utilizando-se sistemas de transposição de peixes (STP). A “escada para peixes” da Figura 7.6a ilustra como as soleiras reduzem a energia da água vertida e possibilita aos peixes um deslocamento ascendente gradativo, em subida controlada e sem cansaço. Do ponto de vista operacional

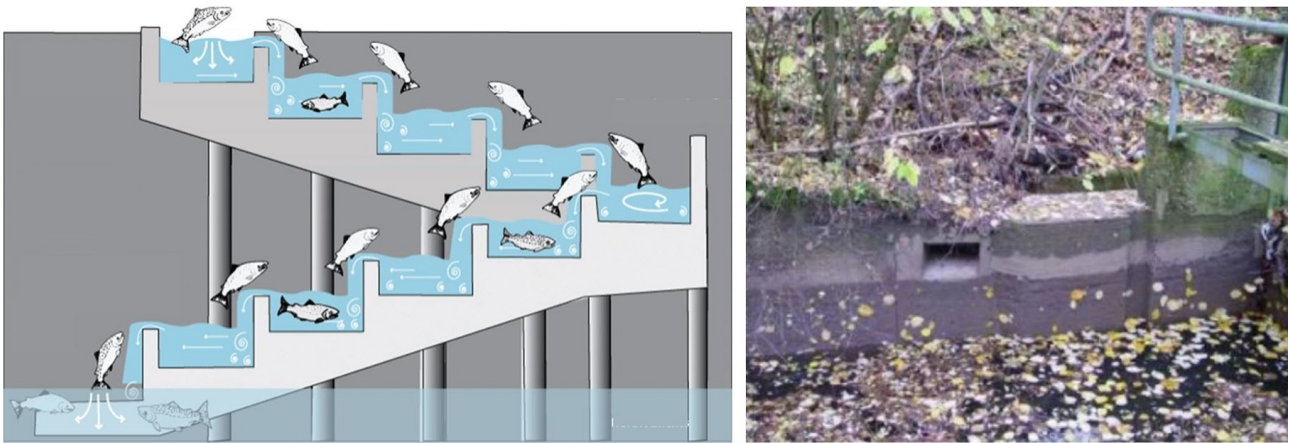


Figura 7.6 – Escada de peixes operante (a) e não operante (b)

Fontes: MAEDER, 2015; WIEPRECHT, 2013

Wieprecht (2013) afirma que alguns dispositivos nem sempre funcionam, como o da Figura 7.6b, com acesso acima da linha d'água.

### 7.3 Produção de energia elétrica na Alemanha

Por muitas décadas, a produção energética alemã esteve focada na exploração de combustíveis fósseis, notadamente de fontes petrolíferas, carvão mineral e gás natural. Enerdata (2015) aponta que em 1990, a geração energética consumiu 106 milhões de toneladas em derivados de petróleo, 19 bilhões de centímetros cúbicos de gás natural e 434 milhões de toneladas em carvão mineral, conferindo à Alemanha, respectivamente, às 6<sup>a</sup>, 19<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> posições no consumo mundial desses insumos. Gonçalves (2015) explica que este arranjo com forte predomínio de fontes não renováveis, atendia com segurança a demanda energética do país, garantindo o crescimento econômico e o bem-estar social.

A tragédia de Fukushima em 2011 levou a Alemanha a adotar medidas concretas e urgentes para reduzir as emissões de gases do efeito estufa. Junto aos países signatários do G7<sup>2</sup>, tem buscado diversificar as fontes energéticas, enquanto privilegia as energias renováveis (G7, 2014).

Segundo Enerdata (2015), a Alemanha apresentou um novo perfil em 2014 consumindo 96 milhões de toneladas em derivados de petróleo, 11 bilhões de centímetros cúbicos de gás natural e 188 milhões de toneladas em carvão mineral, passando a situar-se, respectivamente, em 12<sup>a</sup>, 26<sup>a</sup> e 8<sup>a</sup> posições.

A opção alemã de reduzir gradativamente a participação de 15,7% da energia nuclear na geração elétrica do país oportuniza crescimento às fontes renováveis, que em 2014 já respondiam por 28,5% dos 616 TWh anuais, embora concomitante à ampliação de fontes energéticas não renováveis como o carvão mineral (ENERDATA, 2015; GONÇALVES, 2015).

<sup>2</sup>G7: O grupo das sete economias mais desenvolvidas do mundo, formado por Estados Unidos, Canadá, França, Alemanha, Itália, Japão e Reino Unido; criado na década de 70 com o propósito de guiar a economia mundial (Nogueira, 2012).



Figura 7.7 – Cabo submarino *Nord.Link* (a) e plantas eólicas alemãs (b), os círculos indicam unidades aprovadas (cor vermelha) e planejadas (cor laranja)

Fonte: Adaptado de BUNDESNETZAGENTUR, 2015; LOHÖLTER, 2013

### 7.3.1 Produção hidroelétrica

As hidroelétricas alemãs produzem anualmente 4.400 MW de energia, sendo 85% devidos a grandes usinas como Goldisthal e Markersbach, ao passo que cerca de 7.000 pequenas plantas, similares às pequenas centrais hidrelétricas (PCHs) brasileiras, atendem os 15% complementares (WIEPRECHT, 2013).

A porção territorial alemã adequada à produção energética abrange as regiões de Bayern, Baden-Württemberg e Sachsen, cuja proximidade aos contrafortes alpinos oferece um relevo com destacada amplitude altimétrica, favorecendo o aproveitamento do potencial hidráulico dos corpos hídricos. As oportunidades remanescentes para ampliação do potencial hidroelétrico implicam na instalação de novas plantas de pequeno porte, porém a custos socioambientais proibitivos (WIEPRECHT, 2013).

A expansão do aproveitamento hidráulico consiste na importação do excedente energético de 500 hidroelétricas norueguesas capazes de produzir até 84 mil GWh em modo reversível, mediante a instalação do cabo submarino *Nord.Link*, ilustrado na Figura 7.7a, previsto para entrar em operação em fins de 2018. Em contrapartida, a Alemanha cederá à Noruega o excedente da produção elétrica de plantas eólicas posicionadas no Mar do Norte, ilustradas na Figura 7.7b (BUNDESNETZAGENTUR, 2015; LOHÖLTER, 2013).

A instalação do cabo submarino *Nord.Link* faz parte do programa Anel Báltico de integração da rede de transmissão elétrica, contemplando 11 países no entorno do Mar Báltico, administrado pela Baltrel<sup>3</sup> (HEENAN e LAMONTAGNE, 1999).

<sup>3</sup>Baltrel: O Comitê para a Cooperação de Eletricidade do Anel Báltico (Baltic Ring Electricity Cooperation Committee), foi estabelecido em 1998 reunindo 11 países, representados em 18 companhias fornecedoras de energia elétrica, a fim de criar um mercado de eletricidade aberto e integrado na região (BALTREL, 2001).



Figura 7.8 – Usina Rheinfelden (a) Antiga usina (b) Usina atual, reconstruída  
Fonte: WIEPRECHT, 2013

### 7.3.2 A usina reformada de Rheinfelden

De acordo com Menkes (2004), a sustentabilidade ambiental é uma meta a ser perseguida em caráter perene, em favor da sustentabilidade da própria civilização. A reforma da usina hidroelétrica de Rheinfelden, a mais antiga hidroelétrica ainda em funcionamento no mundo, foi cumprida em consonância a esta premissa ambiental.

Instalada onde o Rio Reno demarca a fronteira da Alemanha com a Suíça, Rheinfelden foi a primeira grande hidroelétrica da Europa, operando desde 1895 e somente paralisada em 1998 (Figura 7.8a), para uma reforma que durou 8 anos (Figura 7.8b).

Para se evitar impactos ambientais antevistos, a intervenção na antiga usina contou com um atento balanço ecológico, propiciando compensações ambientais além das previstas em projeto, como escadas para peixes, áreas de desova e a instalação de telas retentoras no acesso dos peixes às turbinas (TEMPEL, 2012; WIEPRECHT, 2013).

A casa de força, anteriormente situada na margem direita do rio, foi reposicionada à esquerda, enquanto escadas para peixes foram posicionadas na outra margem, próximo ao canal central, onde o fluxo é mais forte (Figura 7.9).

Aterros temporários implantados no período das obras passaram a incorporar as instalações em definitivo, oferecendo espaço de reprodução da ictiofauna (Figura 7.10).

O projeto original também recebeu modificações em prol da formação de ambiente favorável a organismos bentônicos, base alimentar aquática: a turbina mais próxima ao eixo do rio foi rotacionada em 90 graus, passando a operar em sentido perpendicular às demais turbinas, ampliando a vazão no canal central, junto à escada de peixes (WIEPRECHT, 2013).

Os ganhos ambientais foram obtidos sem comprometer a eficiência energética, ampliando-se a capacidade instalada, de 25,7 MW para 100,7 MW. A altura da barragem foi elevada em 1,4 metros, com ganho de eficiência de 600 a 1.500 m<sup>3</sup>/s, ao passo que o leito aprofundado maximizou o volume de reservação. Por fim, as



Figura 7.9 – Escada para peixes junto ao canal de fluxo mais forte (a), assinalado com seta e ampliada em (b)

Fonte: Adaptado de GOOGLE EARTH, 2013



Figura 7.10 – Plataforma construída em caráter provisório, mas mantida após concluídas as obras. Vista de cima (a) e em perspectiva, com a escada de peixes em primeiro plano (b)

Fonte: Adaptado de GOOGLE EARTH, 2013

20 turbinas com capacidade de produção de 185 GWh foram substituídas por um conjunto de 4 turbinas, com capacidade de produzir 600 GWh (WIEPRECHT, 2013).

A reforma da usina de Rheinfelden demonstra ser possível aliar ganhos operacionais, econômicos e ambientais, mediante atividades de planejamento e execução atentos ao contexto socioambiental.

## 7.4 Produção de energia elétrica no Brasil

De acordo com o MME (2016), o Brasil possui uma capacidade instalada de 142.913 MW de energia elétrica. Conforme mostra a Tabela 7.1, ao longo do ano 2015 foram produzidos 539.887 GWh, com 69,5% de fonte hidráulica, que aliada às fontes eólicas e fotovoltaica perfizeram uma fração de energia renovável de 73,4%. A fonte térmica, não renovável, respondeu por 26,5% do montante.

Tabela 7.1 – Síntese da produção de energia elétrica brasileira

Fonte	Usinas		Capacidade instalada	
	Quantidade	%	GWh <sup>1</sup>	%
Hidráulica	1.229	27,1	375.282	69,5
Térmica	2.932	64,6	143.318	26,5
Gás Natural	149		63.417	12,1
Carvão	22		15.781	2,9
Petróleo <sup>2</sup>	2.207		26.183	4,8
Nuclear	2		13.544	2,5
Biomassa	521		22.737	4,3
Outros	31		0	0,0
Eólica	342	7,5	21.267	3,9
Fotovoltaica	38	0,8	19	0,0
<b>Total</b>	<b>4.541</b>	<b>100,0</b>	<b>539.887</b>	<b>100,0</b>

<sup>1</sup>Dados de janeiro a dezembro de 2015

<sup>2</sup>Abrange óleo diesel, óleo combustível e as usinas de bicombustíveis.

Fonte: Adaptado de MME, 2016

Amarante et al. (2001) afirmam que o sistema de transmissão brasileiro encontra-se interligado em escala nacional, conforme ilustrado na Figura 7.11, possibilitando o intercâmbio energético entre regiões produtoras, garantindo assim, o atendimento de centros consumo distantes entre 500 km a 100 km dos centros de geração. Afirmam ainda que o Brasil possui uma extensa faixa litorânea situada nas extremidades do sistema de transmissão, oportunizando estratégias de expansão da geração eólica, intensificando o aproveitamento desta fonte renovável nesta faixa beneficiada por ventos do Oceano Atlântico.

A interligação dos sistemas gerador e distribuidor por 129.765 km de linhas de transmissão, possibilita que regiões em estiagem recebam a energia de usinas com reservatório abastecido por média de chuvas de longo termo. Isto é especialmente conveniente ao Brasil, país de dimensões continentais e distintos domínios climáticos e regimes hidrológicos (ANEEL, 2008; MME, 2016).

### 7.4.1 Produção de energia hidroelétrica

O Brasil possui extenso território permeado por uma rede hídrica de notável disponibilidade hídrica, justificando a significativa participação do aproveitamento hidráulico em sua matriz energética, a cargo de um parque hidroenergético de

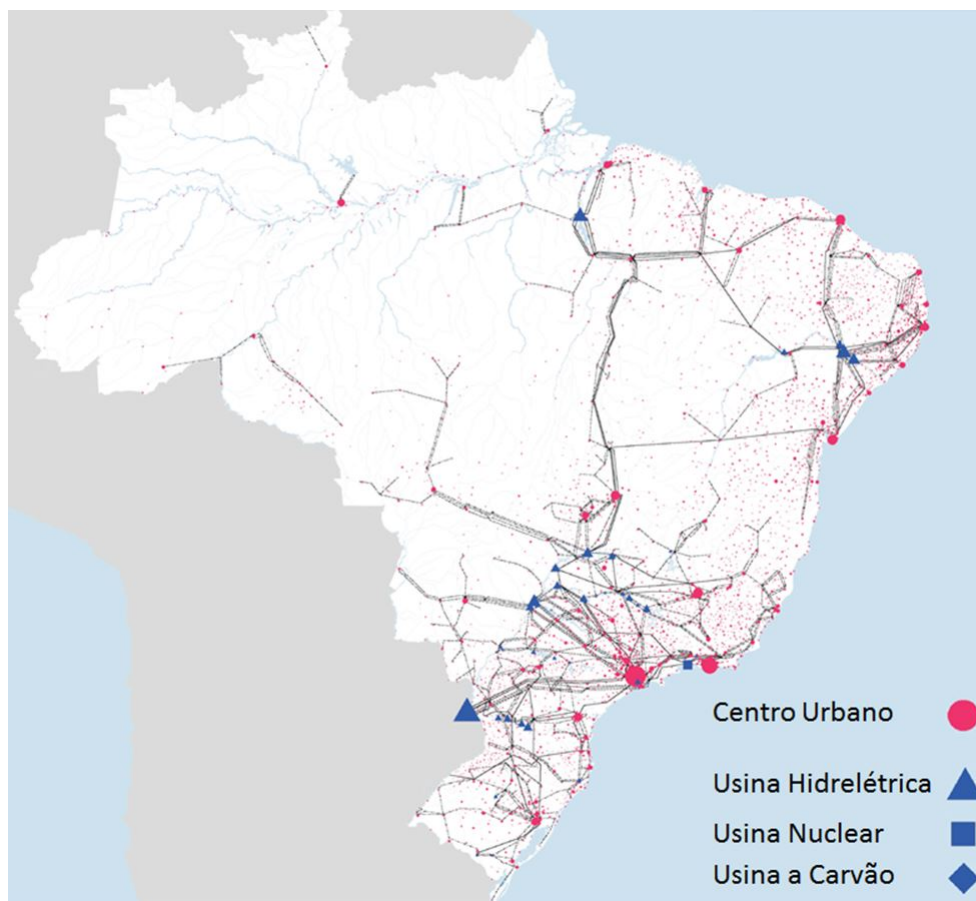


Figura 7.11 – O sistema elétrico brasileiro

Fonte: AMARANTE et al., 2001

1.223 usinas, composto de 555 centrais geradoras hidrelétricas (CGHs), 449 pequenas centrais hidrelétricas (PCHs) e 219 grandes usinas hidroelétricas, de sigla UHE (ANEEL, 2016; MME, 2016).

Conforme ANEEL (2008), o porte de uma usina hidroelétrica é determinado por sua potência instalada, sendo que uma CGH possui até 1 MW de potência, a PCH situa-se entre 1,1 MW e 30 MW; e a UHE supera 30 MW.

### Grandes usinas hidroelétricas

A instalação de grandes usinas hidroelétricas teve início na segunda metade do Século XX, com a construção da UHE Sobradinho (MME, 2015b). O espírito desbravador dos empreendedores da época, bem como os impactos socioambientais decorrentes ficaram registrados na canção Sobradinho (Sá e Guarabira, 1977):

“O homem chega, já desfaz a natureza,  
Tira a gente põe represa e diz que tudo vai mudar.  
O São Francisco lá pra cima da Bahia  
Diz que dia menos dia vai subir bem devagar.  
E passo a passo vai-se cumprindo a profecia  
Do beato que dizia que o sertão ia alagar.  
O sertão vai virar mar, dá no coração  
Um medo que algum dia o mar também vire sertão.

Vai virar mar, dá no coração  
 O medo que algum dia o mar também vire sertão.  
 Adeus Remanso, Casa Nova, Sento Sé  
 Adeus Pilão Arcado, vem o rio te engolir.  
 Debaixo d' água lá se vai a vida inteira,  
 Por cima da cachoeira o Gaiola vai subir  
 Vai ter barragem no salto do Sobradinho  
 E o povo vai-se embora com medo de se afogar.”

Sobradinho entrou em operação em 1973, quando se acentuava a crise energética do petróleo, seguida da construção das usinas Tucuruí e Itaipu. A Figura 7.12 permite observar a ampliação da potência útil destas três grandes plantas, ao mesmo tempo em que se reduzia a área inundada. Essa sequência foi interrompida com a inauguração, em 1989, da usina UHE Balbina a qual instalada em relevo de planície sem desnível altimétrico favorável, alagou áreas excessivas, para exíguos 650 MW de potência, a pior eficiência entre as congêneres (MORETTO, 2012).

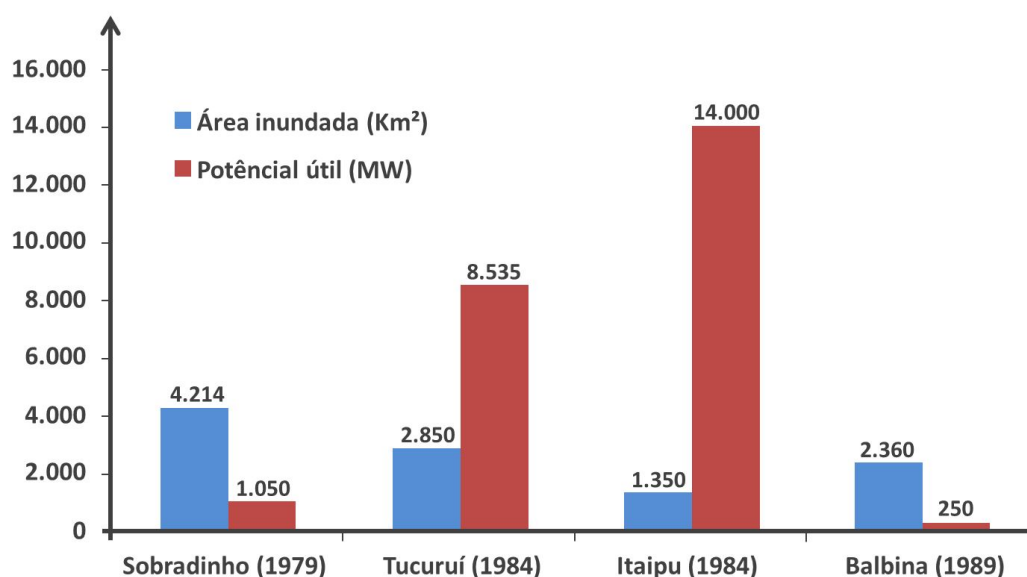


Figura 7.12 – Relação entre área inundada e capacidade instalada, nas primeiras UHEs

Fonte: Adaptado de MORETTO, 2012

## 7.4.2 Impactos ambientais

Brasil (1988) estabelece que obras ou atividades que possam degradar o meio ambiente sejam objeto de estudo prévio de impacto ambiental. Segundo Barbieri (1995), esta regra aplica-se a usinas hidroelétricas, por seu porte e potencial de impactos socioambientais.

A elaboração do Estudo de Impacto Ambiental (EIA) e seu respectivo Relatório de Impactos Ambientais (RIMA) demandam os esforços de equipe multidisciplinar empenhada em identificar toda sorte de impactos possíveis nos meios físico, biológico e antrópico. A pesquisa deve permitir o licenciamento ambiental sob a

proposição de medidas mitigadoras e posterior monitoramento e controle dos efeitos previamente identificados. O EIA/RIMA tem autonomia para permitir ou negar a licença ambiental para a instalação da obra em análise.

Apesar da determinação legal, Maciel (2015) destaca casos em que o EIA/RIMA configurou mera etapa processual na implantação do empreendimento, citando:

- UHE Barra Grande (RS): licença de instalação emitida com base em laudos que omitiram 6.000 ha de florestas primárias, exatamente onde se daria o maciço da represa e sua área inundável. Espécies em extinção, como a araucária gigante, foram diretamente afetadas, como mostra Figura 7.13 (APREMAVI, 2006; MIRANDA, 2006).

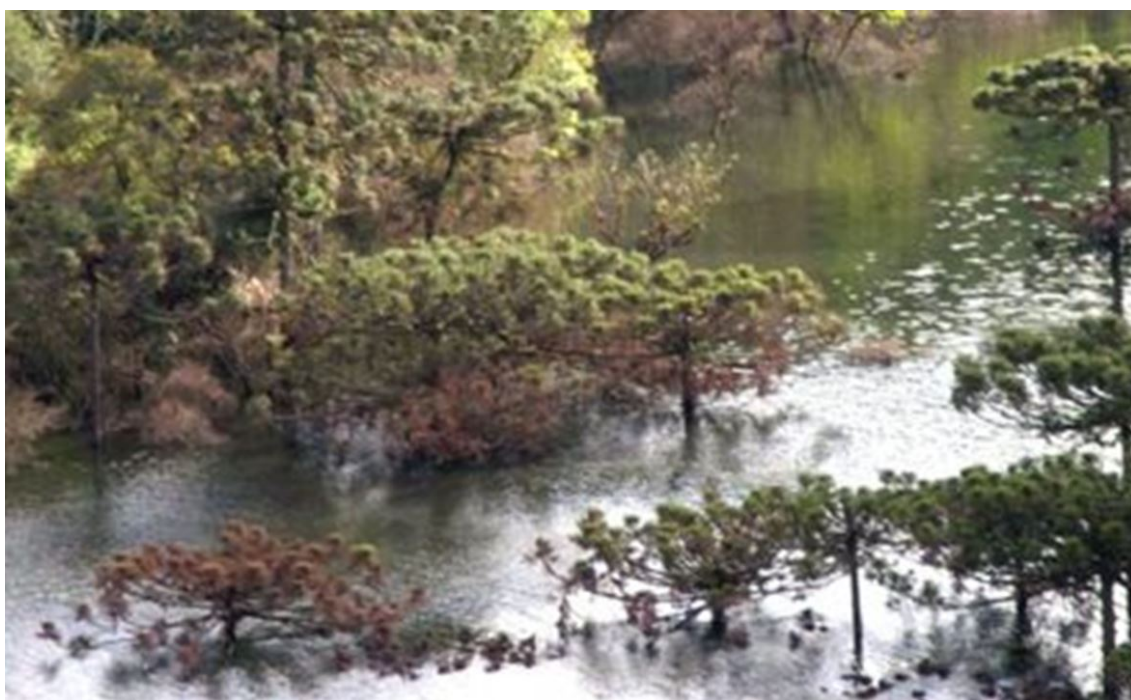


Figura 7.13 – Efeito do enchimento do reservatório da UHE Barra Grande  
Fonte: APREMAVI, 2006

- UHE Belo Monte (PA): instalação autorizada sem o atendimento de condicionantes ambientais que protegeriam as populações indígenas, incluindo a homologação e proteção do território nativo dos índios Arara, etnia com apenas 95 indivíduos. A decorrente disputa por recursos naturais fomentou a invasão das áreas indígenas, comprometendo a sustentabilidade da etnia Arara, além de outras comunidades indígenas (SCHREIBER, 2015).

### 7.4.3 Fragilidades da geração hidroelétrica

De acordo com Gomes (2007), 65% das usinas hidroelétricas brasileiras encontram-se no Estado de Minas Gerais, abastecidas pelas águas das bacias dos rios São Francisco e Paraná, cujas cabeceiras se encontram no domínio do bioma Cerrado, domínio responsável pela recarga das águas de rios e aquíferos, mas sob os impactos de progressiva antropização.

Barbosa (2016) descreve o Cerrado como um dos sete grandes domínios morfoclimáticos e fitogeográficos do Brasil, ocupando planaltos com vegetação em mosaico de campos a áreas florestadas, de clima tropical subúmido alternando estações seca e chuvosa. Este domínio vem atraindo grandes investimentos em atividades agrícolas e pecuárias, apoiadas por infraestrutura de estradas e indústrias e a consequente expansão urbana. As perturbações geram situações irreversíveis em diversos pontos, “contribuindo para a erosão do potencial humano, criando situações subumanas e extinguindo um patrimônio genético vegetal e animal de fundamental importância, inclusive, para a autocompreensão da humanidade. A pior consequência, porém, é a diminuição dos aquíferos”.

Para Barbosa (2014), a diminuição dos aquíferos no Cerrado é crítica porque deste domínio brotam as águas que alimentam as redes hídricas das grandes bacias sul-americanas. A recarga dessas águas é promovida pelas chuvas, por meio da absorção pela vegetação nativa. Em áreas agrícolas estas águas não infiltram no solo como deveriam, causando o desaparecimento de dez pequenos rios, em média, a cada ano. Estes rios abastecem outros maiores, que abastecem os reservatórios, sugerindo uma preocupante tendência de redução na disponibilidade hídrica dos reservatórios de Minas Gerais e demais estados em domínios de Cerrado.

Os níveis médios mensais divulgados por ONS (2016) para os principais reservatórios do Brasil revelaram, em novembro de 2015, que a UHE Sobradinho atingiu o mínimo histórico de 1,1% de capacidade. Situada no terço médio do Rio São Francisco, seu abastecimento é originado nas cabeceiras situadas em Minas Gerais, um dos estados mais impactados durante a crise hídrica ocorrida entre 2013 e 2015.

Segundo Ministério das Cidades (2015), as hidroelétricas garantiram energia firme ao setor elétrico brasileiro por décadas, mas fatores como a referida crise hídrica apontam para o esgotamento deste modelo, determinando que as termoelétricas permaneçam em atividade por períodos superiores ao usual, emitindo gases do efeito estufa.

Costa (2015) alerta para a possibilidade de as alterações climáticas afetarem os regimes de chuvas e ventos, com reflexos no potencial eólico e na disponibilidade hídrica de rios e reservatórios, afetando o potencial hidroelétrico. Alterações climáticas também ensejariam mudanças sociais e comportamentais, com possível ampliação na demanda pela energia elétrica.

#### **7.4.4 Produção de energia termonuclear**

No momento em que a Alemanha começa a desmobilizar seu parque eletro-nuclear, o Brasil mantém operantes as duas usinas termonucleares (UTNs) a urânio enriquecido, localizadas no município de Angra dos Reis, no litoral do Estado do Rio de Janeiro, na Região Sudeste. Segundo MME (2015a), as duas plantas responderam, em 2014, por apenas 2,5% da geração elétrica brasileira. O programa nuclear tem prosseguimento na construção de Angra III, acerca da qual Rosa (2007) assinala que “grande parte dos seus componentes foi importada da Alemanha e está estocada há décadas no Brasil”.

Henrich Boll Foundation (2012) afirma que o programa nuclear brasileiro, delineado na década de 1970, contemplava a construção de oito usinas nucleares e duas plantas industriais, sendo uma para o enriquecimento de urânio (U308) e outra para a sua reciclagem. Fatores econômicos e geopolíticos impediram o cumprimento de tais metas. Segundo Eletrobrás (2014a, 2014b, 2014c), atualmente o programa nuclear brasileiro consiste de:

- Angra I: usina com reator de água pressurizada, em operação desde 1985. Seus 650 MW de potência são capazes de abastecer uma cidade de um milhão de habitantes. Em 2009 recebeu novos geradores de vapor, estendendo sua vida útil em décadas. Integra a Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto, junto às usinas Angra I e Angra II;
- Angra II: em operação desde o ano 2000, possui reator de água pressurizada, assim como Angra I, porém com 1.350 MW de potência;
- Angra III: usina nuclear em construção, prevista para entrar em operação ao término do ano 2018, com 1.405 MW de potência e com o mesmo projeto de Angra II;
- Fábrica de Combustível Nuclear (Resende-RJ): inaugurada em 2006, entregou a primeira carga de urânio enriquecido no Brasil, em 2015 (PORTAL BRASIL, 2015);
- Centro de Pesquisas Nucleares Aramar (Unidade de Enriquecimento de Urânio Almirante Álvaro Alberto): abriga o Laboratório de Enriquecimento Isotópico (LEI) e a Usina de Demonstração de Enriquecimento (USIDE), onde são realizadas pesquisas com Urânio.
- Submarino nuclear, anunciado em julho de 2011 como empreendimento franco-brasileiro, de entrega prevista em 2023 (PATTI, 2014).

#### **7.4.5 Alternativas para expandir a geração elétrica**

Segundo Gomes (2013), a definição de novas estratégias para a matriz energética deve aproveitar o extenso parque hidroelétrico em operação no Brasil, por meio da repotenciação, que consiste na reforma estrutural da usina hidroelétrica, capaz de promover a recuperação da sua capacidade produtiva frente à depreciação dos sistemas produtivos e a obsolescência de equipamentos. Amplia-se a capacidade instalada, o desempenho eletromecânico das máquinas, a eficiência da produção energética e a vida útil da planta. As repotenciação das grandes usinas pode obter ganhos energéticos na ordem de 14 mil MW, equivalentes à potência instalada de Itaipu. Outras vantagens em relação à construção de novas usinas consistem em obras realizadas em menor prazo, a custos inferiores e com menores impactos socioambientais.

Com relação ao aproveitamento de fontes renováveis, o Brasil apresenta o seguinte cenário:

- Biomassa: O setor sucroalcooleiro produz bioeletricidade sucroenergética, a partir do bagaço da cana, disponibilizando o excedente para a rede elétrica. Estima-se que no ano 2016 este setor alcance a produção de 8.000 MW, perfazendo até 11% da matriz energética do país; e, entre os anos 2018 e 2019, atinja o nível de 14.000 MW, equivalente a uma Usina de Itaipu (INVESTE SP, 2014);
- Energia solar: setor ainda incipiente e sem ligação com a rede de transmissão, com potencial a ser explorado em fazendas de energia solar e nas residências (INVESTE SP, 2014);
- Energia eólica: o regime de ventos sobre o Brasil oferece 143 GW de potencial disponível (AMARANTE et al., 2001);
- Resíduos sólidos: com uma produção diária de 195.000 toneladas de resíduos sólidos urbanos, o Brasil apresenta enorme potencial para a produção de biogás em aterros sanitários (INVESTE SP, 2014);
- Biogás, gerado durante a degradação biológica da matéria orgânica em condições anaeróbicas, apresenta importante potencial em estações de tratamento de esgotos, em dois momentos: na digestão anaeróbia do esgoto e no lodo produzido após o tratamento do esgoto. Seu aproveitamento é oportuno dada a tendência de ampliação do esgotamento sanitário no Brasil, com metas de elevar o atual patamar de 40% de esgotos sanitários tratados, para o índice de 90% até 2033 (MINISTÉRIO DAS CIDADES, 2015; VALENTE, 2015).

## **7.5 Análise do contexto atual da produção hidroelétrica na Alemanha e no Brasil**

A Alemanha e o Brasil desenvolveram suas matrizes energéticas em contextos distintos, buscando o aproveitamento das fontes então disponíveis. A Alemanha, inicialmente, concentrou-se em fontes não-renováveis, enquanto o Brasil construiu um amplo parque hidroelétrico. Com o passar do tempo, a evolução da consciência ambiental e dos efeitos deletérios das fontes não renováveis, a Alemanha optou por alterar a configuração de sua matriz energética, processo que vem sendo efetivado com maior empenho após a tragédia de Fukushima.

A decorrente opção alemã pelo total fechamento das usinas nucleares é sinal de uma cultura pautada em planejamento cuidadoso e abrangente, integrando aspectos diversos como a obtenção de maior eficiência energética e a mitigação de impactos ambientais. A reforma da usina de Rheinfelden mostra como as questões ambientais são efetivamente consideradas e implementadas. Cabe ressaltar

a determinação em implementar o aproveitamento de fontes renováveis como a eólica e solar, assim como em cumprir metas estabelecidas, fato denotado pelo fechamento da usina de Grafenrheinfeld.

Os eventos em Fukushima não foram capazes de demover a determinação do Brasil em prosseguir um programa nuclear desenvolvido com vagar e que, ao longo de três décadas, responde por ínfima participação na produção energética brasileira. Há que se considerar que as usinas nucleares brasileiras situam-se no litoral, assim como a usina japonesa, com o agravante de estarem próximas às duas maiores regiões metropolitanas do país.

O Brasil possui potencial para o aproveitamento de fontes eólica, solar e biogás, dentre outras, todavia a ampliação do parque termoelétrico foi a opção complementar à produção hidroenergética, em resposta as deficiências experimentadas neste setor. O motivo aparenta ser a baixa preocupação em efetivamente atender a questões ambientais de forma satisfatória, como bem demonstra o fato de se elaborar o EIA/RIMA como mera etapa na aprovação de projetos hidroelétricos.

## 7.6 Considerações Finais

A forma como a Alemanha realiza a transição de sua matriz energética substituindo o aproveitamento nuclear, revela um país cujo desenvolvimento alia planejamento de longo prazo e determinação na consecução de seus objetivos. O aspecto do planejamento será evidenciado na medida em que a substituição da energia nuclear ocorrer sem prejuízos à segurança da população e ao desenvolvimento da economia. A determinação, por sua vez, ficou evidente quando os riscos inerentes ao controle da energia nuclear se mostraram factíveis, passando-se a concentrar esforços na desmobilização das mesmas estruturas que outrora demandaram esforços para serem erguidas. Igual determinação se percebe na preocupação em reverter impactos ambientais, ampliando-se o aproveitamento de fontes renováveis, como as de origem eólica, solar e biomassa, inclusive importando energia renovável da Noruega.

A mesma tragédia nuclear que levou os alemães a optar pelo fechamento de usinas nucleares, não despertou igual interesse no Brasil, que mesmo sem alcançar produção expressiva desta fonte energética, sequer chegou a revisar seu programa nuclear. Se por um lado uma tragédia nuclear em solo japonês levou os alemães a repensarem sua matriz energética, o sistema brasileiro vem sendo abalado por crises internas como a do Apagão, em 2001, e a crise hídrica, em 2013 a 2015, que afetou a região sudeste, justamente onde se concentram os principais centros de consumo de energia elétrica. A resposta brasileira frente às crises precisa ser incisiva, principalmente levando-se em consideração as mudanças climáticas e seu potencial de alteração em fontes renováveis como a hídrica e eólica, devidas a possíveis alterações no regime de ventos sobre o território brasileiro.

O modo como a Alemanha obtém eficiência de suas instalações deve configurar um modelo para a gestão do sistema brasileiro de produção elétrica. A reforma da usina hidroelétrica de Rheinfelden mostra como é possível obter expressivos ganhos energéticos e ambientais ao mesmo tempo. Ao seguir esta linha, o Brasil po-

derá avaliar com seriedade a proposição de Gomes (2013), de se conquistar ganhos energéticos igualáveis à produção energética de Itaipu, apenas procedendo um programa extensivo de reformas nas unidades produtoras já existentes. O momento é oportuno, posto que o Brasil retomou a construção de hidroelétricas, em detrimento do desgaste e da obsolescência impostos pelo tempo aos sistemas e equipamentos.

A análise da postura alemã na gestão de seu sistema de produção de energia elétrica, pautada, dentre outros aspectos, por planejamento e determinação, revela ao Brasil a oportunidade de uma conduta mais assertiva na gestão de ativos do setor elétrico. A ética e o foco no meio ambiente são também fatores dignos de menção, virtudes que também oportunizam maior empenho no licenciamento ambiental de usinas hidroelétricas, amparados em estudos de impacto ambiental da envergadura de EIA/RIMA que precisam ser resgatados da condição de mera etapa preliminar na aprovação de empreendimentos.

## 7.7 Agradecimentos

Ao Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) que permitiu a participação no Curso de Extensão Internacional na Alemanha em 2013.

## 7.8 Referências Bibliográficas

AMARANTE, O. A. C.; ZACK, J.; BROWER, M.; SÁ, A. L. **Atlas do potencial eólico brasileiro**. 45p. Brasília. 2001.

(ANEEL) AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**. 3ª ed. Brasília. 2008.

(ANEEL) AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Banco de Informações da Geração**. Disponível em: < <http://goo.gl/xYF5Cz> >. Acesso em: 30/06/2016. 2016.

APREMAVI. **Dossiê Hidroelétrica Barra Grande**. Disponível em: < <http://goo.gl/3Gfg> >. Acesso em: 08/05/16. 2006.

(BALTREL) BALTIC RING ELECTRICITY CO-OPERATION COMMITTEE. **Technology review: The making of the Baltic Ring**. Disponível em: < <http://goo.gl/0Y9rgV> >. Acesso em: 27/06/2016. 2001.

BARBIERI, J. C. Avaliação de impacto ambiental na legislação brasileira. **Revista de Administração de Empresas**. v.35. n.2. p.78-85. São Paulo. 1995.

BARBOSA, A. S. O Cerrado está extinto e isso leva ao fim dos rios e dos reservatórios de água. Entrevista com Elder Dias. **Jornal Opção**. 2014.

BARBOSA, A. S. Elementos para entender a transposição do Rio São Francisco. Cadernos do CEAS: **Revista crítica de humanidades** 227: 71-79. 2016.

BBC BRASIL. **Alemanha anuncia fechamento de todas as usinas nucleares até 2022.** Questão Nuclear. 2011. Disponível em: < <http://goo.gl/DrVezM> >. Acesso em: 15/12/2015.

BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil.** Brasília, DF: Senado Federal: Centro Gráfico, 1988. 292 p.

BUNDESNETZAGENTUR. **Jahresbericht 2014: Netze ausbauen. Zukunft sichern. Infrastrukturausbau in Deutschland.** 17p. Bonn. 2015.

(CESAP) CONSÓRCIO EMPRESARIAL SALTO PILÃO. **O aproveitamento: Usina Hidroelétrica de Salto Pilão.** Itajaí, Santa Catarina. 2010. Disponível em < <http://goo.gl/wpD12G> >. Acesso em: 18/02/2016.

COSTA, L. M. O. **Queda de capacidade de geração de energia elétrica no Brasil. XVI Congresso Brasileiro de Energia.** COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

DUDGEON D. et al. Freshwater biodiversity: importance, threats, status and conservation challenges. **Biological Review**, 81, 163-182. 2006.

DWS. **DWS access wasserkraft: energie im fluss.** Frankfurt. 292p. 2005.

ELETRONBRAS. **Angra 1.** 2015a. Disponível em < <http://goo.gl/7TRKrh> >. Acesso em: 26/04/2016.

ELETRONBRAS. **Angra 2.** 2015b. Disponível em < <http://goo.gl/zVLOrY> >. Acesso em: 26/04/2016.

ELETRONBRAS. **Angra 3 - Energia para o crescimento do país.** 2015c. Disponível em < <http://goo.gl/5cLP5V> >. Acesso em: 26/04/2016.

ENERDATA. **Global Energy Statistical Yearbook. 2015.** Disponível em: < <http://goo.gl/j7B7xd> >. Acesso em: 16/02/2016.

G7. **The Brussels G7 Summit Declaration.** Bruxelas, Bélgica. 2014.

GOMES, V. J. F. O meio ambiente e o risco de apagão no Brasil. In: II Seminário internacional de reestruturação e regulação do setor de energia elétrica e gás natural. Rio e Janeiro. **Anais.** UFRJ, 2007.

GOMES, E. P. **Potencial de repotenciação de usinas hidroelétricas no Brasil e sua viabilização.** Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2013.

GONÇALVES, B. B. B. **A transição energética na Alemanha: possibilidades e limites para a utilização de fontes renováveis.** Monografia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

GOOGLE EARTH. **Aplicativo de geoprocessamento.** 08/01/2013.

HEENAN, P.; LAMONTAGNE, M. **The Central and Eastern Europe Handbook: Prospect onto the 21th Century**. Fitzroy Dearborn Publishers. Chicago. 1999.

HENRICH BOLL FOUNDATION. **Um Campeão Visto de Perto - Uma Análise do Modelo de Desenvolvimento Brasileiro**. Heinrich-Böll-Stiftung. Rio de Janeiro. J232p. 2012.

INVESTE SP. **Energias Renováveis**. Disponível em: < <http://goo.gl/l4qCrH> >. 2014. Último acesso em: 22/02/16.

(JAIF) JAPAN ATOMIC INDUSTRIAL FORUM. **State of reconstruction of Fukushima prefecture**. Disponível em: < <http://goo.gl/bfDGXm> >. Acesso em: 01/07/2015.

LOHÖLTER, N. **Offshore Windparks**. 2013. Disponível em < <http://goo.gl/lrufLp> >. Acesso em: 22/02/2016.

LOVELOCK, James. Nuclear power is the only green solution. **The Independent**, 24. 2004.

MACIEL, A. **A arte de ignorar a natureza**. Publica – Agência de reportagem e jornalismo investigativo. 2015. Disponível em: < <http://goo.gl/vQRIQK> >. Acesso em: 15/02/2016.

MAEDER C. **Design of Fish Passages and Ladders with HEC-RAS**. Civilgeo Engineering Software. 2015.

MARTINS, S. L. **Sistemas para a transposição de peixes neotropicais potamódromos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MENEZES, E. L.; PINTO, D. P. **Fontes de energia alternativa no Brasil**. Unidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora. 2007.

MENKES, M. **Eficiência energética: políticas públicas e sustentabilidade**. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, Brasília, 2004.

MIRANDA, Z. A. I. Licenciamento de Grandes Barragens para fins Energéticos: o Processo de Tomada de Decisão e o Princípio da Precaução. Brasília: **Anais do III Encontro da Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade**, 2006.

MINISTÉRIO DAS CIDADES. **Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em Estações de Tratamento de Esgoto**. Brasília. 2015.

(MME) MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha energética brasileira: exercício de 2014**. 32p. Brasília. 2015a.

(MME) MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Capacidade instalada de geração elétrica: Brasil e mundo**. 32p. Brasília. 2015b.

(MME) MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim Mensal de Monitoramento do Sis-**

**tema Elétrico: Fevereiro - 2016.** 35p. Brasília. 2016.

MORETTO, E. M. et al. Histórico, tendências e perspectivas no planejamento espacial de usinas hidroelétricas brasileiras: a antiga e atual fronteira Amazônica. **Ambiente e Sociedade.** v.15, n.3. São Paulo. 2012.

MRS. **Estudo de Impacto Ambiental da Unidade 3 da Central Nuclear Almirante Alvaro Álvaro.** Eletronuclear - MRS Estudos Ambientais Ltda., Rio de Janeiro. 2007.

NOGUEIRA, G. **O Brasil nos blocos econômicos: história, teoria e mecanismos inter-regionais e multilaterais.** 2012. 39p. Monografia (Especialização em Relações Internacionais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

(ONS) OPERADOR NACIONAL DO SISTEMA ELÉTRICO. **Volume útil dos principais reservatórios.** Disponível em: < <http://goo.gl/39nePH> >. Acesso em: 30/06/2016.

PATTI, C. **O Programa Nuclear brasileiro: uma história oral.** Editora Fundação Getúlio Vargas. 270p. Rio de Janeiro. 2014.

POFF, N. L.; RICHTER, B. D.; ARTHINGTON, A.H.; BUNN, S. E.; NAIMAN, R. J.; KENDY, E.; ACREMAN, M.; APSE, C.; BLEDSOE, B. P.; FREEMAN, M. C.; HENRIKSEN, J.; JACOBSON, R. B.; KENNEN, J. G.; MERRITT, D. M.; O'KEEFFE, J. H.; OLDEN, J. D.; ROGERS, K.; THARME, R. E.; WARNER, A. The ecological limits of hydrologic alteration (ELOHA): a new frame-work for developing regional environmental flow standards. **Freshwater Biology.** v.55 p147-170. 2010.

PONTES, Z. M. F. **Análise das implicações dos anofelinos (Diptera: Culicidae) no entorno do Aproveitamento Múltiplo de Manso, Estado de Mato Grosso, Brasil.** Dissertação de Mestrado. Escola Nacional de Saúde Pública. Rio de Janeiro. 2009.

PORTAL BRASIL. **Urânio enriquecido no Brasil começa a atender Angra 1.** 2015. Disponível em < <http://goo.gl/oMOuSk> >. Acesso em: 26/04/2016.

ROSA, L. P. Geração hidrelétrica, termoelétrica e nuclear. **Estudos Avançados** 21(59). 2007.

RUNDFUNK, B. **KKW Grafenrheinfeld: Brennstäbe aus Reaktor-Kern entfernt.** 2015. Disponível em: < <http://goo.gl/duvWf3> >. Acesso em: 15/12/2015.

SÁ E GUARABIRA. **Sobradinho.** Som Livre. 1977.

SACHS, I. A revolução energética do século XXI. **Estudos Avançados.** 21 (59), 2007.

SARMENTO, R. **Termo de Referência para a elaboração de estudos sobre a vazão ecológica na Bacia do Rio São Francisco.** Edital n.05 do ano de 2006, PROJETO 704BRA2041 da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura – UNESCO. 2007.

SCHREIBER, M. **Terras indígenas no arredor de Belo Monte sofrem com roubo milionário de madeira.** BBC Brasil. 2015. Disponível em:< <http://goo.gl/KlpvIm> >. Acesso

em: 18/02/2016.

SHRADER-FRECHETTE, K. Rights to know and the Fukushima, Chernobyl, and Three Mile Island accidents. In: **The Ethics of Nuclear Energy: Risk, Justice, and Democracy in the post-Fukushima Era**. 2015.

STALNAKER, C. B., BOVEE, K. D., WADDLE T. J. Importance of the temporal aspects of habitat hydraulics to fish population studies. **Regulated Rivers: Research and Management** 12. 1996.

TEMPEL, N. Post-industrial landscapes. In: **Industrial Heritage Re-tooled: The TICCIH guide to industrial heritage conservation**. TICCIH (The International Comitee for the Conservation of the industrial heritage). Lincolnshire, Reino Unido. 2012.

THARME, R. E. A Global Perspective on Environmental Flow Assessment: Emerging Trends in the Development and Application of Environmental Flow Methodologies for Rivers. **River Research and Applications**. 2003. 19: 397-441. Disponível em: < <http://goo.gl/YFqiwM> >. Acesso em: 20/06/2016.

TOBACE, E. **Quatro anos depois, produtos de Fukushima sofrem com 'maldição'**. Mar. 2015. Disponível em: < <http://goo.gl/b4dd7k> >. Acesso em: 09/11/2015.

VALENTE, V. B. **Análise de viabilidade econômica e escala mínima de uso do biogás de reatores anaeróbios em Estações de Tratamento de Esgoto no Brasil**. Dissertação de Mestrado. COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

(WCD) THE WORLD COMISSION ON DAMS. The Word Comission on Dams Report. **Chapitre 1: Eau, Déceloppement et Grands Barrages**. 2000. Disponível em: < <https://goo.gl/04bHHv> >. Acesso em: 12/06/2016.

WIEPRECHT, S. **Wasserkraffnutzung in Deutschland**. Palestra: Curso de Extensão Internacional na Alemanha em Meio Ambiente. PPGMAUI: ISWA, 2013.

(WNN) WORLD NUCLEAR NEWS **Grafenrheinfeld ends electricity production**. 2015. Disponível em: < <http://goo.gl/yG7wyV> >. Acesso em: 15/12/2015.

(WMO) WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION. **WMO Statement on the status of the global climate in 2015**. Nova York. 2016.

## Capítulo 8

# Riscos Associados à Armazenagem e Transporte de Fertilizante Nitrato de Amônio

Suzeli Oliveira  
Margarete C. L. Erbe  
Regina M. M. Jorge

### **Suzeli de Oliveira**

---

Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial  
Consultora ambiental  
suzelioliveira@uol.com.br

### **Margarete Casagrande Lass Erbe**

---

Doutora em Geologia Ambiental  
Coordenadora do PPGMAUI e Professora na UFPR  
margarete.erbe@ufpr.br

### **Regina Maria Matos Jorge**

---

Doutora em Engenharia Química  
Professora no PPGMAUI e Professora na UFPR  
rjorge@ufpr.br

## 8.1 Introdução

A motivação desse tema justifica-se pela importância que o uso de fertilizantes tem na agricultura, principalmente os nitrogenados, em busca do aumento da produtividade (CARVALHO e ZABOT, 2012). Sabe-se também que o crescimento demográfico é um dos principais fatores para o crescimento do uso de fertilizantes. A estimativa da ONU para o crescimento demográfico da população até 2050 é atingir 9.538,9 milhões de pessoas (IPNI, 2011).

Com o intuito de atender a demanda crescente de fertilizantes, ocorre um maior volume de armazenamento e de transporte inter-regional de cargas, sendo que a matéria-prima, mão-de-obra, produção e consumidores encontram-se geograficamente separados.

O desafio atual é a adoção de uma infraestrutura de armazenagem e transporte eficazes, visando atender os requisitos ambientais para acesso às matérias-primas, insumos e garantir o escoamento da safra agrícola.

Dias e Fernandes (2006) conceituam o fertilizante mineral um nutriente requerido pelas plantas: os macros e os micronutrientes, que são demandados em maiores e menores quantidades, respectivamente. Do ponto de vista do processo produtivo, o nitrogênio, o fósforo e o potássio (NPK) são os mais importantes macros nutrientes. Diferentes culturas requerem fertilizantes em concentrações distintas, sendo que o fertilizante nitrato de amônio é a principal fonte de nitrogênio. Este fertilizante, pela característica de agente oxidante, contribui para a ocorrência de acidentes em qualquer etapa do processo, isto é, da produção à utilização final. Kemira (2002), avaliando as propriedades químicas do nitrato de amônio, alerta para o risco de sua decomposição.

## 8.2 Revisão de Literatura

### 8.2.1 Fertilizantes Nitrogenados

Dentre os fertilizantes nitrogenados está o nitrato de amônio (NA), que é obtido por intermédio da neutralização do ácido nítrico pela amônia. Diferentes plantas requerem concentrações diferentes de nitrogênio. Segundo Mesquita (2007), as principais características agrônômicas do fertilizante nitrato de amônio (NA) são: nitrogênio nítrico prontamente disponível (16%); nitrogênio amoniacal com disponibilidade mais prolongada (16%) e baixo índice de salinidade a ser compatível com as demais matérias-primas das misturas NPK, com exceção da ureia.

Por conter um radical nítrico e outro amoniacal, o produto sofre menor perda por volatilização e acidifica menos o solo, comparado aos demais fertilizantes nitrogenados.

O nitrato de amônio tem composição mássica de 34% de nitrogênio. Mas, para ter a classificação de fertilizante a garantia mínima é de 32% de nitrogênio, conforme Instrução Normativa IN nº 5 de 23 de fevereiro de 2007 do Ministério da Agri-

cultura, Abastecimento e Agropecuária (MAPA).

As plantações que mais consomem nitrato de amônio no Brasil são: cana-de-açúcar, café e citros (MESQUITA, 2007).

Avaliando-se a evolução do consumo de fertilizantes no mundo entre 1990 e 2010, o mercado de fertilizantes brasileiro foi o que apresentou a maior taxa de crescimento, correspondendo a 6% (INVESTIMENTO BRASIL, 2011).

O motivo do crescimento foi o desenvolvimento de economias, com demografia volumosa, dinâmica e maiores exigências nutricionais a partir do ano 2000, período que também ocorreu aumento do consumo de fertilizantes em torno de 45% no país. O Brasil importa em média 80% do nitrato de amônia consumido. De acordo com a previsão da Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), entre 2010 e 2020, somente no Brasil, a produção de alimentos crescerá 40%. Salienta-se que a principal forma de entrada de fertilizantes e matérias-primas para a fabricação de fertilizantes no Brasil é dada pelos portos, dentre os quais se destacam o porto de Paranaguá (PR), porto de Rio Grande (RS) e o porto de Santos (SP) (MINISTÉRIO DA FAZENDA, 2011).

Uma carga, após chegar ao porto, pode seguir ao seu destino, normalmente: para a área de estoque em armazéns, para o processo fabril como uma matéria-prima ou seguir diretamente ao consumidor final. O transporte utilizado pode ser o rodoviário, o ferroviário ou intermodal, fazendo uso do transporte rodoviário, ferroviário e marítimo. Os acidentes envolvendo o transporte e armazenagem apresentam sérios impactos ao meio ambiente, devido às propriedades químicas do nitrato de amônio, tais como inflamabilidade, toxicidade e explosividade que o classificam como produto perigoso, Classe 5.1 pela ONU (CETESB, 2005).

A grande disponibilidade de área para cultivo no Brasil é a principal razão de seu atual sucesso agrícola, mas as grandes distâncias a serem percorridas têm se mostrado como um verdadeiro desafio logístico ao país, tanto para o transporte de insumos para a produção agrícola quanto para o transporte da produção para o consumo (TEIXEIRA, 2010).

No Brasil, o fertilizante Nitrato de Amônio (NA) é transportado de forma intermodal. Em torno de 80% do NA utilizado é importado e sua distribuição ocorre pelo transporte rodoviário e ferroviário (ANDA, 2013).

O setor de fertilizantes encontra dificuldades no transporte devido às distâncias a serem percorridas pelas matérias-primas, principalmente as rochas fosfáticas, que são processadas nos complexos ou unidades industriais, e também pelos produtos intermediários destinados a outras indústrias que atuam na ponta, como misturadoras (TEIXEIRA, 2010).

Vários acidentes têm garantido uma má reputação do NA. O NA tem uma aptidão para a detonação que se torna evidente quando é misturado com alguma forma de material orgânico. Outro problema que surge a partir das propriedades químicas do nitrato de amônio, é o risco de decomposição. O início de temperatura da decomposição do NA é de 200 °C, mas este pode ser reduzido por certos

agentes sensibilizadores, tais como os íons cloreto, sais de cobre ou pH com características ácidas (KEMIRA, 2002).

Misturas de nitrato de amônio e óleo diesel (ANFO) foram usadas como explosivos nos ataques terroristas do World Trade Center em Nova Iorque em 1993<sup>1</sup> e no edifício federal em Oklahoma City<sup>2</sup> em 1995 (LIMA, 2012). Essa propriedade de explosividade também causou acidentes na planta química de Ohio, Montreal, em 1966, quando o produto relativamente puro detonou acidentalmente (MUNARETTI, 2002). Testes de sensibilidade são usados para avaliar a segurança ao manusear explosivos e agentes explosivos, iniciação e comportamento da propagação para alcançar uma detonação estável. Munaretti (2002) reforça ainda que testes deveriam ser realizados para diferenciar um explosivo de um agente explosivo, onde, agentes explosivos são extremamente seguros e passível para uma detonação espontânea. O ANFO caracteriza-se como um agente explosivo e que não pode ser iniciado por meio de um detonador regular. É necessário ter um forte explosivo como carga iniciadora e por sua vez este ter um detonador tipo espoleta não sensível para provocar uma explosão.

O NA é polimórfico e pode assumir, à pressão normal, ao menos cinco formas cristalinas com diferentes densidades e entalpias. Toda forma é projetada por um número romano e é estável em uma faixa determinada de temperatura. A forma estável à temperatura ambiente é a IV. Durante o resfriamento normal, à pressão atmosférica, o nitrato de amônio passa sucessivamente por meio do cristalino da forma I a V. A mudança no estado de cristal ocorre com uma alteração de volume e calor de transição. A estabilidade térmica é necessária para evitar o fenômeno conhecido por choque térmico e fissuração das partículas, à temperatura de transição de fase, 32 °C, a fim de modificar as suas propriedades de forma que o produto possa ser armazenado de forma segura durante longos períodos de tempo sem o desenvolvimento de aglutinação de pó, ou de baixa densidade, que aumenta a susceptibilidade à detonação (KEMIRA, 2002).

Alterações no pH é um dos parâmetros que também contribui para a diminuição da estabilidade térmica do NA. A decomposição violenta do NA é possível, mesmo à temperatura ambiente, devido ao comportamento de auto aquecimento (a decomposição térmica continua, mesmo após a remoção da fonte inicial externa de calor iniciado por baixo pH (VUORI e OYI, 2002).

Pelo risco de detonação do NA, foi elaborado por Levin e Sokolov (2004) o estudo comparativo de ensaio de detonação de NA de alta densidade com o fertilizante NP (nitrogênio e Fósforo). O teste foi conduzido de acordo com Diretiva da Comissão de 80/876EEC CE. Antes da detonação, a amostra sofreu cinco ciclos de temperatura, variando de 25 a 500 °C (Quadro 8.1).

A descrição resumida do teste de detonação consta na CE 2003/2003, onde o ensaio é considerado concludente e, conseqüentemente, a amostra é conside-

---

<sup>1</sup>Um carro-bomba foi detonado por terroristas árabes islâmicos no parque de estacionamento subterrâneo por baixo da Torre Um do World Trade Center na cidade de Nova Iorque. Os 680 kg do dispositivo de combustível e nitrato mataram seis e feriu 1042 pessoas.

<sup>2</sup>Atentado, ocorrido em 19 de abril de 1995, contra o prédio federal Alfred P. Murrah, que deixou 168 mortos, incluindo 19 crianças, e centenas de feridos.

Quadro 8.1 – Testes comparativos de poder de detonação entre NA e NP

Parâmetro	Unidade	Ciclos	Produto	
			Nitrato de amônio	NP (32:05) <sup>1</sup> com aditivo LPCA <sup>2</sup>
Densidade a granel	kg/m <sup>3</sup>	Número	990	1014
Riscos em cada ciclo	%	1	47	45
		2	40	29
		3	31	2
		4	3	0
		5	0	0
		6	0	0

<sup>1</sup>NP (32:05) = 32% de nitrogênio e 5% de fósforo <sup>2</sup>LPCA = aditivo

Fonte: Levin e Sokolov (2004)

rada conforme se, para cada um dos testes, o esmagamento de pelo menos um cilindro de chumbo for inferior a 5%.

Os testes realizados revelaram uma redução considerável de propriedades de detonação de fertilizantes NP (NP) em comparação com NA já no 2º ciclo de temperatura: 40% de risco de explosão para o NA e de 29% de risco para o NP (32:05). No terceiro ciclo, o NP (32:05) apresentou risco de explosão igual a 2%, sendo que se manteve alto (32%) para o NA. A diminuição da tendência de detonação para o fertilizante NP é determinada por uma série de fatores, como a diminuição das dimensões geométricas dos cristalitos que fornecem um maior pacote compacto e anisotropia<sup>3</sup> de propriedades dos grânulos. A anisotropia é uma característica distintiva do adubo granulado NP obtido no processo de interação química com distribuição uniforme da massa. A presença de fosfato de amônio interrompe a uniformidade de uma propriedade e propagação de onda de detonação. Outro fator é a adição de ortofosfato de amônio que proporciona a queda de porosidade geral e a obtenção de um grânulo mais homogêneo por estrutura. O NP em condições iguais ao NA é mais estável.

## 8.2.2 Riscos durante o transporte e armazenamento

Com base no exposto quanto à estabilidade do NA ou NP/NK/NPK tem-se como exemplo, o acidente ocorrido em setembro de 2013 no Brasil. Neste acidente ocorreu o incêndio em uma instalação de armazenamento de fertilizantes a granel a base de nitrato de amônio e potássio na cidade de São Francisco do Sul, localizada no estado Santa Catarina, próxima ao porto de São Francisco do Sul (Figura 8.1).

O incêndio atingiu grandes proporções. Estudos mostram que tais produtos a base de nitrato de amônio e potássio têm maior estabilidade quando comparados

<sup>3</sup>Variação de comportamento de propriedades físicas do cristal segunda a direção em que essa distância é medida.



Figura 8.1- Acidente com fertilizante a base de NA em são Francisco do Sul (SC)  
Fonte: ZONA DE RISCO, 2016

ao NA, porém, o risco da reação e degradação existem. Essa estabilidade fez com que esse evento não se tornasse um desastre de proporções maiores envolvendo o nitrato de amônio como substância perigosa, pois com a presença do potássio na composição, não há o risco de explosão.

Os riscos durante o transporte e armazenamento poderiam ser reduzidos de forma bastante eficiente por meio de diretivas que regulamentem estes procedimentos.

Em outubro de 2003, o regulamento da Comunidade Europeia (CE) nº 2003/2003 relativo a adubos, definiu que a importação de NA só deverá ser realizada com a disponibilidade de certificado do teste de detonação para cada lote do produto a ser transportado, sendo que o certificado deve ser emitido em até 60 dias antes da importação do produto para o país (SHAH, 2004). Porém, observa-se que esta regra não é aplicada por não constar nas legislações direcionada a adubos transportados para o Brasil.

Para o transporte de NA, a ONU classificou NA em duas categorias utilizadas para fertilizantes, 2067 e 2071 apresentadas no Quadro 8.2 (ANTT, 2004).

O inevitável manuseio de substâncias perigosas acarreta uma grande probabilidade de acidentes que levam a impactos humanos, ambientais e econômicos, como o ocorrido em 2001, Acidente em Toulouse, quarta maior cidade da França. O acidente ocorreu no depósito de armazenamento de NA, que afetou pessoas dentro e fora das instalações industriais (SILVA, 2007). Em abril de 2013, o acidente em West, Texas, em instalação fixa de uma empresa fabricante de nitrato de amônio nos EUA. O impacto da explosão foi comparável ao de um terremoto de magnitude 2,1. Foram confirmadas cinco mortes e mais de 160 feridos (NBC NEWS, 2013).

Quadro 8.2 - Classificação da ONU para os Fertilizantes a Base de Nitrato

Característica dos Fertilizantes	Nº de identificação da substância - ONU
<p><b>Fertilizante de Nitrato de Amônio</b>, NA, como ingrediente principal, dentro dos seguintes limites da composição não menos que 90% de nitrato de amônio com não mais que 0,2% de material combustível/orgânico total, calculado como carbono, e, material adicionado, se tiver, que seja inorgânico e inerte em relação ao nitrato de amônio.</p>	2067 <sup>1</sup>
<p><b>Fertilizante de Nitrato de Amônio</b>, misturas uniformes contendo nitrato de amônio como ingrediente principal, dentro dos seguintes limites da composição de nitrato de amônio com mais que 70% e menos que 90% de nitrato de amônio com outros materiais inorgânicos ou mais que 80% e menos que 90% de nitrato de amônio misturado com carbonato de cálcio e/ou dolomita e não mais que 0,4% de material combustível/orgânico total calculado como carbono.</p>	
<p><b>Fertilizante de Nitrato de Amônio</b>, misturas uniformes contendo nitrato de amônio como ingrediente principal, dentro dos seguintes limites da composição. Fertilizantes nitrogenados baseados em nitrato de amônio contendo misturas de nitrato e sulfato de amônio com mais que 45% e menos que 70% de nitrato de amônio e não mais que 0,4% de material combustível/orgânico total, calculado como carbono, de maneira que a soma da composição de nitrato e sulfato de amônio exceda a 70%.</p>	
<p>NP/NK/NPK NITRATO DE AMÔNIO FERTIZILANTES: misturas uniformes e não-segregantes do tipo <b>nitrogênio/fosfato ou nitrogênio/potassa</b> ou fertilizantes completos do tipo <b>nitrogênio/fosfato/potassa</b>, com até 70% de nitrato de amônio e, no máximo, 0,4% de material combustível adicionado total ou com até 45% de nitrato de amônio, sem restrições quanto ao teor de material combustível.</p>	2071

<sup>1</sup> Provisão 307 da Resolução nº 420/2004.

Fonte: ANTT, 2004

O Quadro 8.3 sintetiza os principais acidentes com substâncias industriais perigosas ocorridas no período de 66 anos, incluindo acidentes com NA.

Quadro 8.3 – Acidentes Industriais Graves

Data	Local	Substância Química	Evento	Mortos/Feridos
1947	Texas, USA	Nitrato de amônio	Explosão	552 mortos
1974	Flixborough, UK	Ciclohexano	Explosão	2876
1976	Seveso, Itália	2,3,7,8-TCDD	Explosão e liberação tóxica	37000 pessoas afetadas
1977	Colômbia, EUA	Amônia	Liberação tóxica	30/22
1984	México, México	GLP	Fogo e explosão	550/23
2000	Roménia	Cianetos	Derrame	-
2001	Toulouse, França	Nitrato de amônio	Explosão	30/3000
2004	Bucarest, Roménia	Nitrato de amônio	Explosão	18
2013	Texas, USA	Nitrato de amônio	Explosão	5/160

Fonte: Adaptado de SILVA (2007) e NBC NEWS (2013)

Quando se realiza uma análise comparativa entre armazenagem e transporte, observa-se no cenário mundial que 54% dos acidentes com produtos perigosos ocorreram em instalações fixas e 41% durante o transporte. Em contrapartida, no cenário nacional apenas 15% dos acidentes ocorreram em instalações fixas e 70% durante o transporte (CUNHA, 2009).

Cunha (2009) destacou também que 41% dos acidentes ocorridos no transporte no cenário mundial estão distribuídos em: 37% ferroviário, 29% rodoviário, 18% duto viário, 6% transporte marítimo, 4% navegações interiores e o restante ocorreu durante o carregamento e ou descarregamento dos produtos químicos.

A realidade brasileira apresenta a seguinte distribuição. Em 70% dos acidentes ocorridos no transporte: 83,9% rodoviário, 8,4% marítimo, 5,4% duto viário e 2,3% ferroviário (CETESB, 2005). Esses dados reforçam a necessidade de ações e medidas direcionadas ao transporte rodoviário dos produtos perigosos.

Conforme Villaça (2011) utilizando um trem composto de 100 vagões para o transporte de fertilizantes, sendo cada vagão de 100 toneladas de carga, substituiria 357 caminhões com capacidade de 28 toneladas de carga cada, o que possibilita a redução do fluxo rodoviário. A comparação entre os modais rodoviário, ferroviário e marítimo deixa claro que o modal ferroviário e o marítimo totalizam uma maior viabilidade quanto ao volume transportado e proporcionam menor impacto ambiental pela diminuição de emissões de gases poluentes na atmosfera. Salienta-se que o Brasil requer grande investimento em ferrovias e hidrovias.

Hoje, um dos desafios logísticos, é proporcionar meios para que a safra agrícola do Brasil alcance seu escoamento dentro de prazos e custos de forma a minimizar possíveis impactos ambientais durante esse deslocamento. Nesse sentido, investir

em infraestrutura nos diversos tipos de transporte se faz necessário.

A sazonalidade do mercado brasileiro de fertilizantes é outro ponto que deve ser considerado, pois provoca uma concentração na entrega dos fertilizantes durante o 2º semestre do ano para o plantio da safra das águas no Brasil, tornando neste período o fluxo de transporte rodoviário de carga 60% maior.

O transporte de substâncias perigosas implica em risco tanto para os seres humanos como para o ambiente, podendo causar extensos danos materiais, colocar em risco vidas humanas e causar a poluição do solo, água, ar e biota. O transporte de produtos perigosos é comparável a pequenas unidades de armazenamento, em circulação permanente e, como tal, os seus perigos não estão limitados a determinadas zonas geográficas, podendo assim ser caracterizados como elementos de perigo/risco móveis. A mobilidade do elemento principal de risco é que torna diferente a sua avaliação de risco.

A questão da comunicação dos riscos e de possíveis acidentes ambientais deveriam se fazer presentes em toda etapa do processo de transporte. A informação de ocorrência de sinistro, acionamento das equipes de combate, equipes para avaliação do cenário e das consequências e possíveis danos à saúde, segurança e meio ambiente deveriam sempre ser sinalizadas (POFFO et al. 2005).

A avaliação de riscos de transporte de produtos químicos é complexa, pois as características ambientais de trajeto são alteradas durante todo o percurso. Considerando este aspecto, é prioritário que as empresas e os órgãos governamentais competentes elaborem Planos de Contingência e Emergência (PCE) para responder rapidamente a um evento. As empresas por sua vez devem ter em seu sistema o Mapa Geral da Rota (ROTOGRAMA) que seguirá os produtos perigosos de modo a permitir uma visualização global, identificando possíveis pontos de riscos ambientais, humanos e econômicos. Treinamentos e atualização da equipe técnica devem ser realizados para garantir pronto atendimento e comunicação ágil com os órgãos competentes, proporcionando o menor dano ambiental possível no local. Neste contexto uma ferramenta atualmente desenvolvida e que auxilia as empresas produtoras, transportadoras, órgãos do governo, entre outros é o SIG<sup>4</sup> (HARTMAN, 2009; PEDRO, 2006; NASCIMENTO, 2011).

O Estado de São Paulo é a única unidade federativa que tem um banco de dados completo sobre essa temática. A CETESB disponibiliza tais dados diretamente ao público pelo site: [www.cetesb.sp.gov.br/emergencia](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia).

Outro ponto importante é a elaboração de FISPQ (Ficha Informação de Segurança de Produto Químico, FISPQ ou em inglês MSDS) que, no Brasil, deve seguir as considerações da ABNT-NB 14725:2009 (ABNT, 2009).

Em uma avaliação de FISPQ de importantes empresas que operam com NA, foi verificado que as FISPQ dos fertilizantes apresentam informações conflitantes, o que gera dúvidas para os prestadores de serviço que trabalham com diferentes tipologias de fertilizantes e fornecedores. Como a norma ABNT/NBR ABNT-NB 14725:2009 determina que o fabricante seja o responsável pela elaboração da FISPQ, estas di-

---

<sup>4</sup>SIG é o Sistema de Informações Geográficas (NASCIAMENTO, 2011)

vergências tendem a ser continuadas, pois em alguns aspectos o fabricante tende a simplificar a operação e as FISPQ acabam sendo copiadas de um para outro fabricante, transportador e usuário, dissipando desta forma as falhas.

## **Descarga e armazenagem do fertilizante NA**

Observa-se que para a minimização de riscos nas atividades de descarga e armazenagem do NA, cuidados especiais devem ser observados e requerem melhorias.

O navio é carregado em seu porto de origem seguindo o protocolo de embarque, carga/descarga do país de origem. Ao atracar no Brasil, durante avaliação da carga observa-se que a equipe operacional não tem conhecimento sobre o produto nos porões, mostrando falhas quanto à segurança de todo processo de operação.

Durante avaliação pela alfândega para liberação, vários documentos são checados, mas não é de praxe verificar a FISPQ. Outro ponto de suma importância é a falha que se tem na identificação da carga quando ao produto NP/NK/NPK a base de nitrato de amônio. A nota fiscal não especifica que o mesmo é à base de NA, portanto não expressa o perigo na avaliação feita pelos órgãos competentes.

Durante a descarga de fertilizantes muitas vezes há a necessidade de utilização de maquinário (ex: pá carregadeira) que deve ser introduzida dentro do porão do navio quando o material perdeu as suas características originais de granulometria durante o transporte e se encontra empedrado/ aglutinado. O objetivo deste processo é desagregar os blocos formados para a posterior descarga do material.

Nesta operação é imprescindível que a equipe de operação seja informada sobre o material que está sendo manuseado e possa avaliar a classe de risco a que pertence. No caso de NA, cuidados especiais devem ser efetuados para que não ocorra contato do produto com óleo proveniente do combustível utilizado para a mobilidade da pá carregadeira (Figura 8.2).

O transporte de produtos perigosos, bem como as rotas por ele percorridas, é desconhecido da maioria dos usuários das rodovias. O conhecimento do risco é o primeiro passo no sentido de evitá-lo. O rotograma é uma ferramenta eficiente e de cunho proativo na prevenção de acidentes, possibilitando identificar possíveis pontos de riscos e seu uso para o transporte de cargas perigosas deveria ter obrigatoriedade por força de lei federal.

O Brasil não faz restrições para a quantidade de NA armazenado a granel com finalidade agrícola ou embalado. Também não há restrições para a importação do produto e exigência de teste de detonação, antes da importação para cada lote do produto fabricado quando destinado à agricultura. Por sua vez, a Alemanha não aceita a estocagem a granel do fertilizante NA puro e há restrições fortes para o armazenamento, como também ocorre na Áustria, Finlândia, Grécia e Itália (LEVIN e SOKOLOV, 2004).



Figura 8.2 - Pá carregadeira em uso no porão do navio

Fonte: OLIVEIRA, 2013

No Brasil, os EPIs de emergência, incluindo lava olhos e chuveiro, dificilmente são disponibilizados próximos à área de armazenagem. As estruturas não podem conter paredes e divisórias de madeira e devem ter pisos impermeabilizados. Estes são critérios que nem sempre são adotados por prestadores de serviço de armazenagem (Figura 8.3).

Pelas características químicas do NA, tanto a madeira como a lona plástica são materiais incompatíveis com o fertilizante NA. Salienta-se que o armazém estruturado com lona possibilita uma maior absorção de umidade e aquecimento, características não desejáveis para o armazenamento do NA. Além da ventilação, piso e divisórias adequadas, atenção especial deve ser dada para riscos de ignição seguida de explosão, se cuidados mínimos não forem adotados, tais como: equipe treinada e equipamento operacional sem vazamentos de combustível, incluindo rede de hidrantes disponibilizada para atendimento em caso emergencial. Para melhor avaliar as áreas de armazenagem e os prestadores de serviço, propõe-se a implementação de *checklist* de inspeção.

### 8.3 Considerações Finais

As empresas e os órgãos competentes devem priorizar a elaboração de Planos de Contingência e Emergência (PCE) para responder rapidamente a um evento, incluindo em seu sistema o Mapa Geral da Rota (ROTOGRAMA), o qual permite uma visualização global do percurso do fertilizante, identificando possíveis pontos

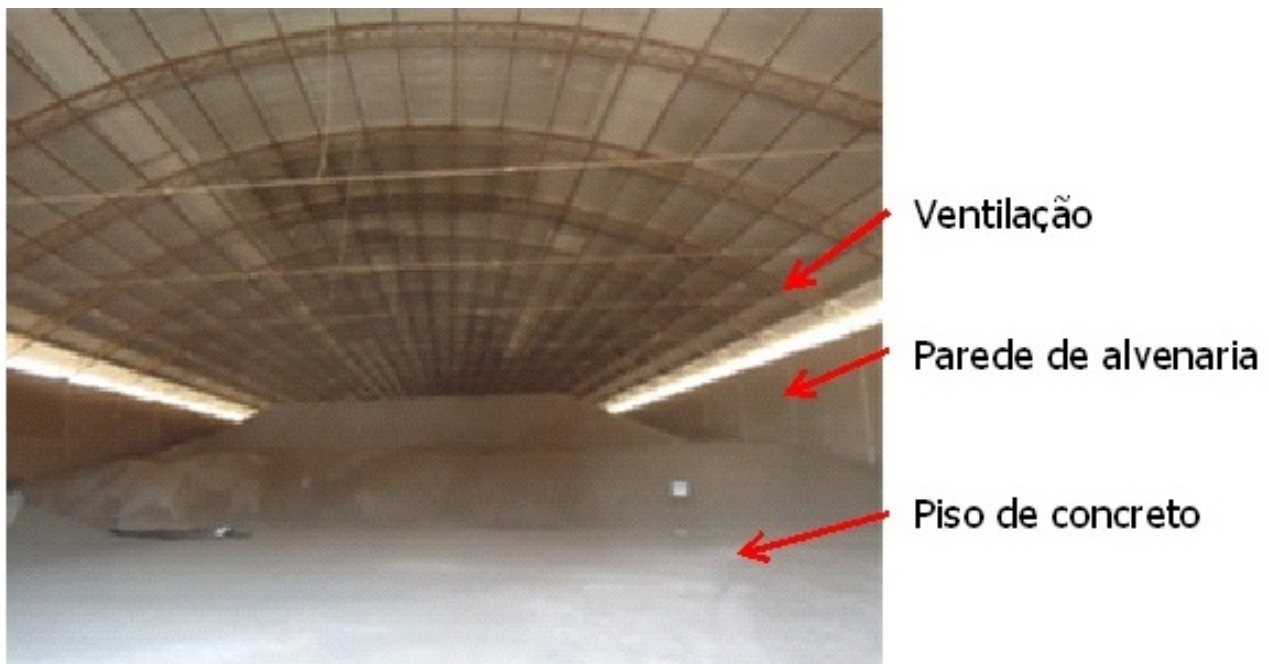


Figura 8.3 - Infraestrutura mínima para armazenamento do NA  
Fonte: OLIVEIRA, 2013

de riscos ambientais, humanos e econômicos. Para minimizar os possíveis impactos negativos no transporte, armazenagem e uso de fertilizantes, há a obrigatoriedade por parte do fabricante do produto a elaboração da Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico (FISPQ). Observa-se que as FISPQ são diferentes para um mesmo produto de diferentes fabricantes. Com a finalidade de reduzir as falhas e inconsistências das mesmas, sugere-se que estes documentos passem por validação de órgãos de competência no âmbito federal. O modelo validado poderia ser generalizado a todos os fornecedores, fabricantes e prestadores de serviços que manuseiam o produto.

Como ações preventivas para a minimização de acidentes, além da manutenção adequada de rodovias, é a criação de estacionamentos exclusivos para veículos com carga perigosa. Aos motoristas de transporte de produtos perigosos é exigido o treinamento em Movimentação Operacional de Produtos Perigosos (MOPP). Faz-se necessária ainda a fiscalização, formação de equipes de atendimento a emergência e campanha educativa para a população, justificada pela constatação de que há um enorme desconhecimento sobre a questão, dentro e fora do segmento rodoviário.

A análise efetuada também indica outra carência, relativa à falta de dados estatísticos específicos de acidentes com produtos perigosos. Este artigo considerou os dados do estado de São Paulo, apresentados pela CETESB, como uma amostragem da realidade do país. A falha nas comunicações e nos registros é um fator limitante ao planejamento e conseqüente melhoria de todo o setor, tanto para o setor privado como para o setor público. Algumas associações não governamentais realizam iniciativas na busca de nível zero de acidentes, como a ABIQUIM, porém essas são ações lentas, como pode-se verificar com relação ao Programa P2R2 (MMA, 2011) que existe no Brasil desde 1988 e somente a partir do ano de 2013

passou a ser executado no estado do Paraná.

Com base no levantamento realizado, considera-se alguns pontos importantes como sugestão de implementações e melhorias em todo sistema de gestão, sendo estes citados a seguir: criação e ou fortalecimento de programas sistematicamente estruturados e oficialmente implementados para compilação de informações e dados sobre a temática; sistema de informação integrada no âmbito nacional para coleta de dados relativos a acidentes com produtos perigosos; definir obrigatoriedade Federal a comunicação por parte do responsável pelo produto e transportadores, da rota, horário e destino do produto; criação do modelo de sistema de comunicação integrado para facilitar a interação, e que rapidamente possa ser acessado e auxiliie no monitoramento contínuo dos transportes de produtos perigosos, proporcionando às equipes de emergência informações *online*; estabelecer critérios mais rígidos para a compra e transporte de fertilizante de nitrato de amônio no Brasil, como o adotado na Comunidade Europeia; estabelecer critérios mais rígidos para a armazenagem de fertilizante nitrato de amônio e fertilizantes a base de NA; intensificar uma campanha educativa para todos os agentes da cadeia de transporte de produtos químicos, incluindo, principalmente, as comunidades, vizinhanças de todo entorno da rota e área de armazenagem e elaboração de Manual sobre NA para treinamento a equipes de atendimento à emergência como a polícia civil, militar, corpo de bombeiro e demais órgãos competentes.

## 8.4 Referências Bibliográficas

ABNT NBR 14725/2009. **Produtos químicos — Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente**. Parte 4: Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ), 2009.

ANDA. ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Guia Técnico: Armazenagem, Manuseio e Transporte Seguro do Nitrato de Amônio**. 2004. Disponível em: < <https://goo.gl/oodfRZ> > Acesso em 27/04/2013.

ANDA. ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Principais Indicadores**. Disponível em: < <https://goo.gl/u2iw8U> > Acesso em 5/11/2013.

ANTT. AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTE TERRESTRE. **Resolução ANTT 420 - de 12/02 /2004 - Aprova as Instruções Complementares ao Regulamento do Transporte Terrestre de Produtos Perigosos**. Disponível em: < <https://goo.gl/RHJkYG> > Acesso em: 05/02/2013.

CARVALHO, L. N.; ZABOT, V. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. v (6), nº 6, p. 960 – 974, (e-ISSN: 2236-1170), 2012.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SAO PAULO. **Relatório de atendimento a acidentes ambientais no transporte rodoviário de produtos químicos de 1983 a 2004**. Disponível em: < <https://goo.gl/RweSC2> > CETESB, 2005. Acesso em: 05/03/2012. CETESB, 2005.

CUNHA, W. C. **Análise do Transporte de Produtos Perigosos no Brasil**. Tese de Doutorado pela Universidade Federal Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. **Fertilizantes: uma visão global sintética**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.º. 24, p. 97-138, 2006.

EURO LEX. **Regulamento (CE) n.º 2003/2003 - Relativo aos adubos**. Disponível em: < <https://goo.gl/NPxBg> >. Acesso em: 18/01/2013.

EURO LEX. **Directiva 2003/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2003. Relativa ao controle dos perigos associados a acidentes graves que envolvem substâncias perigosas**. Disponível em: < <https://goo.gl/ZybCU9> >. Acesso em: 18/01/2013.

EURO LEX. **Directiva 2008/68/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 24 de setembro de 2008. Relativa ao transporte terrestre de mercadorias perigosas**. Disponível em: < <https://goo.gl/aeAQmN> >. Acesso em: 18/01/2013.

HARTMAN L.C. **Proposta de metodologia para avaliação do risco no transporte rodoviário de produtos perigosos**. Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Universidade São Paulo, 2009.

INVESTIMENTO BRASIL. **O mercado de fertilizantes sob o impacto da nova economia mundial** Furtado, J., 1º Congresso Brasileiro de Fertilizantes. 2011.

IPNI. INTERNACIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE. **1º Congresso de Fertilizantes Investimentos no Brasil**, 2011. Disponível em: < <http://brasil.ipni.net/topic/publications> > Acesso em 23/01/2013.

KEMIRA, B. L. **Fertilizante de nitrato de amônio grânulo prill - estabilização: possibilidades teóricas**. Belgium/International Fertilizer Industry Association (IFA), 2002.

LEVIN, B.; SOKOLOV, A. **Technical decisions and problems of complex fertilizer production based on ammonium nitrate**. The Research Institute For Fertilizers, PhosAgro, Russia - Vladimir Ilyin, JSC «Cherepovetsky Azot», Russia, 2004.

LIMA, E. Controle de material explosivo no Brasil. **Revista Brasileira de Inteligência** n.º 7, pag. 9, 2012.

MESQUITA, L.A.V. Três formas de fertilizantes nitrogenados e o futuro. **Informações agronômicas**, n.º 120, Internacional Plant Nutrition Institute (IPNI), dezembro 2007.

MINISTÉRIO AGRICULTURA, ABASTECIMENTO E PECUÁRIA. **Instrução Normativa IN n.º 5 do ministério da agricultura**, 2007. Disponível em: < <https://goo.gl/kkEirm> >. Acesso em: 26/04/2013.

MINISTÉRIO DA FAZENDA. Secretaria de Acompanhamento Econômico – SEAE - **Panorama do Mercado de Fertilizantes**, 2011.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Plano nacional de prevenção, preparação e res-**

**posta rápida a emergências ambientais com produtos químicos perigosos**, 2011. Disponível em: < <https://goo.gl/vqB6dM> > Acesso em 26/04/2013.

MUNARETTI, E. **Desenvolvimento e avaliação de desempenho de misturas explosivas a base de NA e Óleo combustível**. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

NASCIMENTO, A.C. **Gestão de Riscos Ambientais no transporte ferroviário de produtos químicos em Santa Catarina**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

NBC NEWS. **Acidente empresa fertilizantes no Texas**, 2013. Disponível em: < <https://goo.gl/OfUj1> > Acesso em 30/04/2013.

OLIVEIRA, S. **Riscos associados à armazenagem e transporte de fertilizantes nitrato de amônio**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, em parceria com a universidade de Stuttgart e Senai, Curitiba, 2013.

PEDRO F.G. **Acidentes com transporte rodoviário de produtos químicos perigosos: análise e aplicação de modelo conceitual georreferenciado para avaliação de risco ambiental no município de Campinas/SP**. Dissertação de Mestrado, Unicamp, 2006.

POFFO, I.R.F. et al. **Acidentes Ambientais e Comunicação de riscos – II Congresso Brasileiro de Comunicação Ambiental – São Paulo/SP - 24 a 26 de agosto de 2005**.

SHAH, K. D. **Ammonium nitrate: developments in regulatory controls and industry response**. Belgium, 2004.

SILVA, F. N. **Avaliação do risco associado a atividades industriais e de transporte de substâncias perigosas**. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2007.

TEIXEIRA, P. P. C. **Mapeamento das unidades misturadoras de fertilizantes no estado no estado de Minas Gerais**. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Universidade de São Paulo, 2010.

VUORI, A.; OYI, K. **Impact of impurities and pH of ammonium nitrate stability**. Finland, 2002.

ZONA DE RISCO-Acidentes, **Desastres, Riscos, Ciência e Tecnologia, Incêndio em depósito de fertilizante em Santa Catarina**, de 11/06/2014. Disponível em: < <https://goo.gl/qohvSb> > Acesso em 05/02/2016.

## Organizadores

### Mônica Beatriz Kolicheski

---

Doutora em Engenharia  
Professora na UFPR  
Professora no PPGMAUI  
monica.beatriz@ufpr.br

### Marielle Feilstrecker

---

Mestre em Engenharia Ambiental  
Professora no SENAI-PR  
Professora no PPGMAUI  
marielle.feilstrecker@pr.senai.br

### Margarete Casagrande Lass Erbe

---

Doutora em Geologia Ambiental  
Professora na UFPR  
Professora no PPGMAUI  
margarete.erbe@ufpr.br

### Karen Juliana do Amaral

---

Doutora em Engenharia Civil - Recursos Hídricos  
Pesquisadora na Área de Tratamento de Efluentes Industriais no ISWA na  
Universidade de Stuttgart  
Professora no PPGMAUI  
karen.amaral@iswa.uni-stuttgart.de

### Daniela Neuffer

---

Doutora em Técnicas de Proteção Ambiental  
Pesquisadora na Universität Stuttgart  
Professora no PPGMAUI  
daniela.neuffer@iswa.uni-stuttgart.de

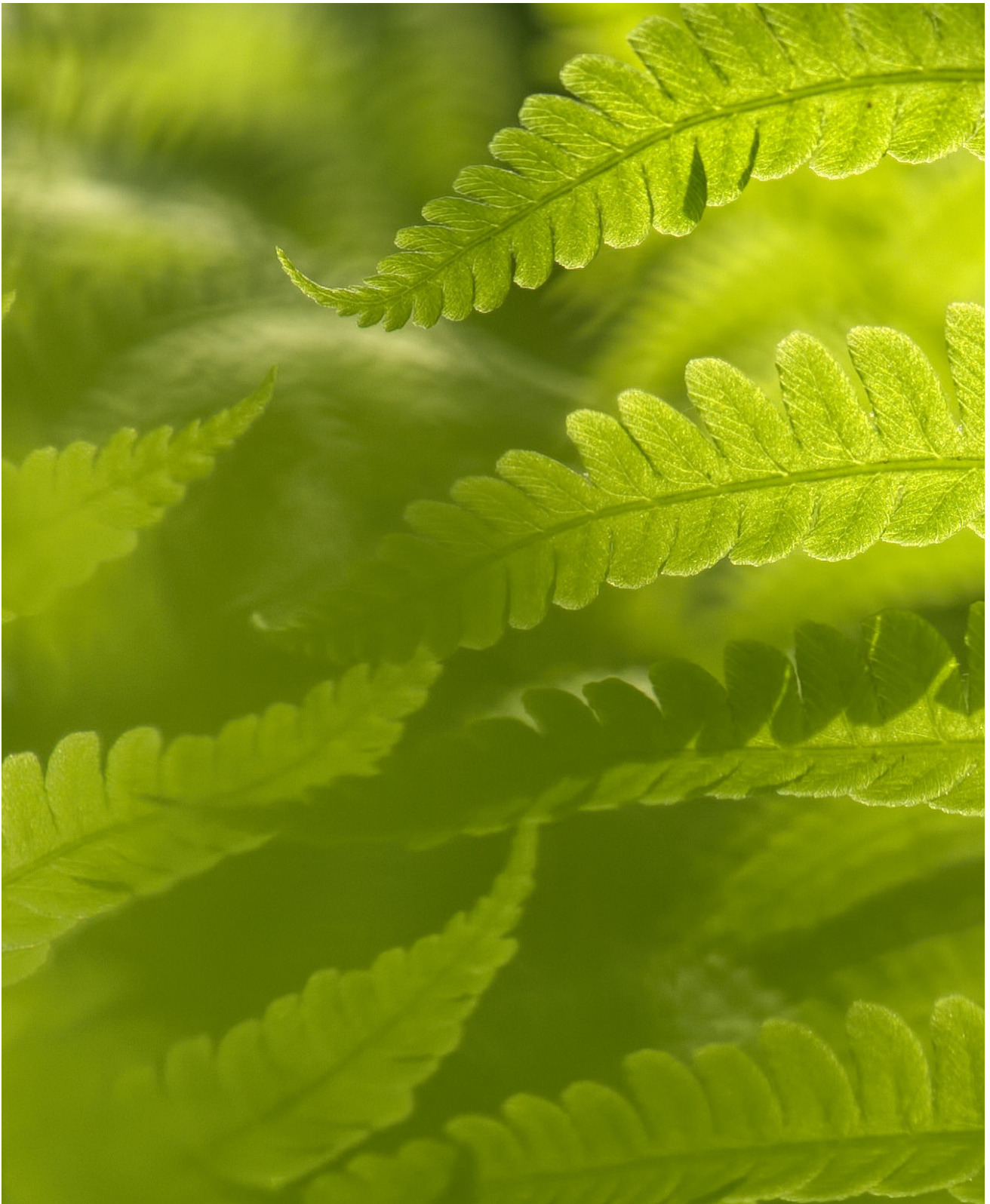
### Mauricy Kawano

---

Mestre em Engenharia Ambiental  
Gerente da Área Ambiental na FIEP  
Professor no PPGMAUI  
mauricy.kawano@pr.senai.br



Universität Stuttgart



Universität Stuttgart



**SENAI**