

MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL: Tecnologias Ambientais

Marielle Feilstrecker
Mônica Beatriz Kolicheski



MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL: Tecnologias Ambientais

MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL: Tecnologias Ambientais

Organização:

Marielle Feilstrecker

Mônica Beatriz Kolicheski



Setor de Tecnologia da UFPR

VERSÃO DIGITAL

CURITIBA
2019

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.

As informações contidas nos capítulos deste livro são de responsabilidade dos autores de cada capítulo.

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

Imagens da capa, abertura dos capítulos e rodapé: Schutterstock.

Editoração: Mônica Beatriz Kolichski

M514 Meio ambiente urbano e industrial: tecnologias ambientais [recurso eletrônico] / Organização: Marielle Feilstrecker e Monica Beatriz Kolichski – Curitiba : UFPR : SENAI : Universidade de Stuttgart, 2019.

Inclui bibliografia.

ISBN: 978-85-5780-031-1

1. Gestão ambiental. 2. Tecnologias ambientais. I. Feilstrecker, Marielle (org.). II. Kolichski, Mônica Beatriz (org). III. Título.

CDD: 628.5



COMITÊ CIENTÍFICO:

Andrés Felipe Rodriguez Torres	Programa de Sustentabilidade na EACH-USP
Arlene Renk	Universidade Comunitária da Região de Chapecó
Cecilia Bueno	Universidade Veiga de Almeida
Cleber Antonio Lindino	Universidade do Oeste do Paraná
Daguinete Maria Chaves Brito	Universidade Federal do Amapá
Deise Paludo	Universidade Federal da Fronteira Sul
Eduardo Kispergher	Faculdade da Amazônia Ocidental.
Eliara Solange Muller	Universidade Comunitária da Região de Chapecó
Jairo Lizandro Schmitt	Universidade Feevale
Liliana Pena Naval	Universidade Federal do Tocantins
Márcia Carvalho	Universidade Federal de Sergipe
Mariana C. Chrispim	Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade-USP.
Marielle Feilstrecker	Programa de Pós-Graduação Meio Ambiente Urbano e Industrial - UFPR
Marlene Soares	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Marlon Brancher	Universidade Federal de Santa Catarina
Mauricio Ferreira da Rosa	Universidade do Oeste do Paraná
Monica Beatriz Kolicheski	Universidade Federal do Paraná
Mônica Maria Pereira Tognella	Universidade Federal do Espírito Santo
Patricia Charvet	Programa de Pós-Graduação Meio Ambiente Urbano e Industrial - UFPR
Roberth Andres Villazon Montalvan	Universidade Federal de Santa Catarina
Rodrigo Augusto Franco de Oliveira Zawadzki	Programa de Pós-Graduação Engenharia Civil PPGEC - UTFPR
Sandra Tédde Santaella	Universidade Federal do Ceará
Susan Grace Karp	Universidade Federal do Paraná
Valdenildo Pedro da Silva	Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Vania Irene Stonoga	Universidade Federal do Paraná
Terezinha Corrêa Lindino	Universidade do Oeste do Paraná



Construir pode ser a tarefa lenta e difícil de anos. Destruir pode ser o ato impulsivo de um único dia.
Winston Churchill



PREFÁCIO

O curso de Pós-Graduação de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial (PPGMAUI) iniciou as atividades em 2008 e até o presente já formou mais de 140 mestres em Meio Ambiente Urbano e Industrial. O PPGMAUI tem como missão a formação de profissionais de qualidade e de forma inovadora ao envolver uma parceria com três instituições (UFPR, SENAI/PR e Universidade de Stuttgart) e unir educação, setor produtivo, internacionalização e inovação tecnológica em um único programa de mestrado profissional e permitir a troca de experiências culturais e técnicas. Várias produções técnicas e científicas elaboradas por docentes, discentes e egressos estão relacionadas com a temática ambiental.

Com o foco na pesquisa e na internacionalização o PPGMAUI promove anualmente, com apoio do *Deutscher Akademischer Austauschdienst* (DAAD), três modalidades de intercâmbio: Curso de Extensão Internacional na Alemanha, estudar na Alemanha e Dupla Diplomação com a Universidade de Stuttgart.

O Curso de Extensão Internacional tem duração de 15 dias e com o objetivo possibilitar aos docentes e discentes do PPGMAUI a participação em palestras, visitas técnicas em instalações industriais e municipais e visitas culturais na região de Stuttgart - Alemanha. As palestras são relacionadas a temas de pesquisas desenvolvidas na área de meio ambiente tais como: resíduos sólidos, tratamento de água e efluentes, novas alternativas para recuperação de materiais, gestão de sistemas ambientais, legislação ambiental, dentre outros. As visitas técnicas são realizadas em estações de tratamento de água, estações de tratamento de efluentes, centrais de reciclagem de resíduos sólidos, indústrias de diversos ramos (metalúrgica, automobilística, reciclagem de resíduos, equipamentos de limpeza), as quais aplicam na prática soluções de reúso de água e efluentes, bem como a reciclagem de materiais dentro dos processos. Também são apresentados durante as visitas a gestão e controle de processos bem como a interface com a legislação vigente.

O intercâmbio Estudar na Alemanha tem a característica de mestrado sanduiche, cujo objetivo é possibilitar aos discentes do PPGMAUI desenvolver parte de seu projeto de pesquisa na Universidade de Stuttgart por um período de oito meses.

Na Dupla Diplomação os discentes do PPGMAUI ficam por um ano na Alemanha e aos discentes que participam da DD são concedidos graus de Mestre de ambas as instituições.



Com o foco de fomentar o conhecimento iniciou-se em 2016 o projeto de organização de livros com temas que abordam as linhas de pesquisa do programa e difundir as ações realizadas no PPGMAUI os livros são de livre acesso e estão disponibilizados no site do programa.

Os temas abordados nos últimos anos foram:

- Avaliação, planejamento e tecnologias aplicadas ao meio ambiente urbano e industrial.
- Meio Ambiente Urbano e Industrial: Soluções, tecnologias e estratégias aplicadas à gestão.
- Meio Ambiente Urbano e Industrial: Desafios, tecnologias e soluções.
- Meio Ambiente Urbano e Industrial: Educação, gestão e tecnologias ambientais.

No início de 2019 foi finalizada a organização deste livro que trata sobre tecnologias ambientais. Quatro capítulos são fruto de dissertações desenvolvidas no PPGMAUI e os demais apresentam revisões de literatura e pesquisas sobre tecnologias ambientais e um capítulo de outra IES. Os capítulos foram elaborados pelos docentes, discentes, egressos do PPGMAUI e de outras IES. Para avaliação dos capítulos houve o envolvimento de docentes de diferentes cursos pós-graduação na área de Ciências Ambientais que atuam em diversas IES que contribuíram para a qualidade desta obra.

O capítulo um deste livro aborda sobre algumas tecnologias aplicadas na Alemanha, como combinações de tratamento como nanofiltração, osmose reversa e adsorção e a possibilidade de adequação destes sistemas para situação no Brasil.

O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura sobre a fotocatalise heterogênea via combinação de dióxido de titânio (TiO_2) e radiação UV. Os capítulos 3 e 4 foram elaborados com os dados de dissertações. No capítulo 3 foram utilizados dois processos de POAs, a radiação ultravioleta, o UV e radiação ultravioleta em combinação com o peróxido de hidrogênio o $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ com o objetivo de avaliar a resposta de degradação dos poluentes, DEET, diclofenaco e lidocaína. No capítulo 4 objetivo foi avaliar a viabilidade do uso da fotodegradação catalítica com radiação visível para minimizar o efeito dos poluentes presentes no efluente de branqueamento de celulose Kraft com uso de cloro. Uma polpa celulósica Kraft de *Pinus taeda* foi produzida e branqueada por cloração-extração alcalina-hipocloração em laboratório.



No capítulo 5 foi realizada uma identificação dos fatores promotores de suas florações. Parâmetros físicos, químicos e biológicos foram avaliados segundo os Métodos Padrão para o Exame de Água e Esgoto. *C. raciborskii* foi a espécie prevalecente nas florações entre 2008 e 2010 e que foi avaliada em um trabalho de dissertação do PPGMAUI.

O capítulo 6 também apresenta dados de uma dissertação desenvolvida pelo PPGMAUI na Estação de Tratamento de Esgoto Atuba Sul da SANEPAR em Curitiba e teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso da energia térmica da combustão do biogás para secagem do lodo em escala piloto.

No capítulo 7 analisa e compara a quantidade de energia útil disponível em amostras de lodo anaeróbio (reator UASB), lodo aeróbio (lodos ativados com aeração prolongada) e mistura (50% lodo aeróbio e 50% lodo anaeróbio).

O capítulo 8 aborda uma revisão da literatura sobre fontes alternativas para a produção de materiais adsorventes, pois os mais diversos resíduos vegetais podem ser utilizados com ou sem tratamento para a adsorção de corantes e metais pesados.

Para finalizar a obra o capítulo 9 avalia as principais destinações de resíduos de processamento de batata e seus possíveis aproveitamentos de forma a minimizar o impacto pela sua destinação inadequada ao meio ambiente.

A colaboração dos autores com o desenvolvimento dos capítulos foi de fundamental importância para a organização desta obra bem como dos revisores que permitiram a escolha dos melhores trabalhos para compor o livro MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL: Tecnologias Ambientais agradecemos a todos os envolvidos e esperamos que os leitores aproveitem todas as informações relevantes.

Marielle Feilstrecker e Mônica Beatriz Kolicheski



SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS, EXEMPLOS NO BRASIL E NA ALEMANHA	11
<i>Elis de Oliveira Lopes, Regina Weinschutz e Regina Maria Matos Jorge</i>	
1. TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	13
1.1. Processos envolvendo transferência de fase	15
1.2. Processos oxidativos	15
2. TECNOLOGIAS DE TRATAMENTOS EM NÍVEL TERCIÁRIO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS NA ALEMANHA	17
3. POSSIBILIDADES DE ADEQUAÇÃO PARA SITUAÇÃO NO BRASIL	20
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	22
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23
CAPÍTULO 2 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (UV/TIO ₂) PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES: REATORES FOTOCATALÍTICOS	26
<i>Ithiara Dalponte e Regina Maria Matos Jorge</i>	
1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	27
2. REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS	28
2.1. Fonte de irradiação	30
3. REATORES FOTOCATALÍTICOS	32
3.1. Classificação quanto a forma de utilização do fotocatalisador	35
3.1.1. Reator com catalisador em suspensão	35
3.1.2. Reator com fotocatalisador imobilizado	39
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42
CAPÍTULO 3 - AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE TRATAMENTOS COM RADIAÇÃO UV E UV/H ₂ O ₂ NA DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS	46
<i>Telma Soares; Daniela Neuffer e Karen Juliana do Amaral</i>	
1. PROCESSOS DE TRATAMENTO AVANÇADO PARA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES	48
1.1. Estudos com tratamento UV para desinfecção de água e efluente doméstico	49
1.2. Estudos com tratamento UV/H ₂ O ₂ em efluente e solução aquosa em laboratório	50



2. METODOLOGIA DO ESTUDO REALIZADO NA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE BÜSNAU DA CIDADE DE STUTTGART, NA ALEMANHA.	51
3. RESULTADOS DA DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES PELOS TRATAMENTOS COM UV E UV/H ₂ O ₂	53
3.1. Degradação do repelente (DEET) utilizando UV e UV/H ₂ O ₂	53
3.2. Degradação do fármaco (diclofenaco) utilizando UV e UV/H ₂ O ₂	55
3.3. Degradação do fármaco (lidocaína) utilizando UV e UV/H ₂ O ₂	56
4. COMPARAÇÕES DO TRATAMENTO UV E COM O TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂ NAS DEGRADAÇÕES DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS ESTUDADOS	58
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

CAPÍTULO 4 - FOTO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM LUZ VISÍVEL DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA PARA MINIMIZAÇÃO DE POLUIÇÃO

*Geraldo de Aguiar Coelho; Regina Maria Matos Jorge;
Regina Weinschutz e Alvaro Luiz Mathias*

1. PROCESSO INDUSTRIAL	65
2. EFLUENTE INDUSTRIAL	66
3. METODOLOGIA ADOTADA NESTE ESTUDO	67
4. TRATAMENTO DE EFLUENTE DO PROCESSO KRAFT POR FOTOCATÁLISE	72
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

CAPÍTULO 5 - FLORAÇÃO DE *Cylindrospermopsis raciborskii* NA REPRESA DE ALAGADOS, PONTA GROSSA, PARANÁ

*João Gomes; Sandra Mara Pereira de Queiroz;
Regina Weinschutz e Alvaro Luiz Mathias*

1. FLORAÇÃO DE ALGAS E CIANOBACTÉRIAS	82
2. METODOLOGIA ADOTADA PARA AVALIAR A FLORAÇÃO DE <i>C. RACIBORSKII</i> NA REPRESA DE ALAGADOS	85
3. RESULTADOS OBTIDOS NESTE ESTUDO PARA A REPRESA DE ALAGADOS	86
3.1. Relação da presença de <i>C. raciborskii</i> com turbidez, pH e condutividade	87
3.2. Relação da presença de <i>C. raciborskii</i> com amônio, nitrito ou nitrato	88
3.3. Relação da presença de <i>C. raciborskii</i> com fósforo total e reativo	90
3.4. Relação da presença de <i>C. raciborskii</i> com pluviosidade	90
3.5. Relação da presença de <i>C. raciborskii</i> com temperatura da água e insolação	91
3.6. Relação da presença de <i>C. raciborskii</i> com OD, DQO e DBO ₅	93



3.7. Relação da presença de <i>C. raciborskii</i> com coliformes totais e termotolerantes	94
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

CAPÍTULO 6 - SECAGEM E SANITIZAÇÃO DE LODO DA ETE ATUBA SUL COM USO DE BIOGÁS ENDÓGENO 100

Sérgio Wippel; Regina Maria Matos Jorge e Alvaro Luiz Mathias

1. GERAÇÃO E DESTINAÇÃO DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO	104
2. O LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DA ETE ATUBA SUL	105
3. ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DO ATUBA SUL	106
4. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ESGOTO SANITÁRIO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DO ATUBA SUL	108
5. CARACTERIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS E METANO	112
6. AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DE SECADOR TÉRMICO	114
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

CAPÍTULO 7 - ENERGIA LIBERADA NA COMBUSTÃO DE LODO ANAERÓBIO, AERÓBIO E MISTURA PROVENIENTES DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO 119

Lucas Geller da Rosa; Amanda Dziubate Canova; Giovana Carolina Bosi Souza; Patrícia Bilotta; Martina Carneiro; Gustavo Rafael Collere Possetti e Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho

1. METODOLOGIA ADOTADA NESTE ESTUDO	121
1.1. Secagem das Amostras	122
1.2. Análise Termogravimétrica das Amostras	122
1.3. Cálculo da Composição Elementar e Poder Calorífico	124
2. ENERGIA LIBERADA NA COMBUSTÃO DE DIFERENTES TIPOS DE LODO	125
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

CAPÍTULO 8 - RESÍDUOS VEGETAIS COMO FONTES ALTERNATIVAS DE MATERIAL ADSORVENTE PARA O USO NO TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES 130

Adrielly Nasario Mildemberg e Arislete Dantas de Aquino

1. TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES	132
---	-----



1.1. Moagem e secagem	133
1.2. Pirólise	133
1.3. Ativação	134
1.4. Tratamento químico	134
1.5. Modificação magnética	135
2. FONTES ALTERNATIVAS DE ADSORVENTES COM ORIGEM VEGETAL	135
2.1. Resíduos de cascas de diferentes oleaginosas	137
2.2. Resíduos de bagaços	139
2.3. Resíduos de cascas de frutas, legumes e cereais	141
2.4. Resíduos de caroços e sementes de frutas	143
2.5. Resíduos de madeira	145
2.6. Outros resíduos	147
3. APLICAÇÃO DE ADSORVENTES ALTERNATIVOS NA REMOÇÃO DE POLUENTES	147
3.1. Principais poluentes	149
3.1.1. Metais pesados	150
3.1.2. Corantes	152
3.1.3. Fármacos	154
3.1.4. Poluentes emergentes	154
3.1.5. Fosfatos e nutrientes	154
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	155
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	156

CAPÍTULO 9 - REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE BATATA

*Fernando Villaverde Cendon; Ronald Wbeimar Pacheco Ortiz;
David Chacón Alvarez e Alvaro Luiz Mathias*

1. PRODUÇÃO E PROCESSAMENTO DE BATATA	166
2. PROCESSOS EXTRATIVOS APLICADOS AOS RESÍDUOS DA BATATA	169
3. PROCESSOS FERMENTATIVOS APLICADOS AOS RESÍDUOS DA BATATA	173
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	177
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	178



TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO
DE EFLUENTES INDUSTRIAIS, EXEMPLOS
NO BRASIL E NA ALEMANHA

ELIS DE OLIVEIRA LOPES
REGINA WEINSCHUTZ
REGINA MARIA MATOS JORGE



TECNOLOGIAS AVANÇADAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS, EXEMPLOS NO BRASIL E NA ALEMANHA

A água é a base do desenvolvimento sustentável, isso porque provê inúmeros serviços que contribuem para a redução da pobreza e para o crescimento econômico. Ou seja, a água influencia no bem-estar e na inclusão social, afetando os meios de subsistência de bilhões de pessoas. Entretanto, há vários desvios ocasionados, muitas vezes por falhas de governança, que afetam a qualidade e disponibilidade dos recursos hídricos, comprometendo a geração de benefícios sociais e econômicos (SOUZA et al. 2017; UNESCO, 2015).

Além do gerenciamento adequado para alocação dos recursos hídricos, a demanda global é fortemente influenciada pelo crescimento do setor industrial, dos sistemas de geração de energia, aumento populacional, entre outros. Sendo assim, estima-se que haja um aumento da demanda hídrica mundial de torno de 55% em 2050. Embora o Brasil seja privilegiado mundialmente com relação à disponibilidade de água doce, abrangendo em torno de 12% de sua totalidade, atualmente vive um cenário contraditório: a escassez de água e o colapso no abastecimento público (UNESCO, 2015).

Das tantas pressões aos recursos hídricos, ressalta-se a carência no tratamento adequado dos efluentes industriais e domésticos, que constantemente são despejados nos corpos d'água sem nenhum ou ineficiente processo de remediação, o que enfraquece a capacidade dos ecossistemas no provisionamento de serviços relacionados à água (SOUZA et al. 2017; UNESCO, 2015; PEREIRA e FREIRE, 2005; VON SPERLING, 2005).

O problema não está associado apenas ao consumo de água, mas também ao volume e às características do efluente gerado que deverá ser tratado. Comumente cada indústria trata seus efluentes em uma estação de tratamento própria, compreendendo somente até o nível secundário, ou seja, com tratamento físico como grades e decantadores, e posteriormente por tratamento biológico, como os lodos ativados (BONFIM, 2013; KURITZA, 2012; VON SPERLING, 2005). Porém, tais métodos convencionais apresentam limitações na degradação de poluentes não biodegradáveis, transferindo-os apenas de fase gerando um novo problema quanto à disposição final da biomassa contaminada (COVINICH et al., 2014; BRITO e SILVA, 2012; PEREIRA e FREIRE, 2005; RABELO, 2005; FREIRE et al., 2000).

Em função destas limitações, torna-se uma tendência à necessidade das indústrias realizarem um tratamento em nível terciário do efluente, com o intuito de elevar a biodegradabilidade do mesmo ou mineralizar os poluentes - converter poluentes orgânicos em CO₂, H₂O e ácidos minerais - permitindo assim o atendimento da legislação vigente, e em determinados casos, uma maior reutilização da água no próprio processo produtivo (COVINICH et al., 2014; BRITO e SILVA, 2012; RABELO, 2005; TAMBOSI, 2005).

Neste contexto, o objetivo desse capítulo é apresentar uma revisão da literatura sobre as tecnologias avançadas de tratamento de efluentes industriais (transferência de fase e processos oxidativos), bem como apresentar aplicações e resultados em escala industrial na Alemanha e no Brasil.

1. TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

De modo geral a remoção dos poluentes está associada aos conceitos de nível de tratamento, usualmente classificados em nível preliminar, primário, secundário e terciário, (Figura 1). O tratamento preliminar tem como objetivo a remoção de sólidos grosseiros em suspensão (como gradeamento e desarenadores), enquanto o primário atua na remoção de sólidos sedimentáveis (como decantadores), ou seja, em ambos os casos há um predomínio de tratamentos físicos. Já os tratamentos em nível secundário o mecanismo de atuação predominante é o biológico, o qual visa à remoção de matéria orgânica e eventuais cargas de nutrientes específicos como nitrogênio e fósforo (como lagoas de estabilização e variações, reatores anaeróbios, reatores aeróbios, lodos ativados). Já o tratamento terciário, atualmente pouco utilizado em países em desenvolvimento, é indicado para remoção de poluentes específicos tóxicos ou não biodegradáveis, como nutrientes, compostos aromáticos e micropoluentes, ou ainda na remoção complementar de poluentes residuais do tratamento secundário (VON SPERLING, 2005).

Muitas alternativas têm sido utilizadas comumente voltadas aos processos físico-químicos e biológicos que são tradicionais no tratamento de efluentes industriais, entretanto visando apenas até o nível secundário. A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem aumento gradativamente nas últimas décadas, tornando-se resistentes a estes métodos tradicionalmente utilizados, gerando um grave problema social e ambiental (SOUZA et al., 2017; UNESCO, 2015; COVINICH et al., 2014; BRITO e SILVA, 2012; VON SPERLING, 2005).

Devido à complexidade das águas residuárias industriais e à diversidade de compostos que podem ser encontrados nas mesmas, cada estudo de viabilidade de tratamento, bem como de escolha de processos, deve ser direcionado de acordo com as particularidades de cada tipo de efluente. Em função disso, o estudo de novas alternativas para o tratamento em nível terciário dos inúmeros tipos de efluentes industriais continua sendo uma das principais formas de se combater a contaminação antrópica dos recursos hídricos, procurando-se uma alternativa que permita não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas sim a sua completa mineralização (SOUZA et al., 2017; UNESCO, 2015; COVINICH et al., 2014; BRITO e SILVA, 2012; SOUZA, 2009; VON SPERLING, 2005).

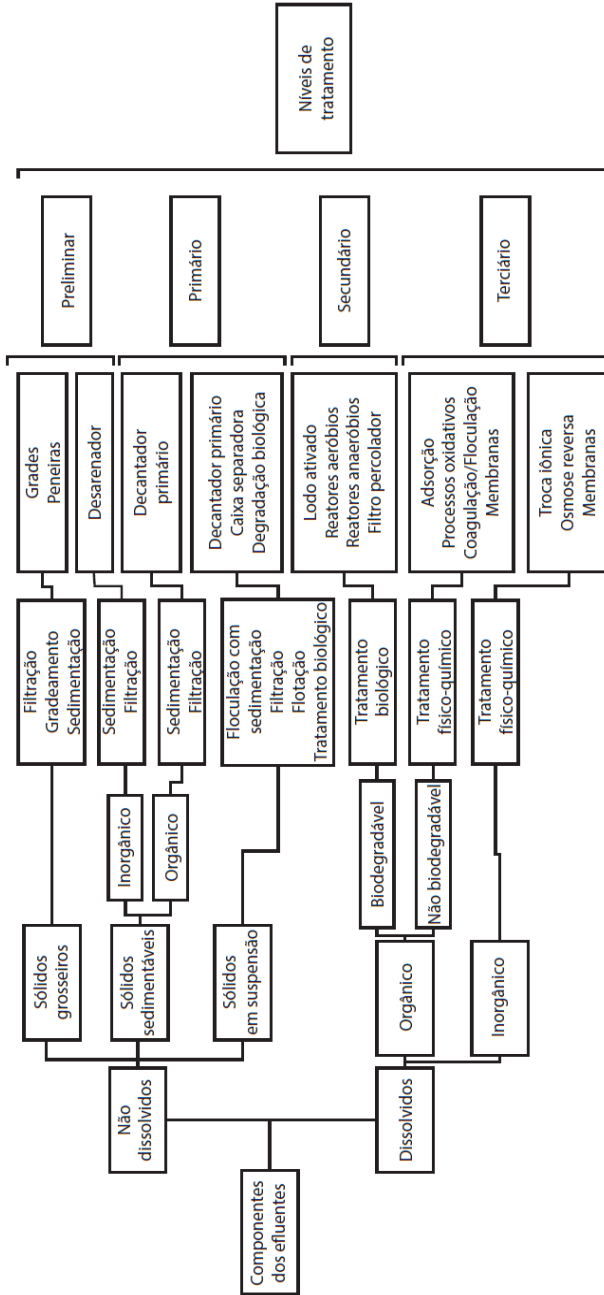


Figura 1 – Níveis de tratamento de efluentes de acordo com seus componentes
 Fonte: Adaptado de VON SPERLING (2005)

1.1. PROCESSOS ENVOLVENDO TRANSFERÊNCIA DE FASE

Como o próprio nome sugere, embora estes métodos reduzam significativamente os contaminantes em solução, os mesmos se baseiam apenas na transferência de fase do poluente, ou seja, o que ocorre é a formação de duas fases distintas, uma líquida livre dos contaminantes e a outra sólida contendo os mesmos de forma concentrada. Dentre as formas de tratamento que são baseadas neste conceito pode-se citar a precipitação, coagulação e floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, membranas, osmose reversa, adsorção, centrifugação, entre outros (COVINICH et al., 2014; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Por se tratarem de processos não destrutivos, a disposição final dos lodos que contêm uma elevada concentração de contaminantes adsorvidos se torna crítica, pois os mesmos passam a ser um novo problema devido a sua disposição final, que se não for feita de forma adequada poderá contaminar solo e água subterrânea. Atualmente a maior destinação do lodo são os aterros sanitários, entretanto há diversas alternativas para o mesmo com, por exemplo, o uso agrícola. No estado do Paraná a SANEPAR, companhia que detém a concessão de saneamento, opera 234 Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) gerando cerca de 20.000 toneladas de lodo (matéria seca) por ano, sendo que aproximadamente 50% são destinados para aplicação na agricultura (SANEPAR, 2017).

Entretanto, cabe ressaltar que os procedimentos citados obviamente têm grande aplicabilidade e têm sido utilizados pelas indústrias, pois reduzem significativamente a carga poluidora de efluentes, com custo operacional mais baixo comparado a métodos destrutivos como os oxidativos avançados (COVINICH et al., 2014; PEREIRA e FREIRE, 2005; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; FREIRE et al., 2000).

1.2. PROCESSOS OXIDATIVOS

Os processos oxidativos são processos destrutivos, ou seja, visam a mineralização dos poluentes que pode ocorrer seja via processos químicos ou biológicos. Os métodos biológicos são mais simples e utilizados dentre os processos oxidativos, devido ao baixo custo e elevada eficiência para inúmeras substâncias orgânicas.

A oxidação biológica destes poluentes ocorre devido à ação dos microrganismos, em especial de bactérias, que poderão atuar em um meio aeróbio e/ou anaeróbio. Cabe destacar que de acordo com o aumento da concentração de biomassa em suspensão no meio, maior é a quantidade de microrganismos em suspensão e, portanto, maior será a assimilação da matéria orgânica presente no efluente (VON SPERLING, 2005). Assim, tem-se que o lodo ativado é o tratamento biológico mais empregado em indústrias (Figura 2).

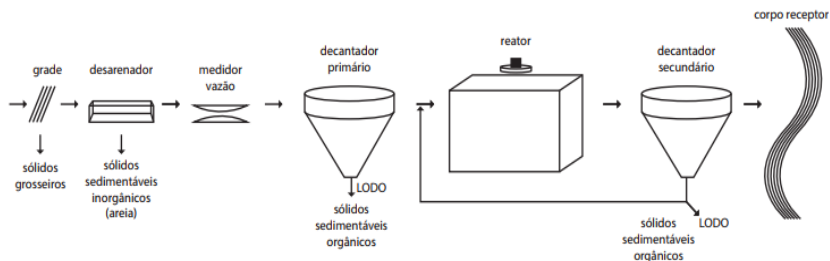


Figura 2 – Sistema de lodos ativados tradicional (fluxo contínuo)

Fonte: Adaptado de VON SPERLING (2005)

Mesmo os tratamentos biológicos sendo sistemas muito empregados, devido ao baixo custo e à possibilidade de tratar um volume elevado de efluente, são métodos sensíveis às condições ambientais e características dos efluentes, como na presença de substâncias tóxicas ou não biodegradáveis. Além disso, há uma geração considerável de biomassa durante o tratamento que é o lodo (VON SPERLING, 2005).

Assim, embora se priorize o uso de métodos destrutivos como o biológico, as características dos efluentes tem se tornado cada vez mais resistentes a estes métodos ou com cargas residuais de compostos recalcitrantes, os quais não são cargas orgânicas, portanto os microrganismos não são capazes de degradar. Além das legislações estarem se tornando cada vez mais restritivas, o que faz com que as indústrias busquem o desenvolvimento de métodos não seletivos capazes de degradar até mesmo materiais recalcitrantes (UNESCO, 2015; COVINICH et al., 2014; BRITO e SILVA, 2012; SOUZA, 2009; VON SPERLING, 2005).

Dentre esses métodos, podemos citar os processos oxidativos avançados (POA), que vem chamando atenção justamente por elevarem a biodegradabilidade de efluentes (pré-tratamento); ou ainda serem efetivos na mineralização de compostos persistentes (pós-tratamento), ou seja, os mesmos podem ser completamente destruídos por meio de uma série de reações químicas sem gerar subprodutos tóxicos (DALPONTE, 2015; COVINICH et al., 2014; IGLESIAS et al., 2014; SOUZA, 2009; NOGUEIRA et al., 2007; TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

Os POA são baseados em reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, destacando-se a geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), o qual possui um elevado potencial padrão de redução (2,80 V), perdendo apenas para o flúor (3,03 V). Devido à elevada reatividade deste radical, o mesmo pode reagir com uma variedade de compostos orgânicos, promovendo a total mineralização dos mesmos uma vez que são não seletivos. Além disso, os POAs podem ser usados em diversos tipos de matrizes contaminadas como em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em matriz sólida (DALPONTE,

2015; COVINICH et al., 2014; IGLESIAS et al., 2014; SOUZA, 2009; NOGUEIRA et al., 2007; TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

O radical hidroxila pode ser gerado por meio de algumas reações que envolvam oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2); semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2); e por radiação ultravioleta (UV). E ainda, podemos dividir estas reações em dois grupos: quando há presença de catalisadores sólidos são ditos processos heterogêneos, e quando não há são ditos homogêneos, conforme ilustra a Figura 3 (DALPONTE, 2015; COVINICH et al., 2014; IGLESIAS et al., 2014; SOUZA, 2009; NOGUEIRA et al., 2007; TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

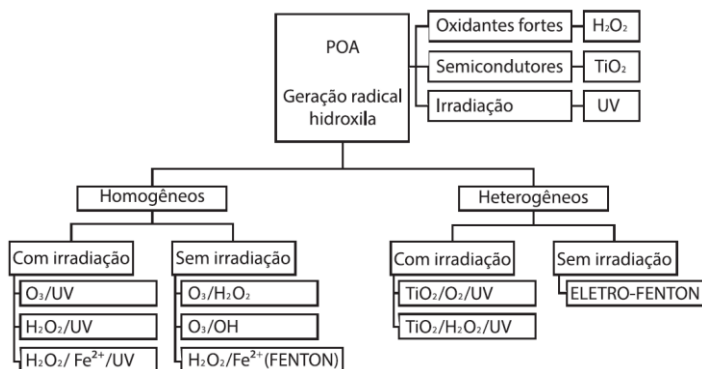


Figura 3 – Fluxograma de sistemas baseados em POA
Fonte: Adaptado de TEIXEIRA E JARDIM (2004)

Embora os POA sejam uma alternativa de elevada degradação comprovada para o tratamento de matrizes com composição orgânica baixa e contaminante recalcitrante, deve-se ressaltar que os ensaios de tratabilidade, sejam de bancada ou escala piloto, são fundamentais para definição da viabilidade técnica e econômica para escolha de cada processo que vai compor o projeto da estação de tratamento.

2. TECNOLOGIAS DE TRATAMENTOS EM NÍVEL TERCIÁRIO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS NA ALEMANHA

Embora na Alemanha a água não seja considerada um fator limitante para o desenvolvimento socioeconômico, a mesma sofre com baixo índice pluviométrico em algumas regiões, bem como o fato de não haver uma distribuição hídrica uniforme em todo o território. Como exemplo de algumas soluções para enfrentar esses desafios são

utilizados os sistemas de transferência de água para abastecer grandes cidades, como Stuttgart e Frankfurt; e captação de água subterrânea em Berlim com posterior infiltração no solo para recarga do lençol. Assim, fica evidente porque a cada dia aumenta mais a procura por soluções que viabilizem o reúso da água, neste caso voltado ao grande volume que as indústrias captam e posteriormente lançam seus efluentes (BELÓ et al., 2015).

A Alemanha possui sistemas eficientes para remoção de matéria orgânica, inclusive de nutrientes como nitrogênio e fósforo, devido justamente ao grande problema enfrentado com os processos de eutrofização em seus rios e lagos. Logo, o que se busca atualmente é a remoção de corantes reativos, compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX), micropoluentes, entre outras substâncias recalcitrantes, as quais são resistentes aos tratamentos biológicos (DALPONTE et al., 2015; POLAK et al., 2015). Diante do exposto, serão apresentados alguns exemplos de tecnologias que vem sendo aplicadas na Alemanha visando o tratamento em nível terciário de seus efluentes.

Um exemplo que ilustra o quão recente são essas tecnologias em larga escala é a primeira planta de nanofiltração para a reciclagem de água na produção de papel e cartões, a qual está instalada na cidade de Eltmann e finalizou a etapa de comissionamento em 1999 (Figura 4). Com uma vazão em torno de $4.320 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ é possível obter uma eficiência de 85% na remoção de DQO, atingindo 75% de reúso de água no próprio processo produtivo (WEHRLE, 2017).



Figura 4 – Instalações do sistema de nanofiltração da cidade de Eltmann
Fonte: Adaptado de WEHRLE (2017)

Em uma indústria de cosméticos na cidade de Karlsruhe, cuja operação iniciou em 2015 com vazão de $120 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ e DQO de entrada de $3.500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, utiliza-se um

tratamento aeróbio por lodo ativado seguido de um processo físico-químico por osmose reversa, conforme ilustra a Figura 5. A eficiência na remoção de DQO é de 99,6%, sendo que a taxa de recuperação de água para o processo é superior a 75% (WEHRLE, 2017).

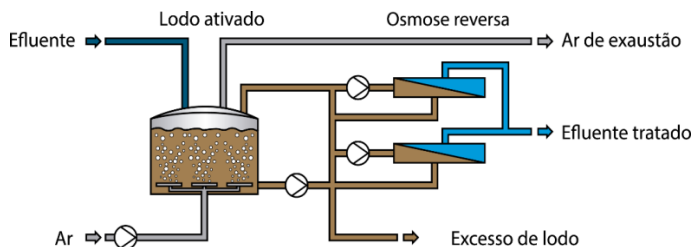


Figura 5 – Fluxograma do sistema de tratamento da indústria de cosméticos
Fonte: Adaptado de WEHRLE (2017)

Outro exemplo de tratamento está na cidade de Kaiserslautern, em uma multinacional do segmento de lavanderia industrial, cujo foco é a higienização de uniformes de trabalho. A mesma está em funcionamento desde 2004, com geração de $80 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de efluente com elevada coloração e DQO em torno de $4.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. O processo é muito similar ao fluxograma apresentado no exemplo acima, porém o tratamento que precede o biológico por lodo ativado não é osmose reversa, mas sim nanofiltração, o qual atinge eficiência de 98%, com uma reciclagem de água superior a 80% (WEHRLE, 2017). Na Figura 6 é possível visualizar a estrutura compacta deste sistema.

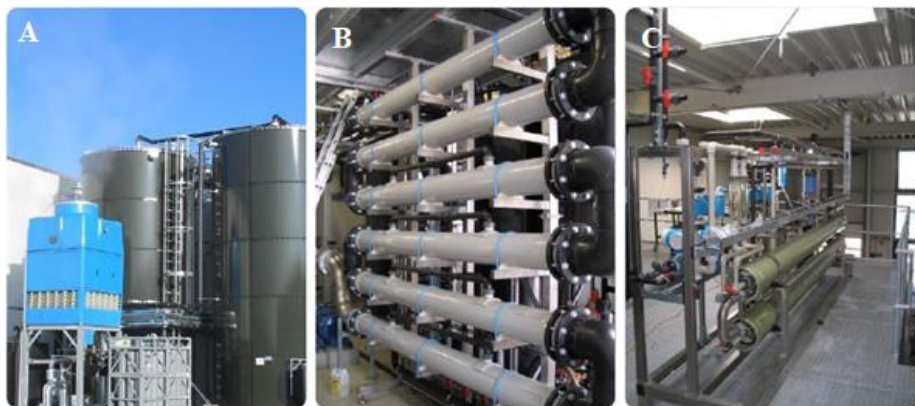


Figura 6 – Instalações do sistema de tratamento da lavanderia industrial com visão externa (A) e interna da nanofiltração (B) e (C).
Fonte: Adaptado de WEHRLE (2017)

Por fim, tem-se um sistema mais complexo de tratamento na cidade de Winnenden para chorume proveniente de resíduos domésticos. Este processo abrange as etapas de lodo ativado, nanofiltração e adsorção em carvão ativado (Figura 7). Esta estação opera desde 1998, com vazão de $250 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, atingindo 95% de remoção de DQO e 99% de N-NH_4 (WEHRLE, 2017).

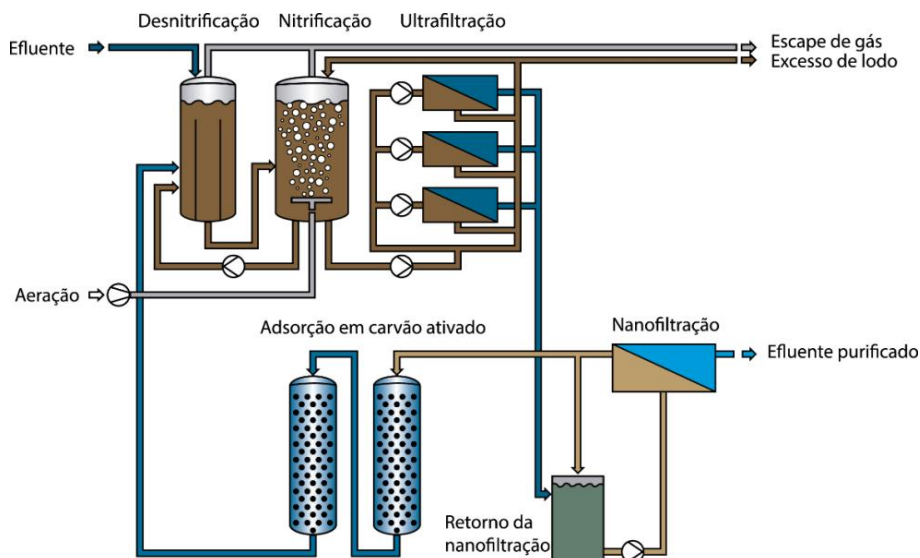


Figura 7 – Fluxograma de tratamento de chorume de resíduos domésticos
Fonte: Adaptado de WEHRLE (2017)

3. POSSIBILIDADES DE ADEQUAÇÃO PARA SITUAÇÃO NO BRASIL

Embora o Brasil seja privilegiado mundialmente com relação à disponibilidade de água doce, atualmente vive um cenário bastante contraditório: a escassez de água e o colapso no abastecimento público. Segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) (Ministério das Cidades, 2016), o Brasil em 2014 teve um índice de atendimento de 83% em rede de água e apenas 49,8% de coleta de esgoto, sendo que destes apenas 40,8% são tratados. Do volume total de efluente tratado, apenas 10% passa por tratamento terciário, ou seja, que tem como objetivo a remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo, os quais são responsáveis pela eutrofização de rios e lagos.

O maior desafio para o Brasil é garantir a universalização do sistema de saneamento básico a fim de garantir que estes pontos serão sanados e que se possam vislumbrar tratamentos em nível terciário. Independente disso, as indústrias já vêm

implementando esses processos para elevar o reúso de água dentro das suas próprias unidades (MINISTÉRIO DAS CIDADES, 2016). Assim, serão apresentados alguns exemplos de tecnologias que vem sendo aplicadas no Brasil.

O tratamento de efluentes com elevada carga orgânica é interessante para a tecnologia de fermentação, a qual tem ganhado importância ao longo dos últimos anos. Este é um processo biológico anaeróbico com derivações bastante utilizadas no Brasil devido à eficiência na remoção de grandes cargas orgânicas de forma economicamente viável. Além disso, é possível em alguns casos recuperar energia com o biogás produzido durante a fermentação. Entretanto, somente o processo de fermentação pode não ser suficiente para remoção de compostos de nitrogênio e a contaminação orgânica remanescente. A combinação com um posterior tratamento aeróbico tem sido uma prática implantada implementada com sucesso, o que ajuda também a absorver oscilações de vazão ou carga no processo (WEHRLE, 2017).

Esse processo descrito acima é utilizado desde 2013 em uma cervejaria na cidade de Pirai no Rio de Janeiro, a qual gera em torno de $8.090 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de efluente com $27 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ de DQO (Figura 8). A estação atinge eficiência de 80% na remoção de DQO e gera $10.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ de gás proveniente da fermentação (WEHRLE, 2017).



Figura 8 – Instalações do sistema de tratamento da cervejaria
Fonte: Adaptado de WEHRLE (2017)

Desde 2010, em São Paulo, opera uma unidade de uma indústria farmacêutica, que inclusive tem a produção de hormônios, compostos que o tratamento exclusivamente biológico não é capaz de remover (Figura 9). A vazão e carga de entrada possuem

variações devido à sazonalidade da linha de produção, entretanto seu dimensionamento foi baseado em torno de $15 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, $27.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de DQO e $1.700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de teor de sólidos solúveis (TSS). A estação possui tratamento por meio de lodo ativado seguido de filtração por membranas, o qual funciona por sistema totalmente automatizado com acesso remoto, operado apenas por uma pessoa. O efluente final possui eficiência superior a 95% de DQO e 99% de TSS (WEHRLE, 2017).



Figura 9 – Instalações do sistema de tratamento da indústria farmacêutica
Fonte: Adaptado de WEHRLE (2017)

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os impactos aos recursos hídricos não estão associados apenas ao consumo de água, mas também ao volume e as características do efluente gerado a ser tratado. Os métodos convencionais apresentam limitações na degradação de poluentes não biodegradáveis, geralmente apenas os transferindo de fase e gerando um novo problema quanto à disposição final da biomassa contaminada. Em função destas limitações, tratamentos mais avançados vêm sendo utilizados a fim de elevar a biodegradabilidade dos efluentes ou mineralizar os poluentes permitindo assim não só o atendimento da legislação vigente, mas ampliando o reúso no próprio processo produtivo.

Alguns exemplos destes tratamentos em nível terciário foram apresentados, é nítido o avanço que a Alemanha possui em comparação ao Brasil quanto à gestão dos recursos hídricos e tratamento de efluentes. Porém é importante ressaltar que a ideia não

é idealizar que tudo que se utiliza no exterior deve ser aplicado integralmente no Brasil, mas sim absorver as novas tecnologias e adaptar à realidade vivenciada.

Um exemplo de estímulo à implementação destas técnicas avançadas de tratamento, está na legislação, pois na Alemanha, embora seja bastante extensa e complexa, os parâmetros para efluentes são detalhados e específicos para cada uma das 57 atividades industriais regulamentadas. Já no Brasil a legislação federal define parâmetros e limites gerais para o lançamento de efluentes, não considerando as características próprias de cada atividade industrial, ficando a encargo de Estados, Municípios e/ou órgãos ambientais a definição ou não de parâmetros específicos e mais restritivos.

Um instrumento fundamental que cabe ressaltar é a cobrança pelo uso da água, que no Estado do Paraná está descrito na Política Estadual de Recursos Hídricos (Lei nº 12.726, de 26 de novembro de 1999). Este também ajudará na redução da carga e volume das emissões de efluente, estimulando a ampliação do reúso, além de possíveis melhorias direcionadas a própria bacia, pois a arrecadação será destinada a ações previstas nos Planos de Bacia. Embora este instrumento tenha sido regulamentado pelo Decreto nº 5361 de 26 de fevereiro de 2002, a sua efetiva implementação ainda não foi realizada.

Assim, conclui-se que o intuito não é defender um tipo de tratamento específico, mas sim de delegar aos gestores de cada processo a análise das inúmeras possibilidades de tratamentos em nível terciário que podem ser eficientes quando usados unitariamente ou em associação com outros métodos. O objetivo é adaptar o sistema existente para que seja ainda mais eficiente e possa não só se adequar à legislação vigente, mas também ampliar o reúso dentro do próprio processo produtivo. Este fato é extremamente significativo quando pensamos no uso racional dos recursos naturais e ainda evidenciar a redução dos custos operacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELÓ, A.; GONTARSKI, C. A. U.; MATHIAS, A. L.; NEUFFER, D. Perspectivas para suprimento de água no Brasil com estudo de casos alemães. In: AMARAL, K. J.; ERBE, M. C. L.; FEILSTRECKER, M.; KOLICHESKI, M. B. *Avaliação, planejamento e tecnologias aplicadas ao meio ambiente urbano e industrial*. Curitiba: UFPR; SENAI; Universidade de Stuttgart. 2015, 234 p.

BONFIM, L. T.; SILVA, D. F.; SOUZA, J. B.; CAVALLINI, G. S.; LESS, F. R. Análise da eficiência do conjunto coagulação/precipitação no pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, n. 5, v. 3, p. 15 - 24, 2013.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, n. 3, v. 1, p. 36 - 47, 2012.

COVINICH, L. G.; BENGOCHEA, D. I.; FENOGLIO, R. J.; AREA, M. C. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review, *American Journal of Environmental Engineering*, n. 4, v. 3, p. 56-70, 2014.

DALPONTE, I. *Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato*. 96 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia em parceria com a Universidade de Stuttgart e o Sistema Nacional de Aprendizagem Industrial do Paraná. Curitiba, 2015.

DALPONTE, I; MATHIAS, A. L; JORGE, R. M. M; WEINSCHUTZ, R. Avaliação do uso da adsorção com carvão ativado para remoção de micropoluentes em efluentes. In: AMARAL, K. J; ERBE, M. C. L; FEILSTRECKER, M; KOLICHESKI, M. B. *Avaliação, planejamento e tecnologias aplicadas ao meio ambiente urbano e industrial*. Curitiba: UFPR; SENAI; Universidade de Stuttgart. 2015, 234 p.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; ZAMORA, P.P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v. 23, p. 504-511, 2000.

IGLESIAS, O; GOMEZ, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M.A. Electro-Fenton oxidation of imidacloprid by Fe alginate gel beads. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, p. 416-424, 2014.

KURITZA, J. C. *Aplicação da coagulação, floculação e sedimentação como pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose*. 2012, 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, 2012.

MINISTÉRIO DAS CIDADES. *Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: diagnóstico dos serviços de água e esgoto – 2014*. Brasília, 2016.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, p. 400-408, 2007.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E CULTURA (UNESCO). Água para um mundo sustentável. *Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos*. Itália, p. 8, 2015.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, v. 28, p. 130-136, 2005.

POLAK, S. P; KOLICHESKI, M. B; NEUFFER, D. Influência dos nutrientes na eutrofização dos recursos hídricos. In: AMARAL, K. J; ERBE, M. C. L; FEILSTRECKER, M; KOLICHESKI, M. B. *Avaliação, planejamento e tecnologias aplicadas ao meio ambiente urbano e industrial*. Curitiba: UFPR; SENAI; Universidade de Stuttgart. 2015, 234 p.

RABELO, Márcio Dias. *Avaliação da aplicação combinados dos processos foto-Fenton e biológico no tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada*. 2005, 102 f. Tese (Doutorado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

SANEPAR. *ONU divulga trabalho da SANEPAR sobre uso de lodo na agricultura*. Disponível em: <<http://site.sanepar.com.br/noticias/onu-divulga-trabalho-da-sanepar-sobre-uso-de-lodo-na-agricultura>>. Acesso em 22/11/2017.

SOUZA, K. V.; LOPES, E. O.; BARTIKO, D.; VIDAL, C. M. S.; SOUZA, J. B. Utilização de biopolímero no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose por Processo Oxidativo Avançado. *Scientia Forestalis*, Vol. 45, Nº 114, p. 363-371, 2017.

SOUZA, K. V. *Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais*. 2009, 167 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

TAMBOSI, J. L. *Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica*. 2005, 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

TEIXEIRA, B. A. P. C.; JARDIM, F. W. *Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos. Caderno Temático. Universidade Estadual de Campinas*, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental. p.485, 2004.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 3 ed. 2005, 452 p.

WEHRLE. *Utilização da filtração por membranas no tratamento e reciclagem de efluentes industriais – Estudos de Caso. Stuttgart (Alemanha)*, 03 de nov. de 2017. Palestra proferida na Universität Stuttgart.

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (UV/TiO₂)
PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES:
REATORES FOTOCATALÍTICOS

ITHIARA DALPONTE
REGINA MARIA MATOS JORGE



FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (UV/TiO₂) PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES: REATORES FOTOCATALÍTICOS

Um dos desafios do tratamento de águas residuais é a presença de poluentes recalcitrantes que são difíceis de remover usando tecnologias de tratamento convencionais. Isso representa uma ameaça ao meio ambiente e à sustentabilidade, dificulta a adoção de práticas de produção mais limpa, tal como o reúso de água. Para enfrentar esta dificuldade encontrada pelas indústrias, tecnologias eficazes no tratamento de águas residuais contendo esse tipo de poluente são necessárias e estão sendo desenvolvidas e aprimoradas a cada ano.

1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tornou-se uma importante área de pesquisa e tem sido aplicada a vários problemas ambientais, incluindo tratamento de ar e água (BOYJOO et al., 2017), destruição de microrganismos como bactérias e vírus (processos de desinfecção) (SONG, MOHSENI e TAGHIPOUR 2016), inativação de células cancerígenas (NI et al., 2017), produção de energia (quebra de ligações de hidrogênio da molécula de água, conversão de biomassa, bem como conversão de CO₂ em hidrocarbonetos) (AHMAD et al., 2015; PUGA 2016; TAHIR e AMIN 2013), remediação de derrames de hidrocarbonetos (KING et al., 2014), e síntese química (MICHELIN e HOFFMANN, 2018).

A fotocatalise heterogênea consiste em uma reação fotoquímica induzida pela absorção de fótons emitida pela radiação-solar ou artificial em um material sólido semicondutor – o fotocatalisador, que permanece inalterado durante a reação. O dióxido de titânio é o fotocatalisador frequentemente utilizado nos estudos sobre fotocatalise para a purificação de água e ar. É relativamente barato, não tóxico, insolúvel em água e resistente a vários reagentes químicos (NAKATA E FUJISHIMA, 2012; OCHIAI e FUJISHIMA, 2012). Apresenta alta atividade fotocatalítica e alta resistência a processos corrosivos. Outra vantagem apresentada pelo TiO₂ é que o processo fotocatalítico pode ser iniciado pela radiação solar (THIRUVENKATACHARI, VIGNESWARAN e MOON, 2008). Todas estas características o tornam o fotocatalisador ideal para os processos fotocatalíticos.

A fotocatalise com TiO₂ vem sendo aplicada com sucesso em escala laboratorial para o tratamento de água e efluentes. Muitos avanços vêm sendo alcançados com relação ao desenvolvimento de fotorreatores mais eficientes e à otimização de parâmetros importantes como pH, temperatura, quantidade de TiO₂ e intensidade de luz sobre a cinética de fotorreação de vários compostos (NAKATA e FUJISHIMA, 2012). Entretanto, existem vários problemas a serem resolvidos para que esta tecnologia seja

implementada em larga escala. A aplicação industrial é ainda limitada, devido entre outros fatores, à dificuldade em quantificar e prever a eficiência fotônica em diferentes etapas da cadeia fotocatalítica, o que dificulta o *scale up* e a modelagem de reatores.

A geometria de fotoreatores depende principalmente da aplicação e da fonte de irradiação disponível. Além disso, outros fatores precisam ser considerados durante o projeto: tipo e tamanho das partículas do fotocatalisador, distribuição do catalisador (fixo ou suspenso), tipo, concentração e distribuição dos poluentes, transferência de massa, escoamento (laminar ou turbulento), controle de temperatura, mecanismo e cinética de reação.

Embora os princípios fundamentais dos processos fotocatalíticos sejam relativamente bem compreendidos, o projeto e a modelagem de reatores fotocatalíticos ainda requerem atenção e muito estudo. É essencial no caso de reatores em escala o processamento de grandes volumes de água/efluente com altos níveis de irradiação.

Este capítulo apresenta uma visão geral da fotocatalise heterogênea, dos recentes avanços na concepção e aplicação de reatores fotocatalíticos em escala laboratorial e piloto, bem como prospecções futuras com relação ao tema.

2. REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

Em uma reação fotocatalítica, os fótons absorvidos excitam os elétrons das partículas do fotocatalisador, gerando pares elétron-lacuna (e^-/h^+). Todo semiconductor apresenta bandas de valência e bandas de condução, e a região entre as duas bandas é chamada de *bandgap*. Ao ser ativado, o elétron do semiconductor, é promovido da banda de valência para a banda de condução com a geração concomitante de uma lacuna (h^+). Forma-se aí um par elétron-lacuna, e este par se não se recombinar, promove uma série de reações redox, pois apresenta potenciais oxidantes bastante elevados capazes de gerar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) quando em contato com as moléculas de água encontradas na superfície do semiconductor (Figura 1).

Assim sendo, os fótons desempenham um papel vital nas reações fotocatalíticas, já que na sua ausência não ocorre nenhuma reação e a taxa de fotorreação depende da quantidade de fótons absorvidos pelo semiconductor. Por isso a construção de um reator que otimize a incidência de fótons torna-se um passo importante no estudo da fotocatalise.

A ativação discutida anteriormente ocorre com a absorção de fótons de energia maior ou igual à energia do *bandgap* do semiconductor. Esta energia varia conforme o semiconductor utilizado como fotocatalisador e, no caso do TiO_2 esta energia é de 3,2 eV (anatase) (CHONG et al., 2010). A reação, indicada pela Equação 1 ilustra a sua ativação:

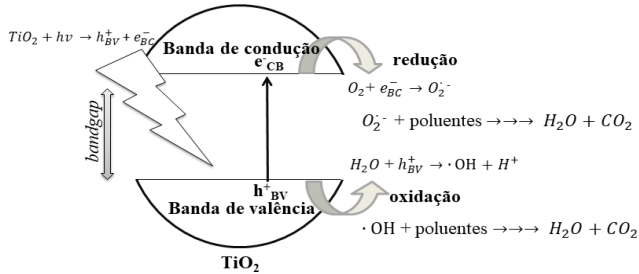


Figura 1- Esquema da reação fotocatalítica com TiO_2

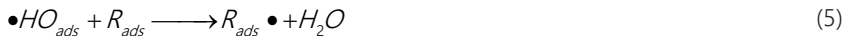
Fonte: Adaptado de MALATO et al. (2009)



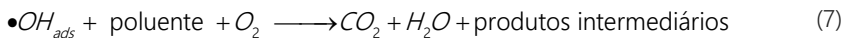
Estas lacunas geradas na banda de valência (h_{BV}^+) reagem com moléculas de água (H_2O) ou grupos hidroxilas (OH^-) adsorvidos sobre a superfície do dióxido de titânio para produzirem radicais hidroxilas (Equações 2 e 3) (GUPTA et al., 2011).



O poluente orgânico (R_{ads}) reage com o radical hidroxila ($\bullet\text{HO}_{ads}$) formado (Equação 5) ou pode reagir diretamente com as lacunas (Equação 6) (ŠÍMA E HASAL, 2013).



Em geral o processo gera sucessivos radicais que são oxidantes e capazes de quebrar as moléculas de poluentes refratários, pesticidas, herbicidas, corantes. É possível escrever a reação de fotocatalise como a demonstrada na Equação 7.



Muitas das reações fotocatalíticas em fase líquida seguem por via oxidativa, o que significa que a oxidação dos poluentes ocorre diretamente pelo ataque das lacunas geradas através da excitação eletrônica, ou pela formação dos radicais $\bullet\text{OH}$. Esses tipos de reações requerem oxigênio para a propagação da sequência de reações fotocatalíticas. O papel do oxigênio é remover os elétrons excitados a fim de retardar ou inibir a recombinação dos pares elétron-lacuna e a perda da energia anteriormente absorvida.

Em síntese, as reações fotocatalíticas ocorrem em cinco etapas independentes: transferência de massa dos contaminantes orgânicos da fase líquida para a superfície do TiO_2 ; adsorção dos contaminantes na superfície fotoativada do TiO_2 ; reação fotocatalítica do contaminante adsorvido na superfície do TiO_2 ; dessorção do(s) intermediário(s) da superfície do TiO_2 ; e transferência de massa do(s) intermediário(s) da região de interface para o seio do fluido (FOGLER, 1998). O foco das pesquisas científicas na área fotocatalítica é potencializar o desempenho dos passos acima, incluindo a síntese de novos catalisadores, otimização do projeto do reator fotocatalítico e dos parâmetros operacionais (Qi et al., 2011).

Existem vários fatores sistêmicos que podem afetar a taxa de oxidação fotocatalítica incluindo: a carga (quantidade) de TiO_2 , pH, temperatura, oxigênio dissolvido, tipo e concentração de contaminantes, comprimento de onda e intensidade da irradiação. Estudos cinéticos são frequentemente realizados para obter os parâmetros operacionais acima. No entanto, Emeline et al. (2005) argumentaram que os dados cinéticos por si só não estabelecem o mecanismo real da reação fotocatalítica, que este deve ser apoiado por outras evidências fora do campo da cinética. Estas evidências incluem a compreensão das distribuições hidrodinâmicas e da intensidade e distribuição de radiação nos fotorreatores. Este requisito torna-se essencial para projetar reatores em maior escala e sua consequente otimização.

A fluidodinâmica computacional (CFD - *computational fluid dynamics*) tem sido muito explorada em diversas configurações de reatores para o entendimento da fluidodinâmica do processo fotocatalítico (BOYJOO et al., 2013; LEBLEBICI et al., 2015). Qi et al. (2011) combinaram a distribuição e intensidade de radiação com os modelos cinéticos para elucidar os mecanismos que governam a degradação e concluíram que estes fatores influenciam fortemente na eficiência do processo. Além disso, esta modelagem pode ser usada para otimizar o projeto acelerando o processo de degradação, e facilitar as estratégias de aumento de escala.

2.1. FONTE DE IRRADIAÇÃO

Um dos parâmetros mais desafiadores no projeto de fotorreatores é a iluminação apropriada do catalisador. Sendo assim, os aspectos importantes na consideração do

projeto de reatores fotocatalíticos são o comprimento de onda, a intensidade, bem como o tipo da fonte de irradiação (CHONG et al., 2010).

A seleção da fonte de irradiação adequada pode minimizar a atenuação da luz na solução aquosa a ser tratada e assim aumentar a eficiência do reator. Dessa forma, a correta seleção da fonte de luz tem o potencial de contribuir com a eficiência fotoeletroquímica e reduzir os custos operacionais do processo fotocatalítico (GARCIA-SEGURA et al., 2018).

O TiO_2 absorve a radiação abaixo da faixa do visível no espectro de luz. Assim, a sua fotoativação requer a emissão de radiação em comprimento de onda inferior ou igual a 388 nm, com um máximo de absorção em aproximadamente 340 nm. A grande maioria dos estudos citados na literatura tem sido realizada entre os comprimentos de onda 320 a 380 nm. A luz que dá origem à radiação necessária pode ser produzida por lâmpadas artificiais ou por irradiação solar (MALATO et al., 2016; NAIR, BHARADWAJ e SAMDARSHI, 2016; CHEKIR et al., 2017). Entre as principais fontes de irradiação artificiais estão as lâmpadas fluorescentes, as lâmpadas incandescentes e os diodos emissores de luz (LEDs).

Em um reator fotocatalítico, a radiação UV-A (320 a 380 nm) é fornecida por lâmpadas fluorescentes de mercúrio de baixa pressão que emitem baixa intensidade de radiação UV-A. Lâmpadas de mercúrio de média pressão também são muito utilizadas, pois emitem luz UV de alta intensidade em espectros curtos, médios e longos. No entanto, radiação de curto (UV-C; 200 a 280 nm) e médio (UV-B; 280 a 320 nm) comprimento de onda emitida pelo mercúrio é geralmente cortado pelo material do fotorreator, a menos que o mesmo seja feito de quartzo.

O uso de radiação artificial é bastante estudado, porém ainda não tem sido implantada em escala industrial devido principalmente ao elevado consumo de energia (MARTÍN-SÓMER et al., 2017). Nos últimos anos, o desenvolvimento da tecnologia de LED abriu possibilidades para a utilização desta fonte de radiação em processos fotocatalíticos (CAI e HU 2017, CASADO et al., 2017, JAMALI et al., 2013, KHADEMALRASOOL et al., 2016, MATAFONOVA e BATOEV, 2018, JO e TAYADE, 2014, LEBLEBICI et al., 2015, LEBLEBICI; STEFANIDIS e VAN GERVEN, 2015). LED (*light emitting diode*) são pequenos em tamanho, não contêm mercúrio, têm uma vida útil mais longa que as fontes de luz convencionais, e podem operar em corrente contínua. Essas propriedades dos LEDs oferecem uma nova alternativa às tradicionais fontes ultravioleta e abrem novas possibilidades de degradação fotocatalítica com consumo reduzido de energia. Além disso, proporciona flexibilidade no projeto de diferentes tipos de reatores fotocatalíticos, quanto à forma e distribuição de luz (JO e TAYADE, 2014; SONG et al., 2016).

A remoção fotocatalítica de poluentes sob irradiação de LEDs foi realizada principalmente usando LED ultravioleta (UV-LED). No entanto, alguns LEDs que emitem comprimento de onda na região do visível também são aplicados à degradação de vários

compostos orgânicos em água e compostos orgânicos voláteis no ar. Nos últimos anos esta fonte de irradiação é alvo de muitas publicações em pesquisas científicas, no entanto o seu alto preço ainda inviabiliza a sua utilização em larga escala (MATAFONOVA e BATOEV, 2018).

Uma alternativa para a substituição da irradiação artificial é o uso da radiação solar. Entretanto, estima-se que apenas 4% da irradiação solar incidente (< 388 nm) é útil para superar o *bandgap* do TiO_2 (3.2 eV) e assim iniciar a reação fotocatalítica (ZHANG, 2013) (Figura 2). Isso limita significativamente sua aplicação prática. Além disso, em períodos noturnos e de inverno, a fotocatalise perde muito de sua eficácia devido à significativa diminuição da intensidade da radiação UV emitida pelo sol. A combinação de duas fontes de radiação se torna uma possibilidade. CHEKIR et al. (2017) estudaram um sistema fotocatalítico híbrido, acoplando o reator solar e o reator de lâmpadas UV. O estudo foi desenvolvido em uma planta piloto instalada na Unidade de Desenvolvimento de Equipamentos Solares (UDES) no Norte de Algeria, África. Em termos de eficiência, 99% de remoção do corante tartrazina foi alcançado em 200 minutos de operação.

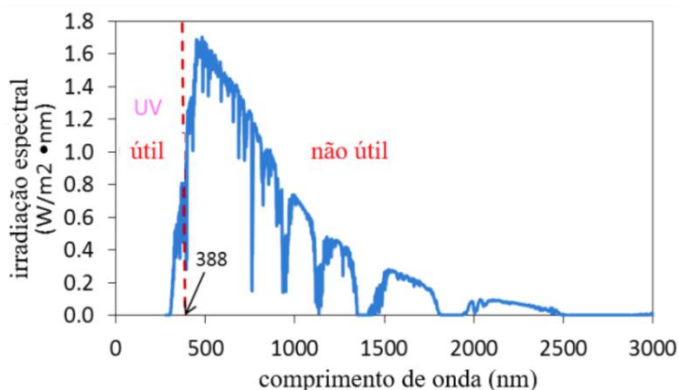


Figura 2 - Faixa espectral útil e não útil para a fotocatalise solar
Fonte: Adaptado de ZHANG (2013)

3. REATORES FOTOCATALÍTICOS

O campo científico que aborda reatores fotocatalíticos é bastante rico e cresce exponencialmente com a publicação de mais de 11.000 artigos, revisões e trabalhos de referência e mais de 1.400 patentes nos últimos 30 anos. No entanto, reatores fotocatalíticos ainda não são implementados em processos industriais. A maioria destas publicações aborda o tratamento de águas residuais. A Figura 3 apresenta trabalhos

publicados e patentes depositadas com as palavras *photocatalytic reactors* entre 1987 e 2017.

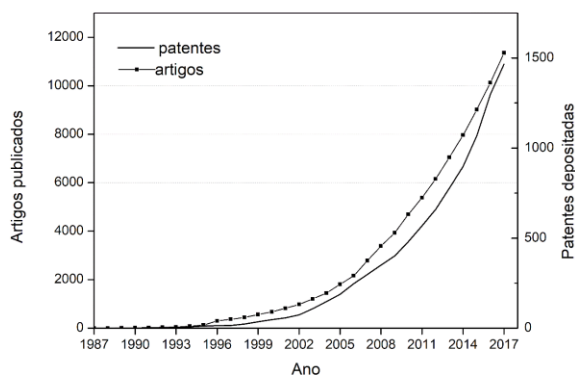


Figura 3- Evolução cumulativa de trabalhos¹ publicados e patentes depositadas por ano com palavras-chave "reator fotocatalítico".

O projeto da geometria do reator e a seleção de um reator fotocatalítico dependem das condições experimentais e da sua aplicação específica. Além disso, o projeto de um reator que opere em larga escala deve levar em conta a sua capacidade, a robustez, a confiabilidade, a facilidade de uso e principalmente os custos envolvidos. A Figura 4 ilustra os principais tipos de reatores usados para tratamento de ar e águas residuárias, separação de água e foto-conversão de CO₂, glicerol e biomassa. Na fase líquida, as partículas fotocatalíticas são geralmente suspensas em uma fase fluida, embora outras configurações de reatores também tenham sido propostas, tais como leitos empacotados e fluidizados com o fotocatalisador imobilizado. Para a fotocatalise em fase gasosa, os fotorreatores mais comuns são os tipos tubular, anular e de placa plana.

Em relação ao uso do fotocatalisador, as configurações mais utilizadas são na forma de lama (*slurry*) ou leito fluidizado, parede revestida e reatores monolíticos em favo de mel. No caso de sistemas de fotorreatores solares, existem duas possibilidades: uso da luz solar concentrada ou não concentrada. Os reatores mais populares são:

1. Reatores parabólicos de passagem (PTRs).
2. Reatores coletores parabólicos compostos (CPCRs).
3. Reatores labirinto não concentrados (DSSR).

¹ O número de artigos é do Google Scholar e o número de patentes são da pesquisa de patentes do Google (Patents).

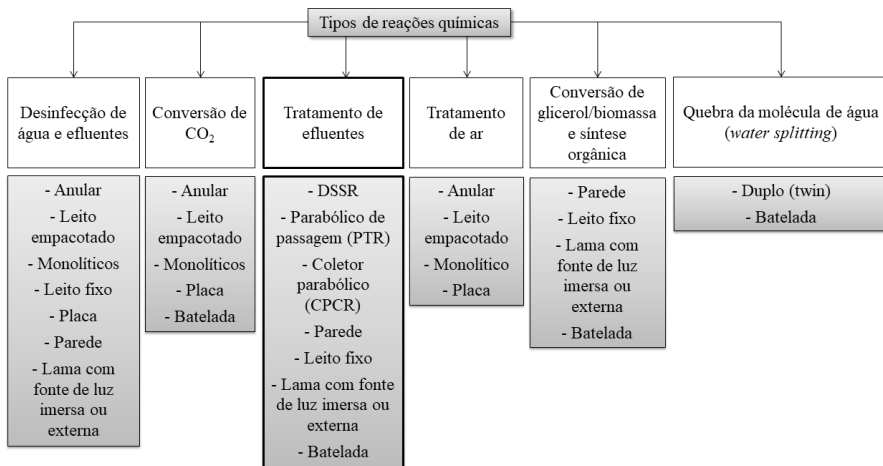


Figura 4. Principais tipos de reatores fotocatalíticos de acordo com sua aplicação

Fonte: Adaptado de COLMANARES e XU (2016)

Para o projeto de reatores fotocatalíticos em fase aquosa, muitas configurações são possíveis e podem ser divididos em três grupos principais de acordo com as seguintes características:

- O uso do fotocatalisador: em suspensão (*slurry*) ou imobilizado em superfícies inertes;
- O tipo de irradiação: fotorreatores podem ser irradiados usando luz UV artificial, lâmpadas policromáticas e LED UV ou radiação solar,
- A posição da fonte de irradiação: fonte de luz imersa, fonte de luz externa, fontes de luz distribuídas, como refletores ou fibras ópticas.

Muitos dos desafios para o projeto de reatores fotocatalíticos são herdados de reatores catalíticos convencionais, como a necessidade de oferecer uma alta área superficial específica e altas taxas de transferência de massa. Assim sendo, várias configurações de reatores que são aplicadas a catálise convencional também são investigadas para aplicações fotocatalíticas. Projetos convencionais, no entanto, estão sendo revisados usando princípios de intensificação de processos e adaptada à fotocatalise. Esses estudos de intensificação concentram-se nos seguintes critérios:

- Superar as limitações de transferência de massa, promovendo a rápida adsorção-dessorção, aumentando a superfície do catalisador;
- Otimizar as limitações de transferência de fótons com a busca pela iluminação ideal e a geometria do reator que maximize a irradiância;

- Integração industrial: aumento de escala, separação de catalisadores, modificando os sistemas já existentes.

Esta revisão trata da classificação geral e descrição dos fotorretores utilizados para reações realizadas na fase líquida. A seguir, diferentes tipos de fotorretores são descritos em relação às suas aplicações.

Mozia (2010) classifica os reatores fotocatalíticos quanto à:

- Forma em que o fotocatalisador é utilizado – em suspensão (*slurry*) ou imobilizado.
- À geometria: anular, filme, cascata, leito fluidizado, multi-lâmpadas, entre outros.

3.1. CLASSIFICAÇÃO QUANTO A FORMA DE UTILIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

Os reatores fotocatalíticos podem operar com catalisador suspenso na solução ou imobilizado em vários suportes. Os reatores com catalisador suspenso proporcionam maior contato entre o catalisador e as impurezas dissolvidas quando comparado aos reatores com fotocatalisador imobilizado. Esta característica proporciona maior eficiência fotocatalítica devido a maior área disponível para a reação ocorrer. Porém, a separação de partículas em escala nanométrica é um processo mais robusto e custoso e se torna uma desvantagem na comercialização deste tipo de sistema. Neste caso, o processo de separação é crucial para evitar a perda das partículas de catalisador e a conseqüente contaminação do efluente ou água já tratados. Vantagens e desvantagens dos sistemas em suspensão e sistemas imobilizados são apresentadas no Quadro 1.

3.1.1. REATOR COM CATALISADOR EM SUSPENSÃO

No *slurry reactor* ou reator lama o catalisador permanece suspenso na fase líquida com a ajuda de agitação mecânica ou com a injeção de ar para promover a homogeneização das partículas (McCULLAGH et al., 2011). Este tipo de reator é o mais estudado e projetado em escala piloto, pois proporciona maior contato do poluente com o catalisador (CHONG et al., 2010).

Segundo Pareek et al. (2008) os fatores mais importantes na configuração de um reator fotocatalítico são a área superficial total de catalisador irradiada por unidade de volume e a distribuição de radiação dentro do reator. Os reatores tipo lama (*slurry*) trabalham com a maior área total superficial de fotocatalisador, enquanto que os reatores

de leito fixo (imobilizados) são frequentemente associados à limitada transferência de massa.

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens encontradas no uso de sistemas fotocatalíticos com catalisador em suspensão e imobilizado

	Sistema em suspensão (<i>slurry reactor</i>)	Sistema Imobilizado
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Maior área superficial por unidade de volume. • Construção simplificada. • Menor custo requerido para projeto e execução em larga escala. • Transferência de calor. • Menor quantidade de catalisador do que em sistema de leito fixo. • Homogeneidade da suspensão de catalisador. • Menor perda de carga. • Remoção e adição de catalisador na linha industrial. • Limitada transferência de massa. 	<ul style="list-style-type: none"> • Operação contínua. • Não requer sistema de separação robusto para recuperação do catalisador. • Remoção de poluentes orgânicos melhorada quando do uso de materiais adsorvivos.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Separação entre efluente/água tratados e o catalisador. • Atrito entre partículas de catalisador. • Menor eficiência gerada pela absorção e dispersão (scattering) de luz no meio reacional. 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor razão área /volume de catalisador. • Transferência de massa limitada. • Perda de carga significativa. • Requer regeneração do catalisador.

Fonte: Adaptado de COLEMARES e XU (2016)

Para superar a dificuldade de pós-tratamento nos reatores lama, surgem os fotorreatores híbridos como o reator de membrana fotocatalítica (ZHANG et al., 2016; MOLINARI et al., 2017). Estes reatores combinam a eficiência do reator lama com módulos de membranas para assegurar a separação eficaz das partículas de fotocatalisador que estavam suspensas no efluente. Zhang e demais autores (2016) afirmam que esta tecnologia tem potencial para tornar um processo com desperdício ‘zero’ de água/efluentes em uma planta industrial. No entanto, a principal barreira técnica à sua comercialização é a incrustação das membranas que geralmente aumentam os custos operacionais e diminui a eficiência do tratamento. Para Chong e colaboradores (2010) a aplicação deste sistema híbrido evita a utilização da separação por coagulação, floculação ou sedimentação, além de obter economia de espaço/área industrial e principalmente evitar o consumo de energia excessivo.

Uma variação do sistema de membranas é a utilização de uma barreira catalítica atuante como membrana. Dessa forma, o catalisador permanece fixo na própria membrana (Figura 5).

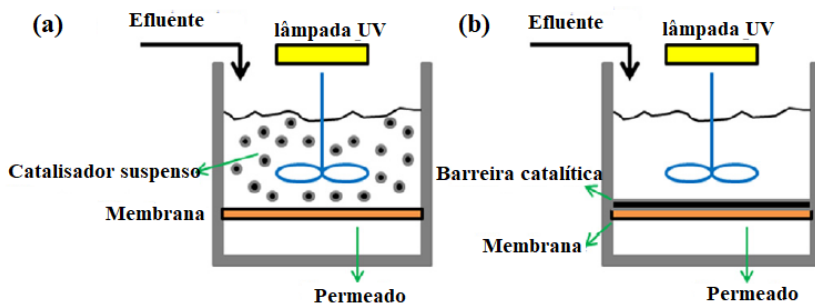


Figura 5 – Reatores lama (a) com catalisador suspenso e membrana (b) com catalisador imobilizado sobre membrana.

O reator anular é o reator de lama mais popular, que é essencialmente um reator tubular com uma única lâmpada ou com um arranjo de lâmpadas localizado em um único eixo (LEBLEBICI, STEFANIDIS e VAN GERVEN, 2015). Um dos inconvenientes desta configuração de reator é a ausência de agitação. Modelos mais elaborados tais como reatores multi-lâmpadas (*multi lamp reactor*) (THRERUJIRAPONG, KHANITCHAIDECHA e NAKARUK, 2017), reator anular rotacionado (*rotating annular reactor*) e reator em disco (*spinning disc reactor*) introduzem formas de agitação e melhoria na iluminação do meio reacional deste tipo de configuração. Estes modelos eliminam os gradientes de concentração e permite iluminação uniforme para todas as partículas de catalisador (LEBLEBICI, STEFANIDIS e VAN GERVEN, 2015).

Threrujirapong, Khanitchaidecha e Nakaruk (2017) investigaram a eficiência do processo fotocatalítico em um efluente industrial contendo alta carga orgânica não biodegradável. Inicialmente os pesquisadores otimizaram as condições do processo (pH e quantidade de TiO_2) em um reator de bancada. Posteriormente construíram um reator de maior escala (Figura 6) a fim de verificar as condições para operação em longo prazo. O reator de escala industrial, construído em polietileno (tanque 2 m de altura por 1,65 m de diâmetro), contou com 20 lâmpadas (UV-C: 210 nm, 58 W) e um sistema de aeração. Durante o período de um mês, operando continuamente em regime de batelada, este reator descarregava 2 m³ de água tratada a cada dois dias. Os resultados foram muito promissores com uma remoção de COD (Carbono Orgânico Dissolvido) de 90 a 92%, sendo este percentual atingido logo no primeiro dia de operação. Parâmetros de qualidade da água tratada como nitrogênio total, sólidos dissolvidos totais e óleos e

gorduras se adequaram aos parâmetros vigentes na legislação do país do estudo (Tailândia). Os autores afirmam que o sistema é simples de operar e fácil de manter na planta industrial, e que o reator fotocatalítico utilizado proporcionou um tratamento eficiente para o efluente em estudo graças à boa circulação e altos níveis de oxigênio no meio reacional.

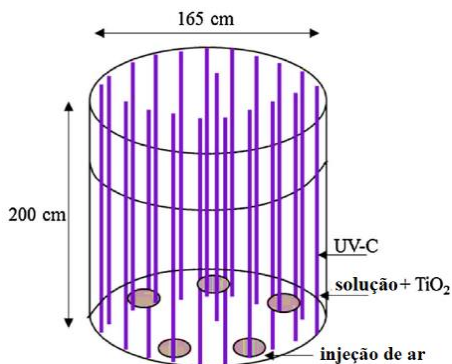


Figura 6. Reator fotocatalítico em escala industrial utilizado para tratar efluente com alta carga orgânica na Tailândia.

Fonte: Adaptado de THRERUJIRAPAPONG, KHANITCHAIDECHA e NAKARUK (2017).

Quanto aos reatores solares, existem algumas considerações para o seu projeto. O efluente precisa ser exposto à radiação ultravioleta, logo o coletor deve ser construído com material transparente à radiação UV. Além disso, a sua construção deve ser econômica e eficiente com baixa perda de carga (MALATO et al., 2009).

Os reatores solares fotocatalíticos podem ser divididos em concentradores e não concentradores dependendo da irradiação recebida. No projeto de um reator solar concentrado, a radiação solar é coletada por uma superfície refletora e, por isso, para a mesma área de coleta de luz, o volume do reator é menor do que no caso do sistema não concentrado (COLMENARES e XU, 2016). O tipo mais promissor de reator solar de concentração é o coletor parabólico (PTC), que demonstra ser mais eficiente para o tratamento de águas residuais. Os PTCs consistem em plataformas que possuem um ou dois motores controlados por um sistema de rastreamento solar que mantém o plano de abertura do coletor perpendicular à radiação solar recebida (Figura 7a).

Dentre os coletores não concentrados está o de plano inclinado ou coletor não concentrado (NCC). Esta configuração normalmente opera com catalisador imobilizado, por isso será abordado mais adiante.

O fotorreator solar do tipo coletor parabólico composto (CPC) combina características dos coletores parabólicos (PTC) e dos coletores não concentrados (NCC). São coletores estacionários e com uma superfície parabólica refletiva e torno de um tubo cilíndrico. A principal vantagem de um CPC é que a geometria reflete luz indiretamente ao tubo receptor e, portanto, pode capturar ambas as radiações solares, difusa e direta. A quantidade total de radiação absorvida em um coletor composto é muito maior que em um coletor parabólico, assim estes reatores ocupam menos espaço físico e podem ser utilizados em dias nublados em que não há incidência solar direta (SPASIANO et al., 2015).

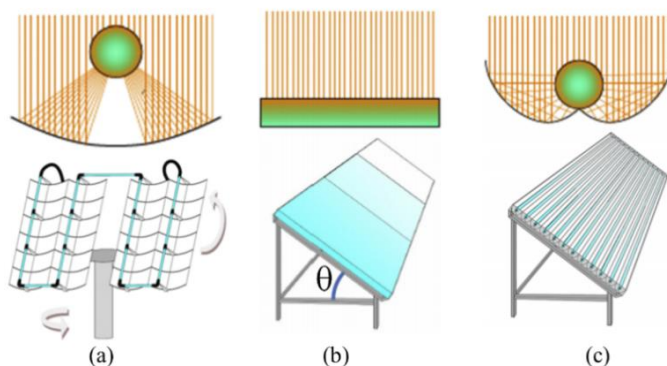


Figura 7 – Representação esquemática dos reatores solares (a) PTC (coletor parabólico), (b) NCC (coletor não concentrado) e (c) CPC (coletor parabólico composto)
 Fonte: Adaptado de SPASIANO et al., (2015)

O reator solar tipo DSSR (*double skin sheet reactor*) ou também conhecido como labirinto, consiste em uma caixa plana e transparente confeccionada em polimetilmetacrilato (Plexiglas®) (Figura 8). A suspensão contendo o poluente e o fotocatalisador é bombeada através de um canal sinuoso dentro do reator. Uma vez concluído o processo de degradação, o fotocatalisador suspenso deve ser removido do líquido. Este tipo de reator é capaz de utilizar tanto a radiação solar direta quanto a radiação difusa.

3.1.1. REATOR COM FOTOCATALISADOR IMOBILIZADO

Reatores fotocatalíticos com catalisador imobilizado são aqueles em que o TiO_2 é fixado em um material suporte por meio de forças físicas superficiais ou por ligações químicas. A operação destes reatores é contínua uma vez que não é necessária a recuperação do catalisador. Dentre os suportes estudados para a imobilização do TiO_2

podem ser: polímeros, esferas de vidro, alumina, carvão ativado, zeólitas, sílica, metais e cerâmica (SRIKANTH et al., 2017).

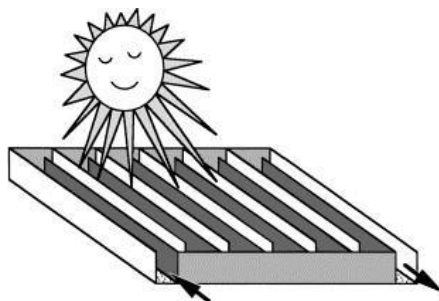


Figura 8- Representação esquemática de um reator DSSR ou labirinto.

Bessergenev et al. (2017) projetaram um reator tubular de quartzo (com 80 cm de comprimento) com TiO_2 depositado (fixado) na superfície interna. A fonte de radiação ultravioleta foi posicionada no centro do reator de modo a garantir incidência de luz diretamente na superfície do TiO_2 e assim garantir o seu máximo aproveitamento. O efluente tratado continha fármacos e pesticidas e os autores afirmam que o borbulhamento de ar permitiu uma alta eficiência da reação fotocatalítica uma vez que proporcionou melhor contato do contaminante com a parede de catalisador com o fornecimento simultâneo de oxigênio. Os mesmos autores afirmam que devido à alta área superficial por unidade de volume de líquido tratado (255 m^{-1}), o protótipo criado permite conectar reatores de forma sucessiva ou paralela, aumentando o nível de purificação ou a produtividade de desinfecção. Concluem ainda que a configuração do reator é flexível e eficaz para aplicações em escala industrial para este tipo de efluente (água após uso agrícola e farmacológico).

Díez et al. (2018) usaram pela primeira vez um misturador estático Kenics® como suporte catalítico para fotocatalise em reatores tubulares (Figura 9). Os misturadores estáticos de aço inoxidável Kenics® revestidos com fotocatalisador TiO_2 ou Fe_2O_3 foram montados em um tubo de borossilicato acoplado a um coletor parabólico composto (CPC) e aplicado na degradação do antibiótico oxitetraciclina (OTC) em solução aquosa. O uso do misturador estático Kenics® forneceu mistura intensa mesmo sob fluxo laminar e, além disso, o uso da luz solar e de um CPC garantiu que toda a área de superfície do fotocatalisador recebesse iluminação do lado frontal.

Os reatores de leito fluidizado são muito estudados para sistemas imobilizados. Na maioria das aplicações este reator constitui um sistema de três fases, em que o ar é fornecido para aumentar a taxa de degradação fotocatalítica (BELLO, RAMAN E PURUSHOTHAMAN, 2017).

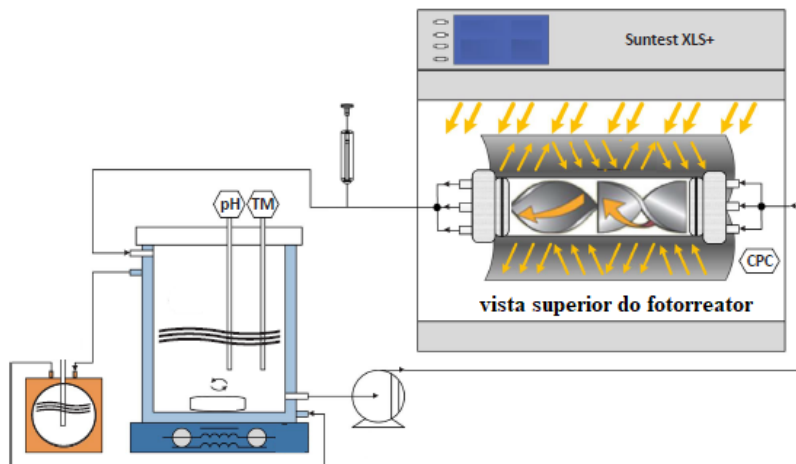


Figura 9 – Misturador fotocatalítico Kenics® utilizado em reator tubular
 Fonte: Adaptado de DÍEZ et al., (2018)

Fotorreatores solares que normalmente operam com catalisador imobilizado são do tipo não concentrados (NCC) ou coletores de placa inclinada (Figura 7b). Este tipo de reator constitui de uma superfície plana inclinada sobre a qual o efluente líquido escoar na forma de um filme fino. O fotocatalisador é normalmente suportado/imobilizado na superfície da placa inclinada. Como a radiação não é concentrada, a sua geometria o torna capaz de capturar a radiação solar difusa. Uma das limitações deste tipo de reator é o tratamento de poluentes voláteis e a perda de água por evaporação. Devido à simplicidade e consequente menor custo de capital (sem partes móveis) os NCCs tem sido efetivos em operações em pequena escala, particularmente em regiões menos desenvolvidas onde plantas de tratamento de efluentes são inviáveis (SPASIANO et al., 2015).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As potenciais aplicações para a fotocatalise heterogênea com TiO_2 são amplas e diversas: desde o tratamento de efluentes de petróleo até água potável. No entanto, a realidade dos projetos destes reatores ainda se encontra em fase de pesquisa e desenvolvimento, em que pouquíssimos reatores em escala laboratorial são viáveis em termos de escala industrial. Em um ambiente industrial, o volume e a taxa de efluentes a serem tratados podem variar em centenas de metros cúbicos, ou seja, milhares de litros por dia. Normalmente os reatores de bancada ou escala piloto tem capacidade bem

inferior e utilizam uma ou poucas fontes de irradiação. Logo, a transformação de um reator de capacidade de 1L em uma unidade com capacidade de 1 m³ não é um passo tão simples. Variáveis como material, capacidade, carga de catalisador, turbidez, escoamento e penetração de luz UV tornam-se um desafio complexo e custoso a serem otimizadas. Os fotorreatores solares têm a vantagem de não requerer fonte de luz artificial, porém exigem espaços amplos e dependem da disponibilidade solar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, H.; KAMARUDIN, S. K.; MINGGU, L. J.; KASSIM, M. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 599–610, 2015.
- BELLO, M. M.; ABDUL RAMAN, A. A.; PURUSHOTHAMAN, M. Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment – A review of the major design and operational parameters. *Journal of Cleaner Production*, v. 141, p. 1492–1514, 2017.
- BESSERGENEV, V. G.; MATEUS, M. C.; MORGADO, I. M.; HANTUSCH, M.; BURKEL, E. Photocatalytic reactor, CVD technology of its preparation and water purification from pharmaceutical drugs and agricultural pesticides. *Chemical Engineering Journal*, v. 312, p. 306–316, 2017.
- BOYJOO, Y.; ANG, M.; PAREEK, V. Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, v. 101, p. 764–784, 2013.
- BOYJOO, Y.; SUN, H.; LIU, J.; PAREEK, V. K.; WANG, S. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal*, v. 310, p. 537–559, 2017.
- CAI, Q.; HU, J. Decomposition of sulfamethoxazole and trimethoprim by continuous UVA/LED/TiO₂ photocatalysis: Decomposition pathways, residual antibacterial activity and toxicity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 527–536, 2017.
- CASADO, C.; TIMMERS, R.; SERGEJEVS, A. Design and validation of a LED-based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements. *Chemical Engineering Journal*, v. 327, p. 1043–1055, 2017.
- CHEKIR, N.; TASSALIT, D.; BENHABILES, O. A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 13, p. 8948–8954, 2017.
- CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.
- COLMANARES, J.C.; XU, Y. J. *Heterogeneous photocatalysis: From fundamentals to green applications, green chemistry and sustainable technology*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 2016.
- DÍEZ, A. M., MOREIRA, F. C., MARINHO, B. A., ESPÍNDOLA, J. C. A., PAULISTA, L. O., SANROMÁN, M. A., PAZOS, M., BOAVENTURA, R. A.R., VILAR, V. J. P. (2018). A step forward in heterogeneous photocatalysis: Process intensification by using a static mixer as catalyst support. *Chemical Engineering Journal*, 343, 597–606, 2018.

EMLINE, A.V.; RUABCHUK, V.K.; SERPONE, N. Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. Some enlightened reflections, *Journal of Physical Chemistry B*, n. 109, p. 18515–18521, 2005.

FOGLER, H.S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., Prentice Hall, PTR, New Jersey, 1998.

GARCIA-SEGURA, S.; TUGAOEN, H. O. N.; HRISTOVSKI, K.; WESTERHOFF, P. Photon flux influence on photoelectrochemical water treatment. *Electrochemistry Communications*, v. 87, p. 63–65, 2018.

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*, v. 31, n. 5, p. 1062–1067, 2011.

JAMALI, A.; VANRAES, R.; HANSELAER, P.; VAN GERVEN, T. A batch LED reactor for the photocatalytic degradation of phenol. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 71, p. 43–50, 2013.

JO, W. K.; TAYADE, R. J. New generation energy-efficient light source for photocatalysis: LEDs for environmental applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 6, p. 2073–2084, 2014.

KHADEMALRASOOL, M.; FARBOD, M.; DAVOUD, M. Journal of Science: Advanced Materials and Devices The improvement of photocatalytic processes: Design of a photoreactor using high-power LEDs. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 1, n. 3, p. 382–387, 2016.

KING, S. M.; LEAF, P. A.; OLSON, A. C.; RAY, P. Z.; TARR, M. A. Photolytic and photocatalytic degradation of surface oil from the Deepwater Horizon spill. *Chemosphere*, v. 95, p. 415–422, 2014.

LEBLEBICI, M. E.; RONGÉ, J.; MARTENS, J. A.; STEFANIDIS, G. D.; VAN GERVEN, T. Computational modelling of a photocatalytic UV-LED reactor with internal mass and photon transfer consideration. *Chemical Engineering Journal*, v. 264, p. 962–970, 2015.

LEBLEBICI, M. E.; STEFANIDIS, G. D.; VAN GERVEN, T. Comparison of photocatalytic space-time yields of 12 reactor designs for wastewater treatment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 97, p. 106–111, 2015.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; et al., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almería. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 42, p. 15–23, 2016.

MARTÍN-SÓMER, M.; PABLOS, C.; VAN GRIEKEN, R.; MARUGÁN, J. Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 215, p. 1–7, 2017.

MATAFONOVA, G.; BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. *Water Research*, v. 132, p. 177–189, 2018.

- MCCULLAGH, C.; SKILLEN, N.; ADAMS, M.; ROBERTSON, P. K. J. Photocatalytic reactors for environmental remediation: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 86, n. 8, p. 1002–1017, 2011.
- MICHELIN, C.; HOFFMANN, N. Photocatalysis applied to organic synthesis – A green chemistry approach. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 10, p. 40–45, 2018.
- MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. *Catalysis Today*, v. 281, p. 144–164, 2017.
- MOZIA, S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Separation and Purification Technology*, v. 73, p. 71–91, 2010.
- NAIR, R. G.; BHARADWAJ, P. J.; SAMDARSHI, S. K. Design improvement and performance evaluation of solar photocatalytic reactor for industrial effluent treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 134, p. 301–307, 2016.
- NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.
- NI, W.; LI, M.; CUI, J.; et al., 808 nm light triggered black TiO₂ nanoparticles for killing of bladder cancer cells. *Materials Science and Engineering C*, v. 81, p. 252–260, 2017.
- OCHIAI, T.; FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012.
- PUGA, A. V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 315, p. 1–66, 2016.
- QI, N.; ZHANG, H.; JIN, B.; ZHANG, K. CFD modelling of hydrodynamics and degradation kinetics in an annular slurry photocatalytic reactor for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 1, p. 84–95, 2011.
- ŠÍMA, J.; HASAL, P. Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in aTiO₂/ UV System. *Journal of Chemical Engineering Transactions*, v. 32, n. 1999, p. 79–84, 2013.
- SONG, K.; MOHSENI, M.; TAGHIPOUR, F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review. *Water Research*, v. 94, p. 341–349, 2016.
- SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; MALATO, S.; FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P.; DI SOMMA, I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 170–171, 2015.
- SRIKANTH, B.; GOUTHAM, R.; NARAYAN, R. B.; et al., Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 200, p. 60–78, 2017.
- TAGHIPOUR, F. *Special Features of UV-LEDs for UV Reactor Design*. Iuva, p. 6–8.

TAHIR, M.; AMIN, N. S. Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels. *Energy Conversion and Management*, v. 76, p. 194–214, 2013.

THIRUVENKATACHARI, R.; VIGNESWARAN, S.; MOON, I. S. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 25, n. 1, p. 64–72, 2008.

THRERUJIRAPAPONG, T.; KHANITCHAIDECHA, W.; NAKARUK, A. Treatment of high organic carbon industrial wastewater using photocatalysis process. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 8, p. 163–168, 2017.

ZHANG, W.; DING, L.; LUO, J.; JAFFRIN, M. Y.; TANG, B. Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 446–458, 2016.

ZHANG, Y. *Modeling and Design of Photocatalytic reactors for Air Purification*. Graduate Theses and Dissertations. University of South Florida, United States, 2013. Available on: <http://scholarcommons.usf.edu/etd/4621>.

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE TRATAMENTOS COM RADIAÇÃO
UV E UV/H₂O₂ NA DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES
ORGÂNICOS

TELMA SOARES
DANIELA NEUFFER
KAREN JULIANA DO AMARAL



AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE TRATAMENTOS COM RADIAÇÃO UV E UV/H₂O₂ NA DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS

A contaminação dos ambientes aquáticos por micropoluentes alertou a comunidade científica, uma vez que suas concentrações aumentaram expressivamente nos ecossistemas nos últimos anos (BILA e DEZOTTI 2007), comprometendo o equilíbrio ambiental e o bem-estar das gerações futuras (COLBORN et al., 2002).

Os micropoluentes orgânicos são classificados de acordo com suas características químicas específicas e toxicológicas e divididos em dois grupos: os poluentes orgânicos persistentes, os POPs, e os micropoluentes orgânicos emergentes (BILA e DEZOTTI, 2007).

Os POPs são aqueles que possuem características acumulativas nos tecidos dos seres vivos, caracterizando uma resistência a biodegradação, o que favorece a sua permanência no ambiente ao longo da cadeia alimentar. Devido a essas propriedades os POPs foram largamente estudados e existem diversos trabalhos sobre seus efeitos e impactos no ambiente (JONES e VOOG, 1999; LOGANATHAN e KANNAN, 1994).

O grupo dos micropoluentes orgânicos emergentes possui substâncias que são suspeitas de provocar alterações nos seres vivos, mesmo apresentando concentrações muito pequenas no ambiente. Este grupo de micropoluentes é considerado nas literaturas nacionais e internacionais como substâncias com potencial poluidor, o que despertou a curiosidade dos pesquisadores em verificar seus efeitos ecotoxicológicos no ambiente (DÍAZ-CRUZ e BARCELÓ, 2009). São considerados micropoluentes orgânicos emergentes os grupos de higiene pessoal, os repelentes, os fármacos, os aceleradores de vulcanização entre outros. Tais compostos são encontrados em efluentes domésticos na ordem ng. L⁻¹ a µg.L⁻¹ (MELO et al., 2009).

Apesar das pesquisas apontarem os problemas decorrentes da presença dessas substâncias no meio ambiente, ainda, os processos de tratamento de efluentes convencionais são incapazes de eliminar completamente esses poluentes persistentes, sendo necessária a introdução de outros tipos de tratamentos adicionais para remoção desses compostos (GÖBEL et al., 2007). Dessa forma, o presente estudo visa contribuir para melhoria dessa problemática, verificando técnicas de tratamento avançado para remoção dos micropoluentes orgânicos do efluente doméstico.

Para isso, esta pesquisa visou identificar a resposta de degradação de alguns micropoluentes pertencentes aos grupos dos repelentes o DEET e os fármacos, diclofenaco, carbamazepina e a lidocaína pelos processos oxidativos avançados (POAs).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são estudados como uma alternativa, ou mesmo em combinação com os tratamentos convencionais nas estações de tratamento para a degradação de micropoluentes (MELO et al., 2009). Para este trabalho

foi verificado o processo de tratamento com radiação UV e o tratamento UV com combinação com H₂O₂ (peróxido de oxigênio). Comumente esses tratamentos são empregados na desinfecção de água e efluente e no tratamento de água subterrânea. Essa pesquisa foi realizada com o efluente da clarificação secundária da estação de tratamento de Bösnu, na cidade de Stuttgart na Alemanha.

1. PROCESSOS DE TRATAMENTO AVANÇADO PARA REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES

Os processos oxidativos são definidos por apresentarem a capacidade de destruir o micropolvente, na grande maioria das vezes, transformando em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos com menor toxicidade ou nenhuma, sendo de fácil tratamento (RODRIGUEZ et al., 2002; SARRIA et al., 2002, TIBURTIUS et al., 2005).

Os POAs são métodos químicos que se baseiam na utilização de oxidantes para a mineralização dos micropoluentes de água residuárias (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997). Essa tecnologia distingue-se por não ser seletiva podendo degradar diversos compostos, independente da presença de outros (ANDREOZZI et al., 1999). Também se caracteriza por mineralizar substâncias orgânicas tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou fase gasosa absorvida em uma matriz sólida.

Os processos avançados são procedimentos que tiveram sua origem em 1886 por de MERITENS, o qual utilizou ozônio como desinfetante, mas só em 1973, durante um simpósio internacional de ozônio para tratamento de água e efluente foi usado o termo de tecnologias de oxidação avançada (TEXEIRA e JARDIM, 2004). A partir deste evento essa tecnologia foi disseminada. A eficiência dos POAs na remoção de micropoluentes orgânicos é fortemente retratada em estudos científicos nacionais e internacionais (POLEZI e GUIMARÃES, 2003). Também é importante ressaltar que os POAs permitem uma melhor velocidade na degradação de produtos refratários, quando o tratamento biológico não pode ser utilizado ou é inviável.

Contudo, os POAs têm um custo mais elevado na implantação e operação, entretanto, eles se diferenciam dos outros métodos convencionais por possuírem características como a capacidade efetiva na deterioração e eliminação dos micropoluentes orgânicos, proporcionando uma melhor eficiência no tratamento de efluente (BALCIOGLU e ÖTKER, 2003).

Além disso, os POAs podem ser utilizados como um pós-tratamento ou um processo combinado com o tratamento biológico devido a sua eficiência de degradação dos micropoluentes orgânicos (MORAES et al., 2000).

No presente trabalho foram abordados dois processos oxidativos avançados: o método de radiação ultravioleta (UV) e a tecnologia de radiação ultravioleta e peróxido de

oxigênio (UV/H₂O₂), que se caracterizam por serem homogêneos com emissão de irradiação.

1.1. ESTUDOS COM TRATAMENTO UV PARA DESINFECÇÃO DE ÁGUA E EFLUENTE DOMÉSTICO

O tratamento UV foi utilizado por Yuan et al., (2009), por meio de um experimento em solução aquosa, com outros tipos de fármacos, identificou uma taxa de remoção para difenidramina 26,34%, ibuprofeno de 27,40%, fenitoína de 87,75% e para fenazona de 95,78%, com tempo de contato de 3 e 15 minutos. Em solução aquosa com pH 5, Avisar et al., (2010), identificaram uma taxa de remoção do antibiótico sulfametaxazol de 90% por um tempo de contato de 4 minutos na presença de emissão de onda de UV entre 200 a 300 nm. O Quadro 1 mostra um resumo dos estudos realizados com o tratamento UV em laboratório.

Quadro 1 – Resumo das experiências com o tratamento UV em micropoluente orgânico.

Substância	Remoção (%)	Tempo (min)	Referência
Azitromicina	Inferior a 50%	15	KIM et al. (2009)
Carbamazepina	Inferior a 50%	15	KIM et al. (2009)
	13%	10	PETROVA (2010)
Cetoprofeno	90%	15	KIM et al. (2008)
Repelente (DEET)	Inferior 50%	15	KIM et al. (2009)
	27%	10	PETROVA (2010)
Diclofenaco	90%	15	KIM et al. (2008)
	86 - 100%	45	KIM et al. (2009)
	82%	10	PETROVA (2010)
	96%	30	GIRI et al. (2011)
Fenazona	95,78%	3 e 15	YUAN et al. (2009)
Fenitoína	87,75%	3 e 15	YUAN et al. (2009)
Ibuprofeno	27,40%	3 e 15	YUAN et al. (2009)
Lidocaína	21%	10	PETROVA (2010)

Baseado nos exemplos citados no Quadro 1 pode-se afirmar que o processo de tratamento UV é utilizado não só para desinfecção de água potável, mas também, de

acordo com Canonica et al. (2008) também no processo de remoção de micropoluentes orgânicos, contribuindo para a preservação da qualidade dos corpos de água.

1.2. ESTUDOS COM TRATAMENTO UV/H₂O₂ EM EFLUENTE E SOLUÇÃO AQUOSA EM LABORATÓRIO

Os estudos realizados com o tratamento UV/H₂O₂, no processo de remoção de micropoluente orgânico, têm demonstrado resultados experimentais relevantes em sua eficiência de remoção (LEGRINI et al., 1993). Os resultados estão relacionados com a concentração inicial do poluente e a concentração do catalisador (peróxido de hidrogênio) (GARCÍA et al., 2002).

Desta forma Watts et al. (2008) encontraram através de um experimento com solução aquosa com um composto do grupo dos retardantes de chama, o TCEP, uma eficiência de degradação de 95% em um tempo de contato de 60 minutos com radiação UV (254 nm) em combinação com H₂O₂ a uma concentração de 30%. Também foi verificada por Petrova (2010) uma eficiência de remoção de 2% do composto TCPP, em um tempo de contato de 10 minutos, em que a concentração molar de H₂O₂ foi igual a 6% com radiação UV de 254 nm de espectro. Para o acelerador de vulcanização MTBT, Petrova (2010), encontrou uma taxa de remoção de 40% com um tempo de contato de 10 minutos. Já para os produtos de higiene pessoal foi encontrada para HHCB uma eficiência de remoção de 72% e HHCB-Latona 36% e AHTN 67%. Para DEET (repelente), Petrova (2010) verificou uma degradação de 52%, com o tempo de contrato de 10 minutos. Kim et al. (2009) identificaram uma taxa de remoção de 85% em um tempo de 15 minutos para DEET, onde a concentração de H₂O₂ de 7,5 mg.L⁻¹.

Na remoção de fármacos, pelo do tratamento UV/H₂O₂, Kim et al. (2009) identificaram uma taxa de remoção de 90% para diclofenaco e carbamazepina, por meio de um experimento em uma solução aquosa, a uma concentração de 7,5% de H₂O₂ em um tempo de contato de 15 minutos. Enquanto, Petrova (2010) a uma concentração molar de 6% de H₂O₂ averiguou uma taxa de degradação de 50% para lidocaína, 64% para carbamazepina e de 94% para diclofenaco, no tempo de contato de 10 minutos. Já Andreozzi et al. (2003) constataram uma eficiência de remoção para paracetamol em solução aquosa de 40% em um tempo de contato de 4 minutos.

Do mesmo modo Rosario-Ortiz et al. (2010) conferiram o efeito da degradação UV/H₂O₂ com o antidepressivo carbamazepina em amostra de efluente, uma eficiência de remoção de 74% em um tempo de contato de 20 minutos. Vogna et al., (2004) alcançaram uma remoção efetiva de 100% de carbamazepina em um tempo de contato de 4 minutos, com uma concentração molar de H₂O₂ de 30%. Mouamfon et al. (2009) identificou uma taxa de remoção de sulfametaxole (antibiótico) de 99% em um tempo de contato de 25 minutos, em amostra de efluente, com pH 5.

O Quadro 2 apresenta um resumo das experiências com o tratamento UV/H₂O₂ em laboratório.

Quadro 2 – Resumo das experiências com o tratamento UV/H₂O₂ em micropoluente orgânico.

Substância	Remoção (%)	Tempo (min)	Referência
Carbamazepina	100%	4	VOGNA et al., (2004)
	90%	15	KIM et al., (2009)
	64%	10	PETROVA (2010)
	74%	20	ROSARIO-ORTIZ et al. (2010)
Repelente (DEET)	85%	15	KIM et al., (2009)
	52%	10	PETROVA (2010)
Diclofenaco	90%	45	KIM et al., (2009)
	94%	10	PETROVA (2010)
Fenol	50% e 100%	10 e 30	POULOPOULOS et al., (2006),
Lidocaína	50%	10	PETROVA (2010)
Paracetamol	40%	4	ANDREOZZI et al. (2003)
Sulfametaxole	99%	25	MOUAMFON et al. (2009)
TCE	87,4%	12	LI et al. (2007)

Dessa forma pode se compreender que o processo UV/H₂O₂ tem se demonstrado eficiente na degradação de alguns grupos de compostos como, por exemplo, os fármacos (MOHAJERANI et al., 2010).

2. METODOLOGIA DO ESTUDO REALIZADO NA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE BÜSNAU DA CIDADE DE STUTTGART, NA ALEMANHA.

As amostras do efluente foram coletadas na saída do decantador secundário da estação de tratamento de Büsnau, antes do lançamento no corpo hídrico. As amostras foram divididas em frascos de vidro com capacidade de 1 litro, de acordo com o desenvolvimento do experimento.

O experimento foi realizado em quatro etapas com 38 matrizes de efluente, sem repetições, uma vez que o objetivo foi apenas de observar a resposta de degradação dos micropoluentes diante dos tratamentos UV e UV/H₂O₂, em diferentes condições de tratamento. Foram avaliadas nove amostras filtradas e nove amostras não filtradas submetidas ao tratamento UV. Do mesmo modo, foram submetidas nove amostras filtradas e nove amostras não filtradas no processo de tratamento UV/H₂O₂. Utilizaram-se quatro amostras sem tratamentos (brancos), para verificar as concentrações iniciais dos micropoluentes orgânicos.

Para a avaliação do tratamento UV, foram utilizadas 18 amostras de efluente com volume de 1 litro (filtradas e não filtradas). As amostras filtradas e não filtradas foram submetidas ao tratamento sob diferentes condições de tempo de contato e de pH. As nove amostras foram filtradas com filtros de celulose, com porosidade de 0,45 µm, por meio de uma bomba de pressão a vácuo, para retirar as partículas sólidas suspensas do efluente. Já a segunda etapa experimental da técnica com UV, também utilizou nove frações de 1 litro de efluente não filtrada, para verificar se as partículas sólidas em suspensão podem influenciar no tratamento. Também foram utilizadas 2 amostras padrões (branco), sendo uma filtrada e outra não filtrada.

As matrizes foram divididas em três diferentes pH, pH 4, pH 7 e pH 9 e diferentes tempos de contato, (t) 1 minuto, (t) 3 minutos e (t) 5 minutos, para verificar a influência dessas variáveis no processo de degradação dos poluentes nos dois tratamentos.

Para atingir o pH 4 na amostra foi necessário realizar a titulação de ácido sulfúrico (H₂SO₄), controlando a alteração do pH por meio de um pHmetro, previamente calibrado por uma solução tampão 4 e 9. Para elevação do pH do efluente para 9 foi empregado a adição de hidróxido de sódio (NaOH), tanto para ao tratamento UV quanto para o UV/H₂O₂.

As amostras foram colocadas em um reator UV com fluxo fechado, com tempo de contato determinado no processo de tratamento, sendo retiradas no final de cada tempo, por meio de uma mangueira de escape do reator.

Para o desenvolvimento do experimento com a técnica combinada de UV/H₂O₂ foram preparadas 9 amostras filtradas e 9 amostras não filtradas de efluente seguindo a mesma metodologia do UV. Nessa técnica de tratamento foi adicionada uma dose de 100 µm de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a uma concentração molar de 30%, depois de ter colocado a amostra de efluente no reator UV.

No final dos tratamentos UV e UV/H₂O₂, os efluentes que estavam com pH 4 e pH 9 receberam hidróxido de sódio e ácido sulfúrico para ajustar o pH para 7, ou seja, pH neutro para receber 3 µL dos padrões externo com a finalidade de melhoria da matriz e precisão dos resultados como: AHTN d³ em metanol 1,1 ng.µL⁻¹, cafeína em metanol 2,15 ng.µL⁻¹, STD 72 – 68/2 DEHP d⁴ em MeOH 2 ng.µL⁻¹, STD 44 – 10/2 PAK-mix

fenantreno e perdeuterados em tolueno $1 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$; e serem homogeneizados por um tempo de 30 minutos, através da agitação com agitadores magnéticos.

Para separar os micropoluentes da amostra de efluente foi utilizado o princípio do método de extração líquido – líquido (ELL), sendo esse dividido em três etapas: extração, concentração e quantificação de acordo com o método 3510c da USEPA (1996). Esse método se fundamenta na partição da matriz entre duas fases imiscíveis: a orgânica e aquosa, a sua ação está diretamente pautada na afinidade do analito com o solvente de extração, sendo assim a razão entre as fases e o número de extrações.

A análise envolvida no procedimento para identificar os micropoluentes orgânicos extraídos das amostras do efluente foi realizada por meio, do cromatógrafo gasoso com sistema de detecção de massa (CG-MS). Neste equipamento foram determinadas as concentrações e áreas dos picos cromatográficos dos compostos, a fim de verificar o efeito de degradação das concentrações dos poluentes orgânicos pelos processos de tratamento UV e UV/H₂O₂, sob diferentes condições de tempo de contato e pH.

3. RESULTADOS DA DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES PELOS TRATAMENTOS COM UV E UV/H₂O₂

3.1. DEGRADAÇÃO DO REPELENTE (DEET) UTILIZANDO UV E UV/H₂O₂

O efeito dos tratamentos UV na degradação do repelente DEET apresentou uma redução em sua concentração, nas amostras filtradas com pH 4, pH 9 e pH 7. Essas amostras apresentaram uma taxa de remoção de 76% com o pH 4 de 70% para a amostra com pH 9 e de 69% para amostra com pH 7.

As amostras não filtradas demonstraram uma diferença na redução em sua concentração em relação às amostras filtradas de aproximadamente 3%. Nessas amostras foi possível perceber uma redução em suas concentrações de 72% para a amostra com pH 4 e de 69% para a amostra com pH 7 e de 67% para amostra com pH 9, no final do tempo de contato de 5 minutos, como mostram as Figuras 1 e 2.

A Figura 2 apresenta os valores de remoção do micropolvente verificados neste experimento, o tempo de contato de 5 minutos de tratamento evidenciou uma diferença dos resultados encontrados por Kim et al., (2009), o qual constatou uma eficiência inferior a 50%, no tempo de contato de 15 minutos. Também se diferenciou do resultado de remoção obtido por Petrova (2010) que foi de 27%, em um tempo de contato de 10 minutos.

O repelente DEET também indicou uma redução em sua concentração nas amostras de efluentes filtradas e não filtradas, diante do tratamento com UV/H₂O₂ sob as condições experimentais testadas. O poluente DEET exibiu uma redução em sua concentração nas diferentes amostras filtradas e não filtradas, como mostram as Figuras 3 e 4. Para as amostras filtradas, foi possível observar uma redução de 78% para o pH 4, de 73% para o pH 7 e de 71% para a amostra com pH 9. As amostras não filtradas apresentaram uma pequena diferença, em relação às amostras filtradas. Essas amostras indicaram uma taxa de remoção de 76% para o pH 4, de 72% para o pH 9 e de 66% para a amostra com pH 7.

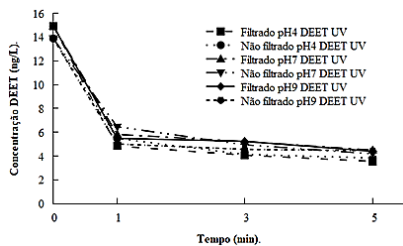


Figura 1 - Concentração do DEET com o tratamento UV.

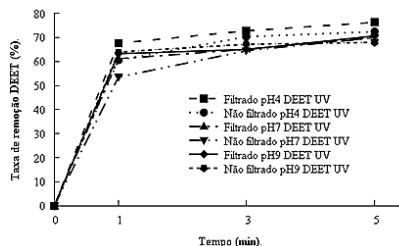


Figura 2 - Taxa de remoção do DEET com o tratamento UV.

Os resultados apresentados nas Figuras 3 e 4 diferenciam-se dos valores verificados por Petrova (2010) obtidos com tempo de 10 minutos de tratamento, o qual encontrou uma eficiência de 52% de remoção. Mas os resultados obtidos neste tratamento foram inferiores ao observado por Kim et al. (2009), que com um tempo de contato de 5 minutos na presença do tratamento UV/H₂O₂, obteve 85% remoção do DEET.

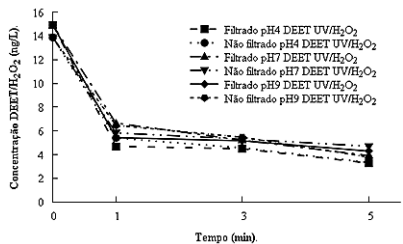


Figura 3 - Concentração do DEET com o tratamento UV/H₂O₂.

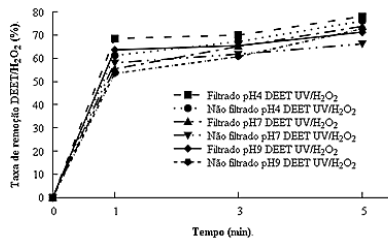


Figura 4 - Taxa de remoção do DEET com o tratamento UV/H₂O₂.

3.2. DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO (DICLOFENACO) UTILIZANDO UV E UV/H₂O₂

O composto diclofenaco na presença do tratamento UV apresentou uma redução significativa das concentrações das diferentes amostras filtradas e não filtradas. Nas amostras filtradas, foi possível observar uma remoção de 94% para a amostra com pH 4, de 92% para a amostra com pH 9 e de 85% para amostra com pH 7, após um tempo de contato de 5 minutos.

As amostras não filtradas apresentaram uma redução de 90% para o pH 7 e pH 4 e de 67% para a amostra com pH 9. Observou-se que a diferença entre as amostras filtradas e não filtradas foi mais evidente entre as amostras com pH 9, sendo para a amostra filtrada a remoção foi 27% superior em relação a amostra não filtrada. Para a amostra filtrada com pH 7 a diferença observada foi muito pequena, apenas de 5% em relação à amostra não filtrada com pH 7, como mostram as Figuras 5 e 6.

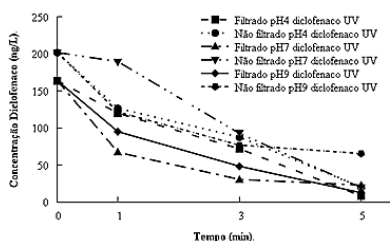


Figura 5 - Concentração do diclofenaco com o tratamento UV.

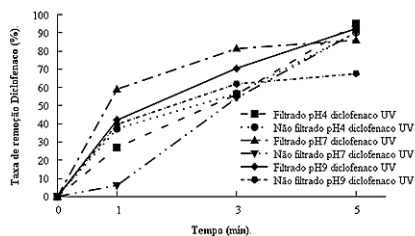


Figura 6 - Taxa de remoção do diclofenaco com o tratamento UV.

Os valores observados nas Figuras 5 e 6 distinguem-se dos resultados encontrados por Giri et al. (2011), com um tempo de contato de 30 minutos, o qual obteve uma remoção de 96%, com pH 5; Kim et al. (2008), com um tempo de tratamento de 15 minutos, averiguou uma degradação de 90%. E ainda para um tempo de contato de 45 minutos Kim et al. (2009) obtiveram uma eficiência de 86 a 100% de degradação. Petrova (2010) também verificou em um tempo de 10 minutos uma degradação de 82%. Assim nota-se que estes valores pesquisados na literatura foram obtidos com um maior tempo de contato, quando comparado com os resultados obtidos neste estudo.

O tratamento com UV/H₂O₂ proporcionou uma redução da concentração do diclofenaco nas diferentes amostras filtradas e não filtradas, sendo que com esse último grupo de amostra obteve-se um melhor resultado, como exibem as Figuras 7 e 8. Assim as amostras não filtradas apresentaram uma redução muito significativa das concentrações, no decorrer do tempo de contato, com 87% para o pH 9, de 82% para o pH 7 e de 81% para a amostra com pH 4. As concentrações das amostras filtradas,

também apresentaram uma redução significativa no final do tempo de 5 minutos de contato. Para a amostra com pH 7 foi possível observar uma redução de 86%, para a amostra com pH 4 uma taxa de remoção de 81% e para a amostra com pH 9 constatou-se uma degradação de 77% de sua concentração inicial.

Esses valores obtidos em um tempo de contato de 5 minutos diferenciam-se dos valores encontrados, por Kim et al. (2009) que obtiveram uma degradação de 90% em um tempo de 5 minutos de tratamento. Nota-se uma pequena diferença, quando comparado os resultados obtidos por este autor com os apresentados neste trabalho. Contudo os resultados obtidos e expostos nas Figuras 7 e 8 apresentaram uma eficiência mais significativa do que os resultados verificados por Petrova (2010), com um tempo de contato de 10 minutos, o qual verificou uma remoção de 94% do poluente.

3.3. DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO (LIDOCAÍNA) UTILIZANDO UV E UV/H₂O₂

A concentração do anestésico lidocaína na presença da radiação UV apresentou uma redução significativa durante o tempo de exposição das amostras. As amostras filtradas evidenciaram uma degradação da concentração de 57%, na amostra com pH 4, de 57% para amostra com pH 9 e de 53% para a amostra com pH 7.

No que se refere às concentrações das amostras não filtradas, o efeito do tratamento não indicou uma diferença significativa, quando comparado com os resultados obtidos com as amostras filtradas, como mostram as Figuras 9 e 10. Nota-se que para este grupo de amostras, a concentração apresentou uma redução de 56% para a amostra com pH 9 e de 52% para a amostra com pH4 e a amostra com pH 7 obteve uma redução de 45%.

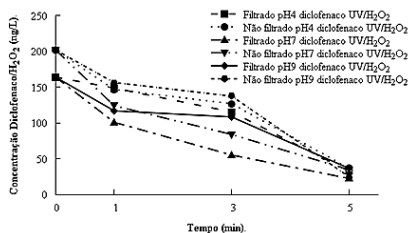


Figura 7 - Concentração do diclofenaco com o tratamento UV/H₂O₂.

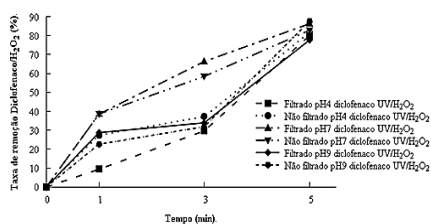


Figura 8 – Taxa de remoção do diclofenaco com o tratamento UV/H₂O₂.

Os resultados apresentados nas Figuras 9 e 10 distinguem-se dos valores observados por Petrova (2010) que encontrou uma remoção de 21% em um tempo de

contato de 10 minutos. Os valores também se diferenciaram dos obtidos por Yuan et al. (2009), para o analgésico fenazona, que com um tempo de contato de 15 minutos, obteve uma remoção de 95,78%.

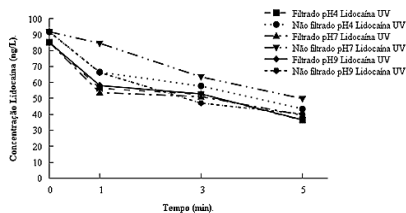


Figura 9 – Concentração da lidocaína com o tratamento UV.

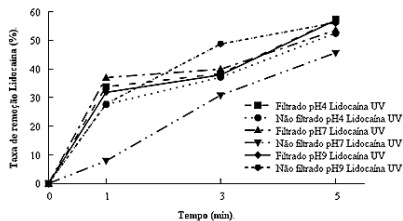


Figura 10 - Taxa de remoção da lidocaína com o tratamento UV.

O analgésico lidocaína em contato com o tratamento UV/H₂O₂ apresentou uma redução em suas concentrações ao final do tempo de contato de 5 minutos, nas amostras filtradas e não filtradas, como mostram as Figuras 11 e 12.

As amostras filtradas apresentaram uma taxa de remoção de 64% para o pH 4, de 57% para o pH 7 e de 55% para a amostra com pH 9. Para as amostras não filtradas, as taxas de degradação diante do tratamento foram de 53% para o pH 9, de 52% para o pH 4 e de 40% para a amostra com pH 7. Assim, observa-se que a diferença entre as amostras filtradas e não filtradas foi muito pequena, como exibem as Figuras 11 e 12.

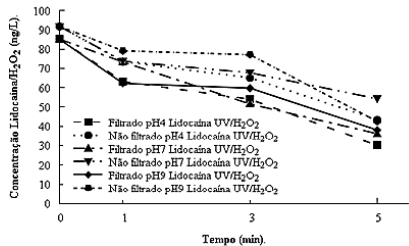


Figura 11 – Concentração da lidocaína com o tratamento UV/H₂O₂

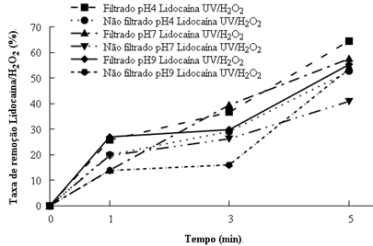


Figura 12 - Taxa de remoção da lidocaína com o tratamento UV/H₂O₂

Deste modo, quando se compara os valores apresentados nas Figuras 11 e 12 em um tempo de contato de 5 minutos de tratamento, com valores obtidos por outros autores, verifica-se uma diferença significativa. Como mostram os resultados avaliados por Petrova (2010) em um tempo de 10 minutos, o qual obteve uma degradação de 50%.

Alguns pesquisadores verificaram ação para outros fármacos como o antibiótico 5-metil1, 3,4-tiadiazol-2-tiol (MMTD), Lopez et al. (2003) encontraram uma degradação de 90% em um tempo de 10 minutos de tratamento.

4. COMPARAÇÕES DO TRATAMENTO UV E COM O TRATAMENTO UV/H₂O₂ NAS DEGRADAÇÕES DOS MICROPOLUENTES ORGÂNICOS ESTUDADOS

O repelente DEET apresentou uma eficiência superior a 70% resposta de degradação nos dois tratamentos utilizados, o UV e o UV/H₂O₂. Nos resultados apresentados na Figura 13 observa-se que o tratamento UV/H₂O₂ mostrou valores mais eficientes na taxa de remoção do DEET, tanto nas amostras filtradas quanto nas amostras não filtradas.

Os resultados apresentados na Figura 13 indicam que o tratamento UV/H₂O₂ obteve uma eficiência de 78% nas amostras filtradas com pH 4, com o tempo de contato de 5 minutos. Também, pode-se observar que o tratamento UV, nas amostras filtradas com pH 4, apresentou uma taxa de remoção no final de 5 minutos de tratamento.

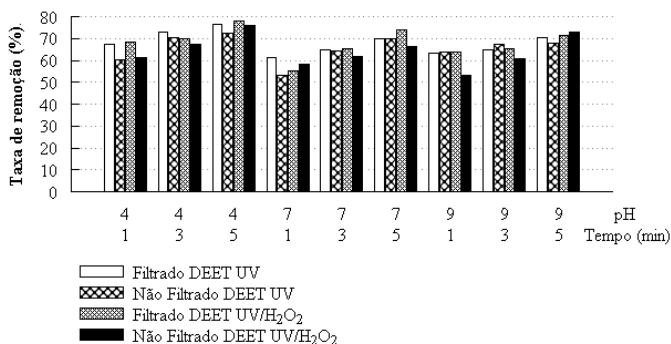


Figura 13 – Comparação da taxa de remoção do DEET entre dos tratamentos UV e UV/H₂O₂.

Os resultados para o fármaco diclofenaco estão mostrados na Figura 14 e com uma análise desta figura é possível constatar que o tratamento UV obteve melhores resultados do que o tratamento UV/H₂O₂, na degradação do diclofenaco, tanto para as amostras de efluente filtradas como para as não filtradas. Também foi possível observar que a degradação desta substância ocorre ao longo do tempo de exposição nos diferentes tratamentos.

Os resultados de degradação apresentados na Figura 14, diante do tratamento UV foram de 94% de remoção na amostra filtrada com o pH 4, no final do tempo de contato de 5 minutos. Também é possível observar que as amostras não filtradas com pH 7 e pH 9 demonstraram uma eficiência de 90% ao final do tempo de contato de 5 minutos.

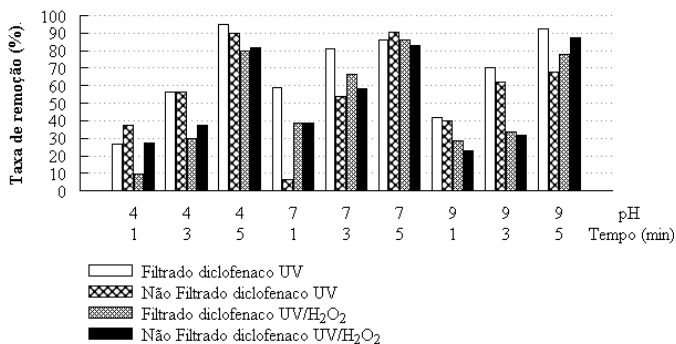


Figura 14 – Comparação da taxa de remoção do diclofenaco entre os tratamentos UV e UV/H₂O₂.

Já para o analgésico lidocaína (Figura 15) quando submetido ao tratamento UV/H₂O₂ as amostras filtradas com pH 4, após um tempo de contato de 5 minutos apresentou a maior eficiência de remoção deste micropoluenente.

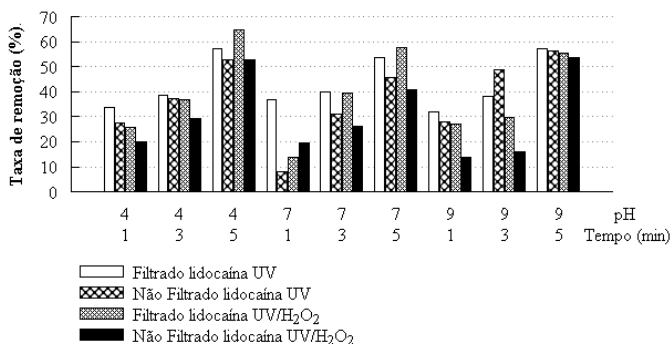


Figura 15 – Comparação da taxa de remoção da lidocaína entre os tratamentos UV e UV/H₂O₂

Assim sendo observa-se a partir dados expostos na Figura 15 que o tratamento UV/H₂O₂ mostrou uma eficiência de 64,5% na degradação da lidocaína. Também é

possível observar que o tratamento UV, nas amostras não filtradas com pH 9, apresentaram uma resposta de degradação de 56,2% de eficiência, ao final do tempo de contato de 5 minutos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A degradação dos micropoluentes orgânicos em efluente doméstico é um dos grandes desafios para os gestores das estações de tratamentos domésticos. Assim pode-se verificar neste trabalho, que os micropoluentes orgânicos como, o repelente DEET e os fármacos diclofenaco e lidocaína, quando submetidos a POAs, como UV e UV/H₂O₂, demonstraram que esses tratamentos podem ser eficientes na degradação destes compostos.

Nos testes experimentais com processo avançado com UV e UV/H₂O₂ realizados em laboratório com os micropoluentes orgânicos pertencentes aos grupos de repelente e fármacos, pode-se constatar que houve uma degradação na concentração das substâncias, conforme a condição do tempo, pH e filtragem. Observou-se que os tratamentos apresentaram um melhor resultado com amostras filtradas, pH 4 e tempo de contato de 5 minutos.

A comparação dos resultados obtidos entre os tratamentos UV e UV/H₂O₂ demonstra que cada micropoluenente teve uma resposta diferente para cada POA adotado. No que se refere às substâncias DEET, os resultados foram semelhantes tanto para o tratamento UV nas amostras filtradas para e não filtradas, com pH 4, com o tempo de 5 minutos.

Dentre os tratamentos utilizados no nesse estudo o que apresentou uma melhor resposta na degradação dos micropoluentes foi o tratamento UV/H₂O₂. De tal modo pode-se concluir que o processo oxidativo avançado UV/H₂O₂, é indicado para o tratamento de efluente doméstico na degradação de compostos orgânicos de acordo com o seu tempo de contato e utilização de pH ácido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOZZI, A.; R.; CAPRIOA, V.; INSOLA, A.; MAROTTAA, R. Advanced oxidation process (aop) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANDREOZZI, A.; R.; CAPRIOA, V.; MAROTTAA, R.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Research*, v. 37, p. 993-1004. 2003.

AVISAR, D.; LESTERA, Y.; MAMANE, H. pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 1068-1074, 2010.

BALCIOGLU, I. A.; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere* 50, p. 85-95.

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

CANONICA, S.; MEUNIERA, L.; GUTENA, U. V. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research*, v. 42, p. 121-128, 2008.

COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. *O futuro roubado*. Porto Alegre: L&PM, 2002.

DÍAZ-CRUZ, M.S., BARCELÓ, D. Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems. *Trac Trends in Analytical Chemistry*. v. 28, p. 708-717, 2009.

GARCÍA, E. F.; LOPES, J.; CARLOS, L.; CAPPARELLI, A. Evaluation of the efficiency of photodegradation of nitroaromatics applying the UV/H₂O₂ Technique. *Environmental Science & Technology*, v. 36, n. 18, p. 3936-3944, 2002.

GIRI, R. R.; OZAKI, H.; TAKAYANAGI, Y.; TANIGUCHI, S.; TAKANAMI, R. Efficacy of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide oxidation to eliminate large number of pharmaceutical compounds in mixed solution. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, v. 8, p. 19-30, 2011.

GÖBEL, A.; MCARDELL, C. S.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; GIGER, W. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment, Amsterdam*, v. 372, n. 2, p. 361-371, 2007.

JONES, K. C.; VOOG, P. Persistent organic pollutant (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, v. 100, p. 209-221, 1999.

KIM, I. H.; TANAKA, H.; IWASAKI, T.; TAKUBO, T.; MORIOKA, T.; KATO, Y. Classification of the degradability of 30 pharmaceuticals in water with Ozone, UV and H₂O₂. *Water Sci. Technol.*, v. 57, p. 195-200, 2008.

KIM, I. H.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 1134-1140, 2009.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* v. 30, p. 671-698, 1993.

LI, K.; STEFAN, M.; CRITTENDEN, J. Trichloroethene Degradation by UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process: Product Study and Kinetic Modeling. *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, p. 1696-1703, 2007.

LOGANATHAN, G. B.; KANNAN, K. Global organochlorine contamination trends: an overview. *AMBIO*, v. 23, p. 187-190, 1994.

LOPEZ, A.; BOZZI, A.; MASCOLO, G.; KIWI, J. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 156, p. 121-126. 2003.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MOHAJERANI, M.; MEHRVAR, M.; EIN-MOZAFFARI. CFD modeling of metronidazole degradation in water by the UV/H₂O₂ process in single and multilamp photoreactors. *Ind. Eng. Chem.* v. 49, p. 5367-5382. 2010.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Journal Chemosphere – Global Change Science*. v. 40, p. 369-373, 2000.

MOUAMFON, M. V. N.; LI, W.; LU, S.; CHEN, N.; QIU, Z.; LIN, K. Photodegradation of Sulfamethoxazole Applying UV- and VUV-Based Processes. *Water Air Soil Pollut. DQI*: 10.1007/s11270-010-0639-y. 2010.

PETROVA, G. S. *Elimination of ten organic micropollutants in water via advanced oxidation processes (AOPs)*. Duisburg: Bachelor Thesis, 2010.

POLEZI, M.; GUIMARÃES, J. R. (2003). Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente da ETE Jesus Neto (Sabesp) para fins de reuso. In AIDIS; *Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Saneamento Ambiental. Ética e Responsabilidade Social*. Joinville: ABES, 2003.

POULOPOULOS, S. G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 64-68. 2006.

REIS, F. R. W.; BARREIRO, J. C.; VIEIRA, E. M.; CASS, Q. B. Fármacos, ETEs e corpos hídricos. *Revista Ambi-Água*, v. 2, n. 3, p. 54-61, 2007.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 151, p. 129-135. 2002.

ROSARIO-ORTIZ, F. L.; WERT, E. C.; SNYDER, S. A. Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Research*, v. 44, p. 1440 – 1448. 2010.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R.: Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*. v. 31, p. 787, 1997.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PERINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*, v. 76, p.301-315. 2002.

TEXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. Processo oxidativos avançados conceitos teóricos. *Caderno Temático*. v. 3, Unicamp, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. A.; LEAL, E. S. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

USEPA. *Método 3510c: separatory funnel liquid – liquid extraction*. 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3510c.pdf>.> Acesso em 17 abril. 2018.

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; NAPOLITANO, A.; D'ISCHIA, M. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere*, v. 54, p. 497 – 505. 2004.

VON SPERLING, M. *Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 2. ed., Belo Horizonte: SEGRAC, 1996.

WANG, G-S, CHEN, H. W, KANG, S. F. Catalyzed UV oxidation of organic pollutants in biologically treated wastewater effluents. *The Science of the Total Environment*, n. 277, p. 87- 94, 2001.

WATTS, M. J.; LINDEN, K. G. Photooxidation and subsequent biodegradability of recalcitrant tri-alkyl phosphates TCEP and TBP in water. *Water Research*, v. 42, p. 4949 - 4954. 2008.

YUAN, F.; HU, C.; QU, M.; YANG, M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Water Research*, v. 43, p. 1766 – 1774. 2009.

FOTO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM LUZ VISÍVEL DE EFLUENTE
DE INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA PARA
MINIMIZAÇÃO DE POLUIÇÃO

GERALDO DE AGUIAR COELHO
REGINA MARIA MATOS JORGE
REGINA WEINSCHUTZ
ALVARO LUIZ MATHIAS



FOTO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM LUZ VISÍVEL DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE POLPA CELULÓSICA PARA MINIMIZAÇÃO DE POLUIÇÃO

1. PROCESSO INDUSTRIAL

A madeira apresenta, principalmente, em sua composição água, extrativos, celulose, hemicelulose, lignina, alguns compostos de baixa massa molar e íons (BIERMANN, 1996). A celulose pode ser separada dos demais componentes por diversas tecnologias industriais de modo a se obter a polpa celulósica. Nessa operação, os componentes da microfibrila (Figura 1) que forma a parede celular (SANTOS et al., 2012) devem ser desagregados.

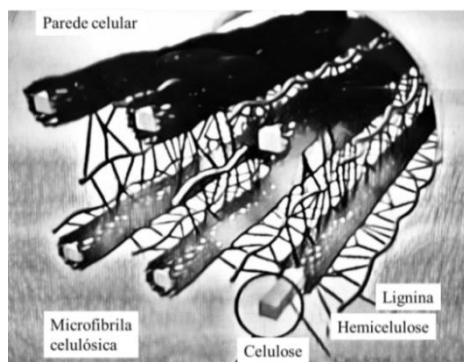


Figura 1 – Microfibrila e seus componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina.
Fonte: Adaptado de SANTOS et al. (2012).

A madeira de *Pinus taeda* tem sido usada comercialmente para a produção de polpa de celulose Kraft utilizada para produção de papel. Dependendo do solo e condições ambientais, sua densidade varia entre $0,373\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e sua composição também varia: extrativos entre 2,93 a 3,06%, lignina entre 26,29% e 29,73%, holocelulose (celulose mais hemicelulose) entre 67,21 e 70,34% e celulose entre 53,69% e 55,82% (RIGATTO; DEDECEK; MATOS, 2004).

No processo Kraft tradicional, os cavacos de madeira são cozidos a cerca de $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. O teor de álcali efetivo é importante para promover deslignificação, fragmentação da hemicelulose e individualização das fibras de celulose (BIERMANN, 1996; ASSUMPÇÃO et al., 1988). Outro aspecto importante para definir a severidade do cozimento é o binômio tempo-

temperatura e, representado pelo fator H, é calculado com base na área sob a curva da velocidade de reação em função do tempo. Esse fator é usado como referência para obter polpas com características equivalentes (SIXTA; RUTKOWSKA, 2007; ASSUMPÇÃO et al., 1988).

2. EFLUENTE INDUSTRIAL

O material solubilizado contém a maior parte da lignina, hemicelulose e alguns fragmentos de celulose. A porção de fibras de celuloses mantém uma fração de lignina residual que a deixa com cor marrom, pois contém radicais cromóforos. A lignina residual nas fibras pode ser estimada pelo número Kappa (CARDOSO, 2006), sendo que para um valor abaixo de 30, é considerado que sua remoção das fibras é factível, caso contrário a operação de branqueamento será mais complexa (VASCONCELOS, 2005).

O rendimento de remoção de lignina das fibras pode variar de acordo com as concentrações dos reagentes, a temperatura e o tempo de residência em cada estágio do branqueamento (CARDOSO, 2006; DENCE; REEVE, 1996). No entanto, essa operação gera cloro-ligninas que são de difícil tratamento biológico convencional (BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002). Essa biodegradabilidade geralmente é avaliada pela relação entre a Demanda Bioquímica de Oxigênio (em cinco dias, relacionada a material facilmente biodegradável), e a Demanda Química de Oxigênio (matéria oxidável, majoritariamente orgânica para efluente de indústria de celulose e papel). A relação DBO₅/DQO deve ser igual ou superior a 0,3 para ser apropriado o tratamento biológico (MORAIS et al., 2006; KARRER, RYHINER; HEINZLE, 1997).

Alternativamente ao tratamento biológico, a fotodegradação tem sido recomendada como uma operação eficiente para degradação dos componentes orgânicos do efluente (BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002). Vários tipos de processos oxidativos avançados têm sido descritos: fotólise com radiação ultravioleta (UV), fotocatalise heterogênea com radiação UV associada a semicondutor (sendo o óxido de titânio, TiO₂, o mais referenciado), fotocatalise heterogênea com radiação UV associada a agente oxidante (ozônio - O₃, peróxido de hidrogênio - H₂O₂ ou a associação de H₂O₂ e sais de íon ferroso - Fe²⁺), oxidação química pura e, mesmo, a oxidação sonoquímica; uma associação de ultrassom com H₂O₂ ou O₃ (DALPONTE et al., 2016).

Neste contexto, os processos oxidativos avançados têm revelado melhores resultados de decomposição, mas apresentam como desvantagem a limitação econômica; a qual está relacionada ao alto custo da energia elétrica para gerar radiação UV e de aquisição de reagente químico oxidante (H₂O₂, O₃ ou Fe²⁺). Para minimizar a despesa com a fotoativação com radiação UV, o uso de energia solar associado a catalisadores de menor custo tem sido proposto (ARAÚJO et al., 2014). No entanto, as espécies reativas de

oxigênio geradas com fotoativação do TiO₂ com luz visível indicam um mecanismo diferente de fotoativação em comparação com a luz UV (PELAEZ et al., 2012), sendo que o tratamento de efluente de indústria de celulose tem grande potencial de ser degradado (MACHADO et al., 2003; COELHO et al., 2014).

Do mesmo modo, a combinação com tratamento biológico subsequente tem sido recomendada desde que não haja interferência no desempenho do processo (ARAÚJO et al., 2014). Neste cenário, o uso de energia solar associado à presença de TiO₂ confirmou ser adequado para reduzir a níveis de traço a maioria de nove poluentes emergentes (BERNABEU et al., 2011). Isto reforçou o uso de luz visível no presente estudo; bem como a avaliação do grau de toxicidade do efluente degradado para que seja destinado em corpo hídrico receptor ou para estimar a toxicidade que os microrganismos de um sistema subsequente de tratamento biológico complementar estariam expostos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade da redução da carga orgânica no efluente líquido proveniente do processo de branqueamento baseado em cloro de celulose Kraft de *Pinus taeda* com uso de fotodegradação catalítica com luz visível. A toxicidade também foi avaliada por meio de bioensaio para prever se os produtos gerados não seriam mais tóxicos do que os produtos originalmente presentes no efluente.

3. METODOLOGIA ADOTADA NESTE ESTUDO

Cavacos industriais (25 a 30 mm de comprimento) de madeira de *Pinus taeda* com 16 anos de idade foram cozidos com solução Kraft (240 g de NaOH e 150 g de Na₂S.9H₂O) para produzir a polpa celulósica. Os cavacos (1120,3 g, em base seca) foram imersos na solução Kraft em uma taxa de diluição de 4:1 (L:kg). A mistura foi aquecida e desgaseificada, com acompanhamento da temperatura a cada 2 minutos até 90 °C para evitar sobre pressão do digestor rotativo REGMED (AU 20), modificado para quatro câmaras de cozimento (Figura 2).

A temperatura foi progressivamente aumentada e depois mantida a 170 °C por 294 minutos. O fator H do cozimento (Equação 1) foi determinado, sendo calculado com base na área sob a curva da velocidade de reação em função do tempo (SIXTA; RUTKOWSKA, 2007; ASSUMPÇÃO et al., 1988).

$$\text{Fator H} = \int_0^t e^{\left(A - \frac{E_a}{RT}\right)} dt \quad (1)$$

Sendo:

e = número de Euler, equivalente a 2,718.

A = constante de frequência. Para que a velocidade de reação seja igual a um na temperatura de 100 °C o valor de A é igual a 43,2.

E_A = energia de ativação, em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

R = constante dos gases ideais, equivalente a $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

T = temperatura, em K.

t = tempo, em minutos.

Para o processo Kraft a $\frac{E_A}{R}$ é igual a $134.016 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Desta forma a Equação (1) foi reescrita como segue:

$$\text{Fator H} = \int_0^t e^{\left(43,2 - \frac{16,113}{T}\right)} dt \quad (2)$$



Figura 2 – Digester Regmed AU 20 para produção de celulose.

No detalhe, as quatro câmaras de cozimento.

Fonte: Os AUTORES.

O sistema foi resfriado a 40 °C e a mistura filtrada em peneira de 200 mesh. O licor negro, fração aquosa alcalina contendo os componentes solubilizados, foi convenientemente descartado. A polpa foi lavada com água corrente para retirar ao máximo o licor negro residual, que teve a mesma destinação.

A polpa resultante foi tratada em desagregador laboratorial REGMED (DSG 2000) durante 10 minutos. O material foi reduzido em depurador Laboratorial TMI (*Valley Flat Screen*, Figura 3). A polpa que ficou sobre a placa com ranhuras do depurador foi considerada como “rejeito”. A polpa aprovada foi coletada em peneira de 200 mesh e foi considerada como polpa de celulose Kraft bruta. A soma da polpa depurada e do rejeito foi considerada como sendo o “rendimento bruto”.



Figura 3 – Depurador TMI modelo *Valley Flat Screen*.
Fonte: Os AUTORES.

A caracterização da biomassa, soluções de polpeamento, polpa de celulose e efluentes utilizou metodologia de normas nacionais e internacionais (Quadro 1).

Quadro 1- Norma ou método analítico e equipamentos usados.

Norma ou Método	Parâmetro
ABNT NBR 6039	Quantidade de água presente no papel ou celulose
ABNT NBR 9382	Determinação de matéria orgânica por perda por calcinação
ABNT NBR 9383	Umidade do cavaco de madeira
ABNT NBR 14001	Extração de compostos da madeira (ceras e graxas) em diclorometano
ABNT NBR 14003	Concentração de fibras celulósicas contida em meio aquoso
ABNT NBR 14030	Umedecimento e desagregação de fibras celulósicas
HACH 8025	Cor, Real e Aparente (465 nm)
HACH 8000	Determinação de DQO
HACH 10129	Determinação de COT
HACH DBO	Determinação de DBO ₅
Reed e Müench	Concentração letal para 50% da população (LC ₅₀) – neste caso, a toxicidade foi expressa em horas para que a população do bioindicador fosse reduzida a 50% de seres vivos imersos na solução aquosa (REED; MÜENCH, 1938)
T 204 cm-97	Extrativos (óleos e graxas)
T 278 cm-99	Separação de rejeitos contida na polpa celulósica com uso de depurador equipado com peneira com rasgos de 0,25 mm
T 624 cm-00	Teor de NaOH, N ₂ S e álcali total titulável no líquido de polpeamento

A polpa depurada foi branqueada com uso do processo CEH (Cloração-Extração alcalina-Hipocloração) em cinco etapas (Figura 4): cloração, extração alcalina e três etapas de hipocloração consecutivas. Para a cloração, a polpa foi diluída até a consistência de 1,5%. Gás cloro foi borbulhado na suspensão em baixa agitação. A cloração foi ajustada a pH 1,5 e a 25 °C e mantida nestas condições por 45 minutos, ou seja, durante toda a aplicação de cloro. Após essa operação, a suspensão fibrosa foi filtrada em peneira de 200 mesh. A fração líquida foi guardada para compor parte do efluente de branqueamento. A polpa foi lavada com 4 L de água corrente e, então, centrifugada para remoção de grande parte do líquido. Esse líquido de lavagem foi agregado ao efluente.

Para a extração alcalina dos contaminantes da polpa (Figura 4), uma solução de hidróxido de sódio a 10% foi aplicada à polpa com consistência de 10%. A carga de álcali foi de 5 kg para 100 kg de polpa. A suspensão com pH 13 foi acondicionada em saco plástico de polietileno duplo e foi homogeneizada manualmente. Os sacos plásticos foram colocados em um banho térmico a 60 °C por 120 minutos. A seguir, a polpa foi filtrada em peneira (200 mesh), lavada com 4 L de água corrente e centrifugada. A fração líquida foi recolhida e adicionada ao efluente.

Para a hipocloração a 60 °C por 180 minutos (Figura 4) a polpa foi diluída a 10% em água, e recebeu hipoclorito de sódio comercial (teor de cloro de 2,5%) na proporção de 1,5 kg para 100 kg de polpa. A polpa foi centrifugada e o líquido foi recolhido para compor o efluente. As duas etapas subsequentes de hipocloração foram repetidas nas mesmas condições do 1º estágio de hipocloração. Após o 3º estágio, a polpa sobre a peneira (200 mesh) foi lavada até atingir pH próximo à neutralidade. A polpa foi centrifugada e o líquido foi recolhido para compor o efluente. Assim, todas as frações líquidas das etapas de branqueamento formaram uma mistura (37 L) para produzir o fenômeno de equalização, similarmente ao que a indústria faz.

A reação de fotocatalise foi realizada em uma câmara fechada. Uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão OSRAM do tipo HQL250 (Quadro 2) foi usada como fonte de radiação visível (VHg) no reator foto catalítico (Figura 5). Uma fração de efluente (3000 mL) recebeu dióxido de titânio (3 g) e foi submetida à fotodegradação em um béquer (4000 mL) sob agitação com uso de um agitador magnético.

A fonte de radiação luminosa ficou a 30 cm da superfície (Figura 5), sendo ela reajustada conforme se retiravam as alíquotas (150 mL) de amostras. A mistura reagente foi agitada e mantida em torno de 25 °C por 4 h de radiação. Duplicatas das amostras foram retiradas para análises de diversos parâmetros (Quadro 1), sendo que os pontos apresentados são seus valores médios de duas produções de polpas e seus, respectivos, efluentes. O coeficiente de variação médio ($CV_{\text{médio}}$) dos valores de cor, DQO e DBO_5 foi determinado para a inferência de dispersão de dados.

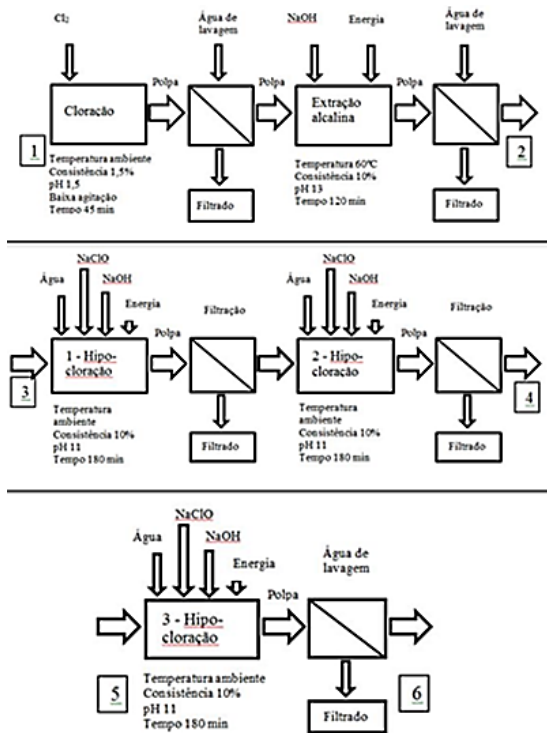


Figura 4 – Diagrama do branqueamento da polpa de celulose realizado em laboratório.
 Fonte: Os AUTORES.

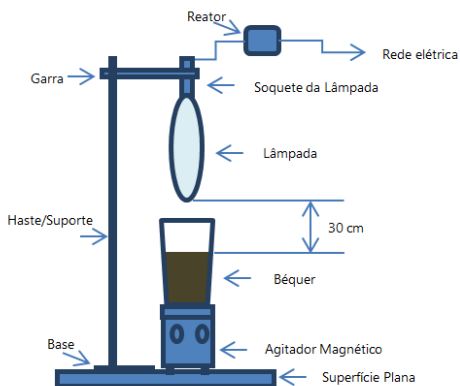


Figura 5 – Esquema do reator fotocatalítico
 Fonte: Os AUTORES.

Quadro 2 – Informações técnicas sobre a lâmpada Osram HQL250 de 250 W

Informações	Valor	Unidade
Código do Produto	HQL250	
Potência	250	W
Tensão	220	V
Corrente	1,14	A
Fluxo Luminoso	12.500	Lm
Eficiência Luminosa	50	Lm.W ⁻¹
Base	E40	
Dimensões (Diâmetro x Comprimento)	210 x 89	mm

4. TRATAMENTO DE EFLUENTE DO PROCESSO KRAFT POR FOTOCATÁLISE

A polpa celulósica Kraft e seu efluente de branqueamento foram produzidos laboratorialmente (Figuras 2 e 3) para evitar contaminação com outros produtos químicos ou efluentes de outras fontes do processo industrial. Os teores de álcali e de sulfidez do licor de cozimento Kraft foram similares aos de processo industrial, que de acordo com Cardoso (2006) são de 104,2 g.L⁻¹ (expressado em Na₂O) para álcali ativo, 96,71 g.L⁻¹ (em Na₂O) para álcali efetivo, 104,20 g.L⁻¹ (em Na₂O) para álcali total titulável e 14,37% para sulfidez.

Os teores dos macrocomponentes dos cavacos usados revelaram 49,25% de umidade, 70,82% de polissacarídeos (base seca), 26,4% de lignina Klason (base seca) e 3,8% de extrativos totais (base seca). Ao final do cozimento foram obtidos 535,7 g de polpa e 4400 ml de licor negro. O Fator H calculado (2.900) foi similar aos observado em processos industriais (ASSUMPÇÃO et al., 1988). O rendimento bruto (43,5%) foi muito similar ao rendimento depurado (42,8%). O pequeno valor para rejeito (0,7%), fibras fora da especificação industrial (Figura 6), revelou que a metodologia empregada foi eficiente.

O número Kappa 28,1 foi compatível com a ordem de grandeza observada industrialmente por Cardoso (2006), e como foi abaixo de 30, de acordo com Vasconcelos (2005) poderia ser eliminada pelo branqueamento por cloração.

Após as cinco etapas de branqueamento (Figura 4), a polpa apresentou uma alvura (89%) compatível com os valores industriais (90%) apresentados por Silva (2010). O rendimento da polpa branqueada (85,27%) revelou que 14,73% da polpa bruta foram solubilizadas. Essa carga de materiais orgânicos compôs o efluente equalizado, confirmada pelos altos valores de DQO, materiais calcináveis e carbono orgânico total (Tabela 1).



Figura 6 – Polpa rejeitada pela peneira de rasgos.
Fonte: Os AUTORES.

Tabela 1 – Características iniciais do efluente do branqueamento

Parâmetro		Parâmetro	
Cor*	12,33	DBO ₅ / DQO	0,17
pH	8,52	Materiais calcináveis (%)	1072,00
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	206,00	Carbono orgânico total (mg.L ⁻¹)	1073,5
DQO (mg.L ⁻¹)	1189,75	Toxicidade (h)	<1

*Absorbância em 465 nm (mg Pt-Co.L⁻¹).

O material solubilizado contém cerca de 90% da lignina residual do processo de cozimento e também hemicelulose e celulose degradadas pelos produtos químicos aplicados durante os estágios de branqueamento. De acordo com Cardoso (2006) e Dence e Reeve (1996) esse rendimento pode variar de acordo com a concentração dos reagentes, a temperatura e o tempo de residência em cada estágio do branqueamento ().

O efluente produzido apresentou coloração marrom escura intensa, confirmado pelo elevado valor de cor (Tabela 1) e que pode ser atribuída à eficiente fragmentação da lignina no estágio de oxidação com cloro e sua, subsequente, remoção no estágio de extração alcalina. Isso reforça a alta eficiência de branqueamento atribuída ao uso da cloração.

Os valores de DBO₅ e de DQO observados são compatíveis com valores descritos por Pereira (2007) para DBO₅, entre 200 e 800 mg.L⁻¹, e DQO, entre 500 a 1500 mg.L⁻¹. A relação DBO₅/DQO é frequentemente utilizada para verificar o grau de biodegradabilidade de um efluente. O valor encontrado (0,17) é menor do que o limite inferior (0,30) para ser considerado biodegradável de acordo com Morais et al. (2006),

logo esse efluente realmente apresentaria dificuldade em processos baseados em tratamentos biológicos.

Os valores de materiais calcináveis (1072 mg.L^{-1}) e COT ($1073,5 \text{ mg.L}^{-1}$) confirmam a presença de compostos orgânicos elevados. No entanto, esse efluente dificilmente poderia ser tratado eficientemente em estações de tratamentos biológicos convencionais (BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002).

O tempo de sobrevivência de 50% dos espécimes de *Artemia salina* foi inferior a 1 hora (Tabela 1) e, portanto foi atribuída elevada toxicidade ao efluente gerado no processo de branqueamento.

A fotocatalise reduziu a cor do efluente em 24% para 240 minutos de fotodegradação (Figura 7), a qual é menor do que 43% relatado por Coelho et al. (2014) com o uso de radiação ultravioleta para o mesmo tipo de efluente e nas mesmas condições. A descoloração foi mais intensa durante os 120 minutos iniciais. A tendência de comportamento dos pontos experimentais sugere que a fotodegradação é limitada quanto à redução de cor.

A DBO₅, parâmetro que estima o potencial de biodegradação da matéria orgânica no efluente, era de inicialmente 206 mg.L^{-1} , sendo quase o dobro relatado por Balcioglu et al. (2007) para este tipo de efluente industrial (175 mg.L^{-1}) mas de acordo com Moraes (2006) pode atingir 534 mg.L^{-1} em branqueamentos tipo ECF (livre de cloro elementar). A fotodegradação apresentou redução de DBO₅ na ordem de 14,9% para uma exposição de 240 minutos (Figura 8), sendo menos da metade (40%) observado por (Coelho et al., 2014) para fotoativação ultravioleta.

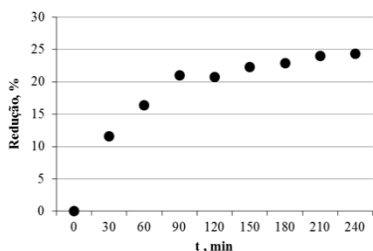


Figura 7 – Redução de cor ao longo do tempo de fotodegradação ($CV_{\text{médio}} = 1,96\%$).
Fonte: Os AUTORES.

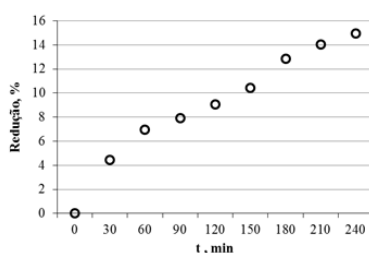


Figura 8 – Redução da DBO₅ ao longo do tempo de fotodegradação ($CV_{\text{médio}} = 9,78\%$).
Fonte: Os AUTORES.

A DQO teve seu valor inicial (1.190 mg.L^{-1}) reduzido a 834 mg.L^{-1} , ou seja, 29,8% (Figura 9). No caso da fotoativação com radiação ultravioleta, a redução atingiu 50%. A redução pela fotoativação visível foi maior para a DQO (355 mg.L^{-1}) do que para a DBO₅

(30,75 mg.L⁻¹), o que sugere que as moléculas não biodegradáveis são mais facilmente fotodegradadas, o que pode ser observado pelo aumento do valor da relação DBO₅/DQO (Figura 10).

A relação DBO₅/DQO inicial era 0,17 e aumentou para 0,20 após 30 minutos de fotodegradação (Figura 10). Esse valor não mudou significativamente a partir desse ponto, embora tenha sido apontada uma pequena melhora até atingir 0,21 após 240 minutos de fotodegradação. Logo, a fotodegradação aumenta a relação DBO₅/DQO, mas não atinge valor igual ou superior a 0,3 para ser considerada, de acordo com Morais et al. (2006) e Karrer, Ryhiner e Heinzle (1997) biodegradável.

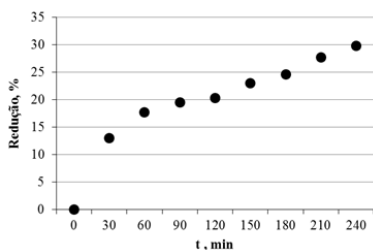


Figura 9 – Redução da DQO ao longo do tempo de fotodegradação (CV_{médio} = 1,58%).
Fonte: Os AUTORES.

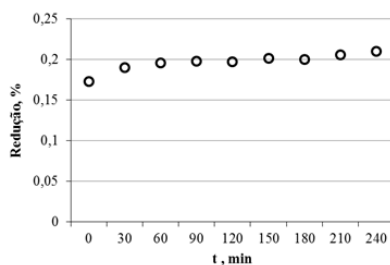


Figura 10 – Evolução da relação DBO₅/DQO ao longo do tempo de fotodegradação.
Fonte: Os AUTORES.

A. salina é uma espécie residente natural de corpos hídricos salgados e é um bioindicador ecotoxicológico apropriado de ambientes aquáticos poluídos, sendo especialmente controle de água salgada (BUSTOS-OBREGON; VARGAS, 2010).

A fotólise, assistida ou não, tem sido relatada como eficiente na redução de toxicidade estimada com *A. salina*. Por exemplo, a fotólise associada a peróxido de hidrogênio degradou o fármaco nimesulida, um anti-inflamatório, com taxas de sobrevivência de 79% para *A. salina* mesmo com a geração de dezenas de subprodutos (SILVA et al., 2018).

No caso de efluentes da indústria de polpa de celulose e papel, Tambosi et al. (2006) relataram toxicidade aguda para *Artemia salina* de efluentes tratados com processo tipo Fenton, mas nenhuma toxicidade foi registrada antes do tratamento com diferentes concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio. Tal resultado foi parcialmente atribuído aos resíduos de peróxido de hidrogênio ou compostos parcialmente oxidados. Com base neste fato, a tolerância deste bioindicador foi avaliada para o efluente bruto (controle ou tempo "zero") ou tratado em três diferentes intervalos de foto-oxidação (Figura 11).

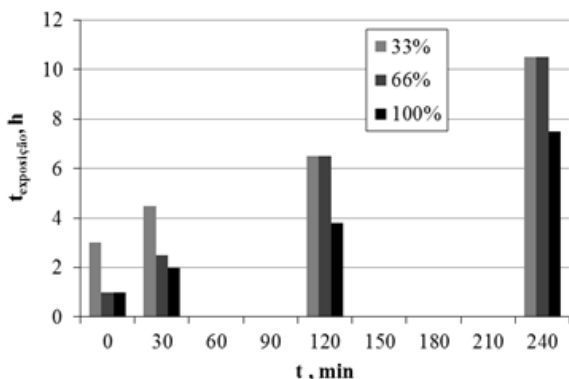


Figura 11 – Redução de toxicidade² do efluente exposto a diferentes tempos de fotodegradação.
Fonte: Os AUTORES.

A biotolerância foi tanto maior quanto o tempo em que o efluente foi fotodegradado, o que sugere uma evidente redução de toxicidade. Assim, a fotocatalise reduziu a toxicidade do efluente para a *Artemia salina*. Deste modo, após 4 h de fotodegradação, o bioindicador pode resistir a um tempo de exposição de até 650% superior ao controle. Isso indica que os compostos tóxicos presentes no efluente estão sendo também destruídos, e que os compostos que possam estar em formação possuem toxicidade menor do que aqueles originalmente presentes no efluente.

O efeito de diluição do efluente também foi benéfico, sendo que apenas uma diluição a 33% revelou uma sobrevida de 300%. Isto confirma também o relato de Tambosi et al. (2006) de que o efluente equalizado, misturando os diversos tipos produz diluição dos componentes mais tóxicos, pode não ser detectado pela toxicidade aguda avaliada pela *A. salina*. O efeito da diluição é menos evidente para o efluente tratado, sendo que não é perceptível influência após 120 h de foto-oxidação, fato que evidencia a eliminação de substâncias tóxicas. Em estudo similar Coelho et al. (2014) com fotoativação ultravioleta revelou uma capacidade de aumentar o tempo de sobrevida em mais que 1.000%, ou seja, a fonte de energia radiante mais energética do que a radiação visível é mais eficiente na degradação das moléculas mais tóxicas.

Dentro do exposto, a associação entre a fotocatalise e tratamento biológico é recomendada. Essa fotocatalise pode ser mais eficiente se concentradores de luz visível, como coletor parabólico, for utilizado (MACHADO et al., 2003), ou uso de radiação ultravioleta (COELHO et al., 2014). Sabe-se que um tratamento com lodo ativado puro

² Quanto maior o tempo de exposição com sobrevida de 50% de indivíduos de *Artemia salina*, menor a toxicidade.

conseguiria reduzir entre 10 e 30% de matéria orgânica em 20 dias, mas é menos eficiente do que a fotoativação com radiação ultravioleta. A fotodegradação previa é muito mais rápida e elimina também matéria não biodegradável e de acordo com Bertazzoli e Pelegrini (2002) deve ser usada como uma etapa preliminar em futuros projetos para implantação de uma planta de tratamento de efluentes. Nesse sentido, Araújo et al. (2014) recomendam um tratamento biológico complementar deve ser realizado.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção de polpa celulósica branqueada por cloração é barata e eficiente, sendo comprovada e reprodutível em escala laboratorial nos mesmos níveis dos parâmetros do produto industrial. O efluente de branqueamento avaliado neste estudo revelou cor e compostos orgânicos em altos níveis de poluição.

Apesar do mecanismo distinto da fotoativação do TiO_2 pela luz visível, a fotodegradação do efluente do processo de branqueamento CEH reduziu a poluição expressada como redução de cor, DBO_5 e DQO, sendo destacado seu efeito de degradação de matéria não biodegradável, bem como baixou significativamente a toxicidade. No entanto, o nível de redução foi limitado, o que sugere que deva ser usado como um pré-tratamento de baixo custo a ser complementado por outros métodos; por exemplo, pelo tratamento biológico.

Esses resultados são promissores para o desenvolvimento de sistemas ambientais sustentáveis e de baixo custo para a produção de celulose e papel, o que é essencial para a sociedade. No entanto, há necessidade de estudos complementares, como a dopagem do agente de catálise para aumentar sua eficiência, análise econômica, ente outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 6039: Papel, cartão e papelão - Determinação da umidade por secagem em estufa*. Rio de Janeiro, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 9382: Produtos orgânicos e inorgânicos - Determinação da perda por calcinação*. Rio de Janeiro, 1985.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 9383: Produtos orgânicos sólidos - Determinação da umidade e outros materiais voláteis nas condições do teste*. Rio de Janeiro, 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 14001: Pastas celulósicas - Determinação de material solúvel em diclorometano*. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 14003: Pastas celulósicas - Determinação da consistência*. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 14030: Pastas celulósicas - Desagregação a úmido em laboratório*. Rio de Janeiro, 1998.

ASSUMPCÃO, R. M. V. et al. Polpação Química. In: *SENAI; IPT Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. São Paulo: Escola SENAI "Theobaldo de Nigris", 1988. 964p.

BALCIOGLU, A. et al. Merits of ozonation and catalytic ozonation pre-treatment in the algal. *Journal of Environmental Management*, Istanbul, v.85, p.918-929, 2007.

BERNABEU, A.; VERCHER, R.F.; SANTOS-JUANES, L.; SIMÓN, P.J.; LARDÍN, C.; MARTÍNEZ, M.A.; VICENTE, J.A.; GONZÁLEZ, R.; LLOSÁ, C.; ARQUES, A.; AMAT, A.M. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*. v. 161, n. 1, p. 235-240, 2011.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, v.25, n.03, p.477-482, 2002.

BIERMANN, C. J. Pulping Fundamentals. In: _____. *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2ª. ed. San Diego: Academic Press, vol. I, 1996. Cap. 3, p.55-100.

CARDOSO, G. S. *Fabricação de Celulose*. Curitiba: SENAI, 2006. 350p.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. Atlanta: Tappi Press, 1996.

BUSTOS-OBREGON, E.; VARGAS, Á. Chronic toxicity bioassay with populations of the crustacean *Artemia salina* exposed to the organophosphate diazinon. *Biological Research*, v. 43, n. 3, p. 357-362, 2010.

DALPONTE, I.; MATHIAS, A. L.; WEINSCHUTZ, R.; JORGE, R. M. M. Remoção de poluentes utilizando processos oxidativos avançados. In: _____. *MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL: soluções, Tecnologias e Estratégias Aplicadas à Gestão*. 1ª. ed. Curitiba: UFPR, SENAI, Universität Stuttgart, 2016. Cap. 1, p.12-32.

CARDOSO, G. S. *Fabricação de Celulose*. Curitiba: SENAI, 2006. 350p.

HISE, R. Chlorination. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. Atlanta: Tappi Press, 1996. Cap.2, p.9-28.

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

KARRER, N. J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. *Water Research*, v.31, p.1013-1020, 1997.

MACHADO, A. E. H., MIRANDA, J. A.; FREITAS, R. F.; DUARTE, E. T. F. M.; FERREIRA, L. F.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; RUGGIERO, R.; SATTLER, C.; OLIVEIRA, L. Destruction of the organic matter

present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 155, p. 231–241, 2003

MORAIS, A. D. A. *Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada*. 2006. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa.

MORAIS, J. L. D.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, v.29, n.01, p.20-23, 2006.

HACH. Methods. Metodologia disponibilizada pelo fornecedor. Acesso em 08 de jul. 2010. Disponível em: <http://www.hach.com>

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S.M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K; ENTEZARI, M. H., DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, p.331–349. 2012.

PEREIRA, R. D. O. *Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose Kraft*. 2007. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa.

REED, L.J.; MÜENCH, H. A simple method of estimating fifth percent endpoints. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*, v.27, p.495-497, 1938.

RIGATTO, P. A.; DEDECEK, R. A.; MATOS, J. L. Monteiro de. Influência dos atributos do solo sobre a qualidade da madeira de *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft. *Revista Árvore*, v. 28, n. 2, p. 267-273. 2004 .

SANTOS, F.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012 .

SILVA, D. D. J. *Química da parte úmida em processo de fabricação de papel - interações em interfaces sólido-líquido*. 2010. 325p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola politécnica da Universidade de São Paulo.

SILVA, D. A.; CAVALCANTE, R. P.; CUNHA, R. F.; MACHULEK JUNIOR, A.; OLIVEIRA, S. C. Optimization of nimesulide oxidation via a UV-ABC/H₂O₂ treatment process: Degradation products, ecotoxicological effects, and their dependence on the water matrix. *Chemosphere*, v. 207, p. 457-468, 2018.

SIXTA, H.; RUTKOWSKA E. W. Estudo cinético abrangente da polpação Kraft de *Eucalyptus globulus*. *O Papel*, p.68-81, 2007.

TAMBOSI, J. L.; DI DOMENICO, M.; SCHIRMER, W. N.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. *Journal of Chemical technology and Biotechnology*. v. 81, p. 1426–1432, 2006.

TAPPI. *Preparation of wood for chemical analysis - T204 cm-97*. Atlanta: Tappi Press, 1997.

TAPPI. *Pulp screening (Valley-type screening device) - T278cm-99*. Atlanta: Tappi Press, 1999.

TAPPI. *Analysis of Soda and Sulfate White and Green Liquors - T624 cm-00*. Atlanta: Tappi Press, 2000.

VASCONCELOS, F. S. R. D. *Avaliação do processo SuperBatch™ de polpação de Pinus taeda*. 2005. 106p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba. 2005.

FLORAÇÃO DE *Cylindrospermopsis raciborskii*
NA REPRESA DE ALAGADOS, PONTA GROSSA, PARANÁ

JOÃO GOMES
SANDRA MARA PEREIRA DE QUEIROZ
REGINA WEINSCHUTZ
ALVARO LUIZ MATHIAS



FLORAÇÃO DE *Cylindrospermopsis raciborskii* NA REPRESA DE ALAGADOS, PONTA GROSSA, PARANÁ

As fontes hídricas de água bruta em regiões temperadas têm apresentado floração que podem causar danos ambientais. A *Cylindrospermopsis raciborskii* tem sido frequentemente relatada como o principal organismo neste desenvolvimento exagerado de cianobactérias. Essa água bruta pode ser tratada para viabilizar seu uso para consumo humano, mas com maior dificuldade; e, eventualmente, sem garantir a proteção da saúde de quem a consome. Compreender os agentes que estimulam seu desenvolvimento é essencial para evitar a floração, inclusive com a possibilidade de criar modelos matemáticos no caso de se conhecer detalhadamente a evolução temporal desses parâmetros. Vários fatores têm sido descritos, mas não há consenso. Aparentemente, cada corpo hídrico apresenta fatores próprios e precisa ser estudado de modo amplo, sendo assim esse estudo complementa o conhecimento previamente descrito sobre floração na represa de Alagados, que é a fonte de água a ser tratada para população de um dos grandes municípios paranaenses, com o intuito de aprofundar a compreensão científica de um fenômeno que não havia sido relatado antes do ano 2000.

1. FLORAÇÃO DE ALGAS E CIANOBACTÉRIAS

Floração é a proliferação excessiva de algas que causam problemas ambientais e preocupantes devido à toxicidade de metabólitos secundários das cianobactérias. Isso pode comprometer a segurança da água doce causando doença nos seres humanos e no gado. Florescimentos têm sido relatadas desde o século XVIII (SMITH, DANIELS, 2017), sendo que as frequências e as intensidades têm sido maiores atualmente (ANTTILA et al., 2018). As cianobactérias apresentam adaptações morfológicas, fisiológicas, ecológicas e bioquímicas que permitiram a colonização de diferentes tipos de *habitat* (HOEK et al., 1995; LEE, 2008; PAERL, PAUL, 2012).

A organização celular das cianobactérias é muito semelhante às bactérias Gram-negativas, mas, diferentemente destas, apresentam clorofila-A e pigmentos acessórios nos tilacóides (RAVEN, EVERT, EICHHORN, 2007). Logo, elas produzem oxigênio como subproduto da fotossíntese, o que pode ter contribuído com o aumento de teores de oxigênio da atmosfera proterozóica, e, conseqüentemente, a evolução de organismos aeróbios eucariotos (LEE, 2008). As cianobactérias formam florações em ecossistemas aquáticos eutróficos na superfície da água continental conferindo gosto e odor desagradáveis à água para consumo humano (PADISÁK, 1997). Esse crescimento massivo também tem ocorrido anualmente e com maior intensidade em oceanos, o qual tem sido atribuído a excedente de nutrientes de fontes antropogênicas e processos internos do

ecossistema. A sua previsão é essencial para gestão ambiental. Por exemplo, um indicador (CyaBI ou *Cyanobacterial Bloom Indicator*) comparativo com um bom estado ambiental para a avaliação ecossistêmica da eutrofização em áreas marinhas foi desenvolvido adequadamente com modelagem de informações sazonais da duração, volume e gravidade das proliferações de algas derivadas de dados de observação da Terra por dados de satélites, sendo que também foram geradas e usadas as correspondentes estimativas de concentração de clorofila-A e de turbidez da água marinha (ANTTILA et al., 2018).

A modelagem matemática também tem sido desenvolvida para o gerenciamento de floração em rios, como é o caso do Rio Han; causada por três grupos dominantes de algas: diatomáceas, algas verdes e cianobactérias. O teor de clorofila-A, variáveis físicas, como nível médio de água e temperatura, e outras variáveis de qualidade da água (carbono orgânico total - COT, fósforo total, fósforo inorgânico, nitrogênio total, amônia, nitrato e oxigênio dissolvido), bem como taxas de crescimento máximas diferentes para grupos de algas e para as regiões a montantes e a jusante da área de estudo, foram tratadas para refletir adequadamente as observações de campo. Fósforo total e nitrogênio total, COT e clorofila-A apresentaram a maior acurácia dependendo da hipótese estabelecida, o que revela a dificuldade de identificar e atribuir efeito destes parâmetros (KIM, LEE, SEO, 2017). Assim posto, é difícil fazer gerenciamento de floração e, portanto, é essencial estudar detalhadamente os tipos de agente de floração e agentes promotores para cada local.

A presença de *Cylindrospermopsis raciborskii* tem aumentado nas regiões temperadas nos últimos 20 anos e sua sobrevivência e proliferação em áreas temperadas do mundo deve ser maior devido à projeção de aumento da temperatura global. Essa cianobactéria demonstrou ser uma boa competidora em muitos sistemas aquáticos devido a sua capacidade de se adaptar às condições de baixa luminosidade, sua ampla tolerância à temperatura e sua capacidade de obter diferentes formas de nitrogênio e fósforo. Esta adaptabilidade permitiu florescer em condições menos que ótimas. Logo, um grande problema de biossegurança e de perda de diversidade desses sistemas deve ocorrer em breve (SINHA et al., 2012). Por exemplo, o caso específico da adaptabilidade da *Cylindrospermopsis raciborskii*, as taxas específicas de crescimento em meios sintéticos contendo com β -glicerol fosfato, D-glicose-6-fosfato e ácido (2-aminoetil) fosfínico comprovaram que são significativamente maiores do que isenta de fonte de fósforo (controle). Da mesma forma, as taxas de atividade fotossintética (rendimento quântico máximo, taxa máxima de transporte de elétrons e eficiência fotossintética) também foram mais elevadas em meio com D-glucose-6-fosfato. Logo, a disposição de biomoléculas com fósforo favorece a ocorrência de sua floração (BAI et al., 2014). Essas biomoléculas fosforadas podem ser disponibilizadas por organismos mortos, ou seja, a floração é realimentada e provoca um enorme impacto ambiental deletério.

Os primeiros casos de floração por cianobactérias na represa de Alagados foram registrados no início do ano 2000 (NUCLEAN, 2002) e a *Cylindrospermopsis raciborskii* foi a espécie predominante (RODRIGUES, PACHECO, 1997). Esse fenômeno foi atribuído à capacidade de produção de cianotoxinas (CLEMENTE, 2009), como a *Cilindropermopsina*, sendo hepatotóxica, e a saxitoxina, sendo neurotóxica (FASTNER et al., 2007; SHAW et al., 1999; SILVA et al., 2011).

As *C. raciborskii* presentes na água bruta a ser tratada podem ser removidas eficientemente e intactamente, sem liberação das toxinas, com cloreto férrico e de polialumínio ($>10 \text{ mg.L}^{-1}$). Por outro lado, um grande excesso ($>15 \text{ mg.L}^{-1}$) pode provocar rompimento celular e liberá-las; fenômeno que também pode ocorrer na estocagem do lodo (LI et al., 2018); sendo que, a contaminação de água potável com cianotoxinas resultou em envenenamentos agudos maciços, enquanto exposição a longo prazo de água potável com baixas concentrações está associada a doenças crônicas (WEIRICH, MILLER, 2014).

No caso específico da produção de água para consumo humano da represa de Alagados, a floração também aumentou o custo de produção, tendo sido relatado um gasto adicional de 58% de gastos para aquisição de insumos químicos, sendo devido ao uso extraordinário de carvão ativado (1.889,2%), coagulante (19,6%) e polímero (21,0%) na situação de floração (BELÓ, MATHIAS, GONTARSKI, 2018).

Dois ciclos biogeoquímicos complexos e interdependentes foram propostos para explicar os florescimentos de cianobactérias, eutrofização de lagos e aquecimento climático. Um estudo de microcosmo revelou que a decomposição das florações de cianobactérias induziu redução de pH, hipóxia e condições redutoras na água sobrejacente. Nesse caso, uma grande quantidade de nutrientes liberados promoveu condições propícias para nova floração. Assim, o carbono orgânico produzido pelas cianobactérias foi mineralizado a CH_4 e CO_2 , sendo, estatisticamente ($p>0,01$), diretamente proporcional à quantidade de células rompidas em relação aos teores preexistentes nos sedimentos. A produção de N_2O foi muito pequena, sendo que revelou que a decomposição das florações exerceu uma retroalimentação positiva sobre o aquecimento climático e a eutrofização dos lagos. Assim, essas conexões devem ser consideradas na gestão futura dos ecossistemas aquáticos. (YAN et al., 2017).

Dentro dessa hipótese, a bacia hidrográfica da represa de Alagados recebe nutrientes da agricultura anual (40%), floresta em estágio avançado (20%), florestas em estágio inicial (5%), pastagens e campos remetendo à pecuária local (22%) e mata ciliar (11%). As regiões ao centro e na cabeceira da bacia apresentam uma boa cobertura de mata ciliar ao redor dos córregos de água, assim como a noroeste da bacia. No entanto, há também carência de mata ciliar e ocupação urbana inadequada das margens do entorno em algumas regiões (SANEPAR, 2010). Assim, alguns parâmetros de ação antrópica podem estar associados aos episódios de ocorrência de floração e devem ser

determinados (PAERL; PAUL, 2012). Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar a floração da *Cylindrospermopsis raciborskii* e relacioná-la com os parâmetros geográficos e físico-químicos da represa de Alagados.

2. METODOLOGIA ADOTADA PARA AVALIAR A FLORAÇÃO DE *C. RACIBORSKII* NA REPRESA DE ALAGADOS

A bacia hidrográfica de Alagados situa-se no quadrante sudeste do Estado do Paraná e os limites da represa são 24°52' a 25°05' de latitude S e 49°46' a 50°06' de longitude W.

As amostras foram coletadas entre 10 h e 12 h na região de captação de água da Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, em Ponta Grossa. Algumas amostragens não puderam ser realizadas por dificuldades operacionais. A medição da temperatura do ar e da água foi realizada no momento da coleta (*in situ*) com uso de um termômetro digital portátil. As coletas foram realizadas mensalmente. As amostras foram colhidas no período de março de 2008 a novembro de 2010, embaladas em frascos de polietileno e acondicionadas em caixas térmicas.

Os métodos utilizados nas análises físico-químicas e bacteriológicas (Tabela 1) seguiram os procedimentos descritos nas Instruções de Trabalho de Laboratório (IT/LAB) da SANEPAR, as quais foram baseadas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005; SANEPAR, 2011).

Tabela 1 – Coeficiente de determinação observado entre a densidade de células ($\text{cel.}\mu\text{L}^{-1}$) e o parâmetro a ser correlacionado

Parâmetro	R ²	Parâmetro	R ²
Turbidez (NTU)	0,2048	Índice pluviométrico (mm.mês^{-1})	0,0529
pH	0,0136	T _{água} (°C)	0,0628
Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	0,0131	Insolação (h.mês^{-1})	0,0173
NH ₄ ⁺ (mg.L^{-1})	0,0117	OD (mg.L^{-1})	0,0021
NO ₃ ⁻ (mg.L^{-1})	0,1853	DBO ₅ (mg.L^{-1})	0,0122
NO ₂ ⁻ (mg.L^{-1})	0,0977	DQO (mg.L^{-1})	0,0815
P _{total} (mg.L^{-1})	0,0005	Coliformes totais (NMP.mL ⁻¹)	0,0122
P _{reativo} (mg.L^{-1})	0,0356	Coliformes tolerantes (NMP.mL ⁻¹)	0,1397

Informações acerca de pluviosidades foram obtidas do Instituto das Águas do Paraná (2011), o qual possui os dados das principais estações meteorológicas do Estado. Os elementos informativos de insolação sobre a bacia hidrográfica do manancial de Alagados foram obtidos diretamente do site do Observatório Nacional (2011), a partir das coordenadas geográficas. O coeficiente de determinação (R^2) foi usado para avaliar a correlação linear sendo que foram usados os valores de cianobactérias superior a 2.000, que é o limite máximo recomendado pela Organização Mundial da Saúde (CETESB, 2013). A avaliação visual gráfica de comportamento dos parâmetros dois a dois também foi usada para estimar a inter-relação.

3. RESULTADOS OBTIDOS NESTE ESTUDO PARA A REPRESA DE ALAGADOS

A turbidez de água marinha tem sido usada para estimar a população de floração (ANTTILA et al., 2018), mas não houve correlação relevante entre a turbidez e o número de células superior a 2.000. Este valor é o limite de segurança à saúde humana (Figura 1) pela Organização Mundial da Saúde (CETESB, 2013). Também não houve correlação com os demais parâmetros (Tabela 1). Destacando que o coeficiente de determinação (R^2) tende a ser 1 (em módulo) quando há forte correção e 0 quando não há.

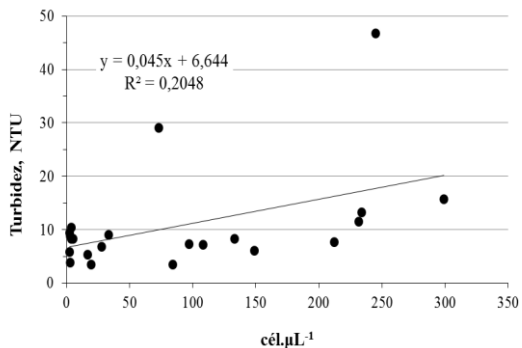


Figura 1 – Relação entre turbidez e a floração de cianobactérias na represa de Alagados.

A falta de correlação observada pode ser atribuída à grande adaptabilidade da *Cylindrospermopsis sp.*, sendo que a complexidade ecológica demanda maior frequência de amostragem. No caso da última hipótese, a modelagem de floração no rio Nakdong também utilizou o R^2 como um parâmetro estatístico de relação entre número de cianobactérias e a grandeza de diversos parâmetros num período de 2004 a 2015, sendo que também revelou valores baixos; entre 0,25 a 0,50. No entanto, considerados suficientemente adequados para criação de um modelo preditivo (BAE,SEO, 2018). Nesse

sentido, a Análise de Componentes Principais, o que foi confirmado pela Análise Hierárquica de Agrupamentos, com os dados históricos de janeiro de 2003 a agosto de 2014 não discriminou as classes de níveis de cianobactérias (<2.000, 2.000 a 20.000, 20.000 a 50.000 e >50.000 cels.mL⁻¹) baseadas em normas brasileiras (BELÓ, MATHIAS, GONTARSKI, 2018).

3.1. RELAÇÃO DA PRESENÇA DE *C. RACIBORSKII* COM TURBIDEZ, pH E CONDUTIVIDADE

A predominância de *Cylindrospermopsis raciborskii* em floração foi relatada em 47 lagos do Uruguai e a relação foi atribuída à turbidez (VIDAL, KRUK, 2008), o que também ocorreu na Represa de Alagados, sendo entre 86 a 96% desta cianobactéria. Não houve correlação direta entre o número de células e a turbidez, bem como para o pH e a condutividade. Salienta-se que a presença das células provoca turbidez (ANTTILA et al., 2018), redução de pH (YAN et al., 2017) e disponibiliza fosfato de biomoléculas fosforadas (BAI et al., 2014) que, se excretado, pode contribuir para a alteração de condutividade.

Houve vários pontos de comportamento congruente e divergente, ao longo do tempo, o que impossibilitou confirmar a relação entre os dois parâmetros. A turbidez da água também sofreu grande variação (Figura 2), sendo que maior valor (46,8 NTU) foi identificado em abril de 2008. Nesse sentido, não foi possível revelar a fonte deste incremento de turbidez, tampouco se este fato é decorrente da maior presença de cianobactérias, sobretudo porque a atividade agropecuária, que ocupa 62% da bacia, pode contribuir com partículas que aumentam a turbidez, notadamente em período de movimentação de solo (SANEPAR, 2010).

O pH superior a 8 tem sido descrito como um fator relevante para estimular florações de *C. raciborskii*, uma vez que um pH superior ou levemente inferior a 8 foi geralmente observado na maioria dos casos de florações de 39 reservatórios no nordeste brasileiro (BOUVY et al., 2000). Por outro lado, essa influência não foi comprovada em Alagados. O valor do pH no ponto de captação da represa sofreu grandes variações ao longo dos meses (Figura 3); destaca-se, pH superior a 8 entre fevereiro e abril de 2009 e entre outubro e dezembro de 2010. O maior valor (9,1) foi observado em março de 2009, o que foi acompanhado pelo pico de floração, observado, porém, no mês subsequente, em abril de 2009 (300 cel.µL⁻¹). Por outro lado, o valor extraordinariamente elevado também não pode ser atribuído a algum fato natural ou antrópico.

A condutividade parece ter um comportamento proporcional à floração (Figura 4), no entanto, o valor de agosto de 2008 (70 µS.cm⁻¹) destoa dessa relação, bem como os valores obtidos a partir de setembro de 2010, mas esse fato pode ser associado à condição multifatorial (VIDAL, KRUK, 2008).

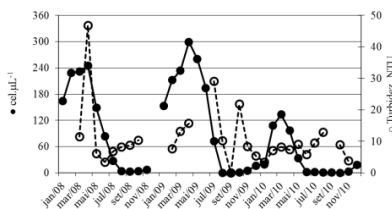


Figura 2 – Relação entre turbidez e a floração de cianobactérias na represa de Alagados.

Fonte: Os AUTORES, (2018)

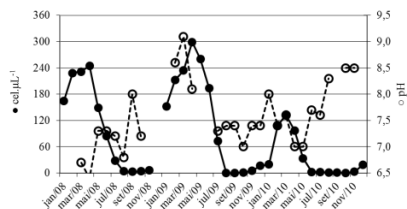


Figura 3 – Relação entre pH e a floração de cianobactérias na represa de Alagados.

Fonte: Os AUTORES, (2018)

Assim, a condutividade é menos crítica; como relatado por Soares et al. (2009), pois a floração de cianobactérias não foi influenciada pela condutividade, ficando próximas de $30 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, durante as sazonalidades das florações. Também, Padišák (1997) relatou uma condutividade em torno de $4.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para floração de *C. raciborskii* em um lago no Egito, bem como em torno de $2.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ em um lago na Venezuela. Essa expressiva amplitude leva a crer que essa cianobactérias apresenta grande tolerância a diferentes concentrações de íons no meio aquático.

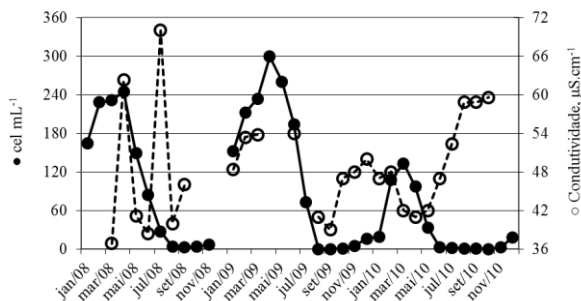


Figura 4 – Relação entre condutividade e a floração de cianobactérias na represa de Alagados

Fonte: Os AUTORES, (2018)

3.2. RELAÇÃO DA PRESENÇA DE *C. RACIBORSKII* COM AMÔNIO, NITRITO OU NITRATO

O aporte de nutrientes em um lago ou reservatório, combinado com condições climáticas favoráveis, tem sido considerado como principal justificativa do surgimento e predominância de *C. raciborskii* em corpos de água (BORMANS, FORD, FABRO, 2005; BOUVY et al., 2000; BUCH, 2009; CARMICHAEL, 1992; FALCONER, HUMPAGE, 2006; KENESI et al., 2009; MATSUZAKI, MUCCI, ROCHA, 2004; OLIVEIRA e MOLICA, 2003;

WIEDNER, RÜCKER, WEIGERT, 2007). Nitrogênio e fósforo são nutrientes comumente associados a este fenômeno (BURFORD, McNEALE, McKENZIE-SMITH, 2006; CARMICHAEL, 1992; KIM, LEE, SEO, 2017; YUNES et al., 1998). No entanto, os perfis de teor de amônio (NH_4^+) (Figura 5) e de nitrato (NO_3^-) (Figura 6) não puderam ser diretamente relacionados com a floração (Tabela 1).

O teor elevado de amônio, com pico em outubro de 2008 ($0,86 \text{ mg.L}^{-1}$), pode ter contribuído com o aumento populacional das cianobactérias alguns meses depois (Figura 5), sendo que, seus teores não excederam a $0,30 \text{ mg.L}^{-1}$ e não houve grandes florações de cianobactérias após abril de 2009; com exceção do período entre fevereiro e abril de 2010. A presença de amônio pode ser decorrente da biotransformação consecutiva de nitrato a nitrito (NO_2^-) e, deste em amônio. Isso pode ajudar a explicar o pico de nitrato (Figura 6) em agosto de 2008 e os baixos valores de nitrito neste período, também avaliados neste estudo. Assim, o teor de nitrato também não apresenta relação direta com a floração (Figura 6), porquanto nos meses de maior floração, fevereiro e junho de 2009, evidenciou-se valor mais baixo, $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$.

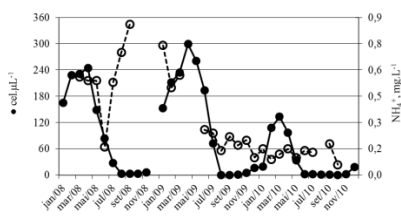


Figura 5 – Relação entre a concentração de amônio e a floração de cianobactérias na represa de Alagados.

Fonte: Os AUTORES, (2018)

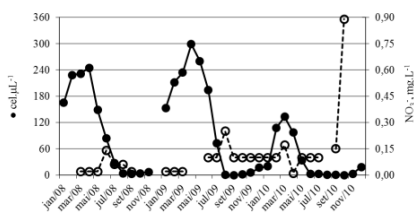


Figura 6 – Relação entre a concentração de nitrato e a floração de cianobactérias na represa de Alagados.

Fonte: Os AUTORES, (2018)

Esse comportamento independente também foi relatado em estudos prévios. Kenesi et al. (2009) concluíram que *C. raciborskii* é capaz de crescer rápido e manter uma alta biomassa mesmo com limitação de fósforo, mas com presença de íon amônio. Mesmo assim, sugerem que para melhorar a qualidade da água de um lago, é mais importante reduzir o aporte de fósforo do que de nitrogênio. Assim, o amônio ameniza a deficiência de outras formas de nitrogênio menos biodisponíveis, como o nitrato, bem como inibe a fixação de nitrogênio atmosférico (N_2) e a formação de heterócitos. Saker, Neilan e Griffiths (1999) descreveram duas formas de *C. raciborskii* diferentes em uma mesma represa na Austrália, uma forma reta e outra espiralada. A forma espiralada apresentou maior crescimento quando havia concentrações maiores de compostos nitrogenados. Na represa de Alagados, a forma predominante de *C. raciborskii* era de

formato retilíneo, o que demonstra que a disponibilidade limitada da fonte de nitrogênio não impede a floração (Figura 5 e 6).

3.3. RELAÇÃO DA PRESENÇA DE *C. RACIBORSKII* COM FÓSFORO TOTAL E REATIVO

As concentrações de fósforo total (Figura 7) e reativo (ou ortofosfato) (Figura 8) não revelaram comportamento consistente com a floração de cianobactérias, ao contrário da relação diretamente proporcional observada para adição de solução de fósforo inorgânico, principalmente para a *C. raciborskii* (CARMICHAEL, 1992; POSSELT, BURFORD, SHAW, 2009). Cabe ressaltar que esse organismo tem capacidade de armazenar fósforo, o que justifica a aparente independência no meio ambiente. Esta característica é também um dos fatores que contribui para sua predominância em relação a outras espécies (BORMANS, FORD, FABRO, 2005).

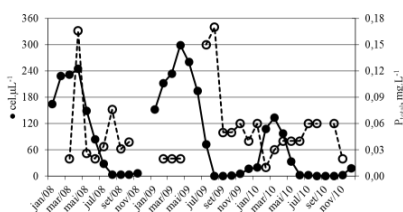


Figura 7 – Relação entre a concentração de fósforo total e a floração de cianobactérias na represa de Alagados

Fonte: Os AUTORES, (2018)

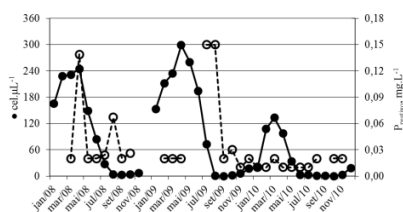


Figura 8 – Relação entre a concentração de fósforo reativo e a floração de cianobactérias na represa de Alagados.

Fonte: Os AUTORES, (2018)

3.4. RELAÇÃO DA PRESENÇA DE *C. RACIBORSKII* COM PLUVIOSIDADE

Ahn, Chung e Ho (2002) definiram as condições geomorfológicas da represa e o aumento de pluviosidade em uma represa na Coréia do Sul como responsáveis pelo aporte de nitrogênio e fósforo. A relação da pluviosidade com a floração de cianobactérias tem sido confirmada por vários autores (BOUVY, et al., 2000; BRANCO, SENNA, 1994; SAUTER, JONES, 2005; VIDAL, KRUK, 2008), mas não foi evidente em Alagados (Figura 9). Esse fato é consistente com a falta de relação dos diversos valores de compostos nitrogenados e fosforados, bem como o possível aporte pela água pluvial.

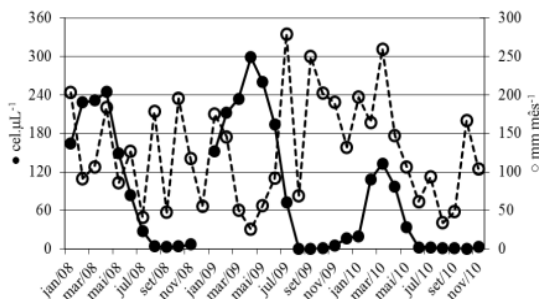


Figura 9 – Relação entre a pluviosidade e a floração de cianobactérias na represa de Alagados.
Fonte: Os AUTORES, (2018).

3.5. RELAÇÃO DA PRESENÇA DE *C. RACIBORSKII* COM TEMPERATURA DA ÁGUA E INSOLAÇÃO

A floração de cianobactérias tem sido relacionada à temperatura da água (CARMICHAEL, 1992; BORMANS, FORD, FABRO, 2005; BRIAND et al., 2004; BUCH, 2009; FALCONER, HUMPAGE, 2006; KOMÁRKOVÁ, LAUDARES-SILVA, SENNA, 1999; KENESI et al., 2009; MATSUZAKI, MUCCI, ROCHA, 2004; OLIVEIRA, MOLICA, 2003; PADISÁK, 2003; SAKER, NEILAN, GRIFFITHS, 1999; WIEDNER, RÜCKER, WEIGERT, 2007), que associada a outros fatores físico-químicos, propicia o desenvolvimento preponderante de diversas espécies aquáticas. Contudo, aparentemente, não existe relação entre a temperatura da represa de Alagados e a floração (Figura 10, esquerda). Há uma evidente defasagem no número máximo de cianobactérias presentes na represa e o pico de temperatura máxima, a qual deixa de ocorrer caso a resposta de floração seja comparada com os dados de temperatura com um atraso de dois meses (Figura 10, direita).

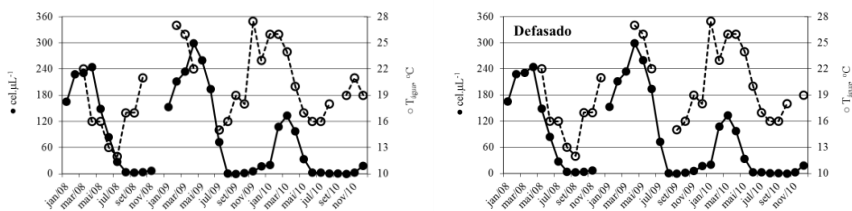


Figura 10 – Relação entre a temperatura da água e a floração de cianobactérias na represa de Alagados sem (esquerda) e com dois meses de defasagem (direita).

Fonte: Os AUTORES, (2018)

Essa notável concordância no perfil dos parâmetros sugere que há uma fase de adaptação para que o desenvolvimento exponencial resulte em número expressivo da cianobactéria. Ressalta-se que, todavia, em alguns meses a temperatura da água não foi medida devido ao baixo nível da represa. A maior contagem de cianobactérias foi cerca de $300.000 \text{ cel.mL}^{-1}$ ($300 \text{ cel.}\mu\text{L}^{-1}$), muito maior que a legislação admite (BRASIL, 2011). Portanto, isso revela a importância de acompanhar a evolução deste fator para controle dos padrões de qualidade da água tratada produzida para a população local.

A temperatura mais alta favorece a floração devido à formação de acinetos da *C. raciborskii*, os quais acumulam fósforo para seu desenvolvimento (PADISÁK et al., 2003). Este fato, associado à possibilidade de se deslocar na coluna d'água (RAVEN, EVERT, EICHHORN, 2007), permite obtenção de composto de fósforo em porções mais profundas do reservatório; o que justifica sua independência deste parâmetro; evidenciada pela falta de correlação (Tabela 1).

Essa hipótese apoia os baixos teores de fósforo (Figura 7) e a necessidade de um tempo de adaptação celular para que ocorra a floração. A importância da temperatura e da luminosidade foi confirmada em condições laboratoriais e revelou o melhor crescimento da *C. raciborskii* a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \mu\text{mol}_{\text{fótons}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (BRIAND et al., 2004). Conte et al. (2000) relataram casos de surgimento de *C. raciborskii* no rio dos Sinos, Rio Grande do Sul, principalmente no verão e na primavera, ou seja, quando há mais insolação e a temperatura da água é maior. Komárková, Laudarers-Silva e Senna (1999) também observaram o mesmo comportamento na lagoa do Peri em Florianópolis, Santa Catarina. Igualmente, Bormans, Ford e Fabbro (2005) relacionaram as variações de temperatura com a variabilidade espacial e temporal de populações de cianobactérias e chegaram a conclusões semelhantes. O reservatório de Alagados está abaixo da linha do trópico de capricórnio e na ordem de 975 m do nível do mar, classificada como Cfb segundo Köppen (IAPAR, 2018) o que reforça a importância da temperatura e da insolação.

Como já exposto, a quantidade de tempo de luminosidade tem sido descrita como um fator importante (BRIAND et al., 2004), mas está intrinsecamente associada a um simultâneo aumento da temperatura da água. No entanto, sua influência sui generis foi confirmada em estudo laboratorial (BUCH, 2009). A intensidade luminosa (insolação) foi descrita como uma das variáveis relevantes para o crescimento e o desenvolvimento de cianobactérias de reservatórios no oeste paulista sob condições naturais e controladas. A intensidade luminosa de $30 \mu\text{mol}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-2}$ e o fotoperíodo de 14h10 foram descritos como ideais (CORDEIRO-ARAÚJO et al., 2010).

No entanto, os perfis da insolação e da floração em Alagados apresentaram defasagem de dois meses (Figura 11), como foi observado para temperatura da água (Figura 10). Assim, os dois parâmetros foram comparados também com a defasagem de dois meses e uma boa relação também foi verificada, exceto para o período de dezembro de 2009 a fevereiro de 2010. No entanto, conforme Kim, Lee e Seo (2017) deve-se lembrar

de que se trata de um fenômeno multifatorial e a demanda de outros parâmetros favoráveis e/ou desfavoráveis torna complexa a previsibilidade.

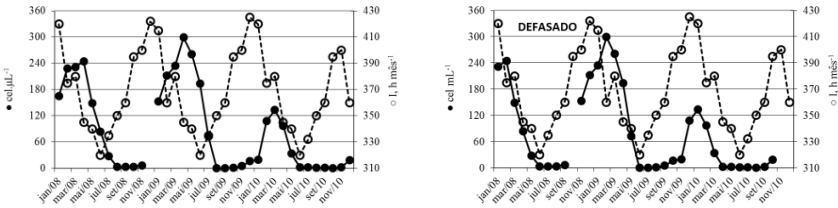


Figura 11 – Relação entre a quantidade de horas de insolação e a floração de cianobactérias na represa de Alagados com dois meses de defasagem.

Fonte: Os AUTORES, (2018)

3.6. RELAÇÃO DA PRESENÇA DE *C. RACIBORSKII* COM OD, DQO E DBO₅

O maior desenvolvimento da *C. raciborskii* com variante espiralada ocorreu com a saturação oxigênio dissolvido acima de 80% (SAKER, NEILAN, GRIFFITHS, 1999). Para a represa de Alagados, o maior valor observado ($7,37 \text{ mg.L}^{-1}$) ocorreu em julho de 2008 (Figura 12), sendo que sua saturação é pouco inferior 8 mg.L^{-1} . Geralmente os valores ficaram próximos de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ no período em que ocorreu uma grande floração em 2009. Esse resultado propõe que tais níveis não são críticos para essa cianobactéria que, em geral, tolera melhor baixos níveis, já que são as responsáveis por essa condição em períodos noturnos (PAERL, PAUL, 2012). Ainda, a *C. raciborskii* tem capacidade de deslocar na coluna d'água e atingir a superfície mais rica em oxigênio (RAVEN, EVERT, EICHHORN, 2007).

Além dos nutrientes fosforados e nitrogenados, os valores de DQO (Figura 13) e DBO₅ (Figura 14), juntamente com coliformes totais e termotolerantes, foram determinados a fim de verificar os níveis de poluição que aportam à represa de Alagado. Por outro lado, altos valores de DQO e DBO₅ estão relacionados à degradação de matéria orgânica e, conseqüentemente, consumo de nutrientes por organismos vivos, que, por sua vez, podem influenciar na floração das cianobactérias (FALCONER, HUMPAGE, 2006; LACERDA, 1999; VIDAL, KRUK, 2008; VON SPERLING, 2006; WIEDNER, RÜCKER, WEIGERT, 2007). Ressaltando que o COT, outra metodologia para estimar carga carbonácea, é uma variável efetiva na modelagem do Rio Han (KIM, LEE, SEO, 2017). No entanto, a relação entre DQO e DBO₅ e a floração de cianobactérias não foi observada (Figura 13 e 14), contudo, não pode ser descartada sua relação indireta com esse evento, pois elas estão relacionadas ao *déficit* de oxigênio decorrente da potencial degradação de matéria orgânica presente no meio aquoso (LACERDA, 1999).

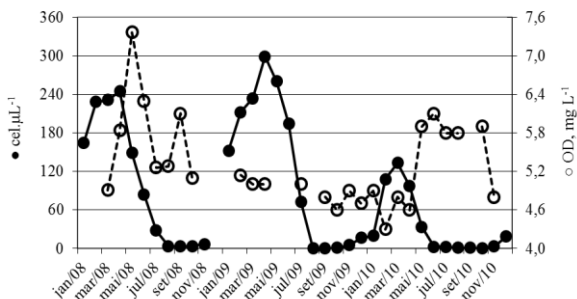


Figura 12 – Relação entre a concentração de OD e a floração de cianobactérias na represa de Alagados.

Fonte: Os AUTORES, (2018)

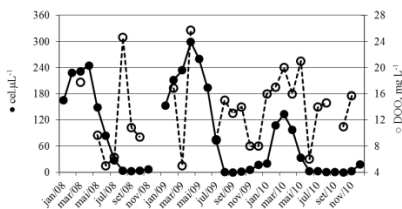


Figura 13 – Relação entre a DQO e a floração de cianobactérias na represa de Alagados.

Fonte: Os AUTORES, (2018)

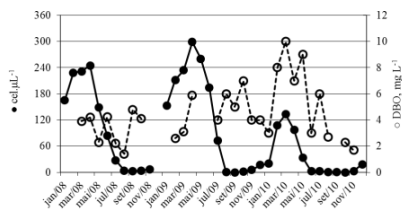


Figura 14 – Relação entre a DBO₅ a floração de cianobactérias na represa de Alagados.

Fonte: Os AUTORES, (2018)

3.7. RELAÇÃO DA PRESENÇA DE *C. RACIBORSKII* COM COLIFORMES TOTAIS E TERMOTOLERANTES

Os valores de coliformes totais (Figura 15) e termotolerantes (Figura 16) estão relacionados à poluição por esgoto doméstico, que poderia constituir um aporte de nitrogênio e fósforo, sendo favorável ao estabelecimento de cianobactérias e outros microrganismos capazes de afetar a saúde humana (LACERDA, 1999).

No entanto, os resultados não revelaram um padrão de relação evidente e valores compatíveis com essa fonte antrópica, apesar da bacia da represa de Alagados ser circundada por grandes criações de suínos, bovinos e aves (IPARDES, 2010). Os dejetos desses animais são, historicamente, lançados nos corpos hídricos que compõe a rede de drenagem da represa de Alagados. Esses resíduos podem conter fosfato e biomoléculas fosforiladas e que podem aumentar as taxas de atividade fotossintética (rendimento quântico máximo, taxa máxima de transporte de elétrons e eficiência fotossintética), como

ocorre com a D-glucose-6-fosfato (BAI et al., 2014). Ressalva-se que os coliformes termotolerantes, associado a fezes, apareceram em maior quantidade em apenas em dois meses; abril de 2008 e setembro de 2009.

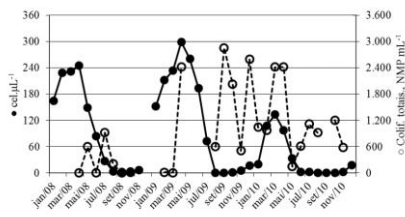


Figura 15 – Relação entre a contaminação por coliformes totais e a floração de cianobactérias na represa de Alagados.

Fonte: Os AUTORES, (2018)

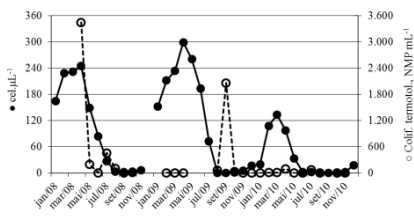


Figura 16 – Relação entre a contaminação por coliformes termotolerantes e a floração de cianobactérias na represa de Alagados.

Fonte: Os AUTORES, (2018)

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A represa de Alagados tem apresentado anualmente floração de cianobactérias desde 2000, sendo que dois picos de floração observados entre março de 2008 e novembro de 2010. A cianobactéria predominante foi a *C. raciborskii* da variante retilínea, a qual pode causar floração independente da pré-disposição de compostos nitrogenados. Não foi caracterizada a correlação de sua floração na represa de Alagados com os parâmetros físico-químicos e biológicos: pH, turbidez, condutividade, amônio, nitrito, nitrato, fósforo, índice pluviométrico, OD, DQO, DBO₅ e coliformes totais e fecais. Isto pode ser atribuído a sua grande adaptabilidade e tolerância para condições adversas, inclusive permitindo desenvolver floração intensa. O aumento da temperatura da água e do período de insolação favorecerem a floração com um atraso de dois meses em relação a esses parâmetros, o que sugere uma fase de adaptação microbiana. Em termos práticos, o monitoramento da temperatura da água pode ser importante para a previsão de floração e gestão deste recurso hídrico e de adequação da operação da estação de tratamento de água para consumo humana de Ponta Grossa. A extensão desse estudo poderá ser útil na criação de modelagem preditiva do fenômeno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, C. Y.; CHUNG, A. S.; OH, H. M. Rainfall, phycocyanin, and N: P ratios related to cyanobacterial bloom in a Korean large reservoir. *Hydrobiologia*. v. 474, p. 117-124. 2002.

ANTTILA, S.; FLEMING-LEHTINEN, V.; ATTILA, J.; JUNTILA, S.; ALASALMI, H.; HÄLLFORS, H.; KERVINEN, M.; KOPONEN, S. A novel earth observation based ecological indicator for cyanobacterial blooms. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*. v. 64, p. 145-155. 2018.

APHA. *American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21ª ed. Washington, 2005.

BAE, S.; SEO, D. Analysis and modeling of algal blooms in the Nakdong River, Korea. *Ecological Modelling*. v. 372, p. 53-63. 2018.

BAI, F.; LIU, R.; YANG, Y.; RAN, X.; SHI, J.; WU, Z. Dissolved organic phosphorus use by the invasive freshwater diazotroph cyanobacterium, *Cylindrospermopsis raciborskii*. *Harmful Algae*. v. 39, p. 112–120. 2014.

BELÓ, A., MATHIAS, A. L., GONTARSKI, C. A. Comparison of the physical, chemical and biological parameter magnitudes and cyanobacterial bloom in the Alagados reservoir of Ponta Grossa – PR. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*. v. 13, n. 3, p. 1-12. 2018

BORMANS, M.; FORD, P. W.; FABBRO, L. Spatial and temporal variability in cyanobacterial populations controlled by physical processes. *Journal of Plankton Research*. v. 27 n. 1, p. 61-70. 2005.

BOUVY, M; FALCÃO, D.; MARINHO, M.; PAGANO, M.; MOURA, A. Occurrence of *Cylindrospermopsis* (Cyanobacteria) in 39 Brazilian tropical reservoirs during the 1998 drought. *Aquatic Microbial Ecology*. v. 23, p.13-27. 2000.

BRANCO, C. W. C.; SENNA, P. A. C.. Factors influencing the development of *Cylindrospermopsis raciborskii* and *Microcystis aeruginosa* in Paranoá Reservoir, Brasília, Brazil. *Algalogical Studies*. n. 75: p. 85-96. 1994.

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*. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

BRIAND, J. F.; LEBOULANGER C.; HUMBERT J. F.; BERNARD C.; DUFOUR D. *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanobacteria) invasion at midlatitudes: selection, wide physiological tolerance, or global warming? *Journal of Phycology*. v. 40, p. 231-238. 2004

BUCH, B. *Ecofisiologia de morfotipos reto e espiralado de Cylindrospermopsis raciborskii (Cyanobacteria) em condições controladas*. 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas). Instituto de Biociências - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Rio Claro – SP, 2009.

BURFORD, M. A., K. L.; MCNEALE; F. J.; MCKENZIE-SMITH, F. J. The role of nitrogen in promoting the toxic cyanophyte *Cylindrospermopsis raciborskii* in a subtropical water reservoir. *Freshwater Biology*. v. 51, n. 11, p. 2143-2153. 2006.

CARMICHAEL, W. W. Cyanobacteria secondary metabolites – the cyanotoxins. *A review. Journal of Applied Bacteriology*. n. 72, 445- 449. 1992.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Manual de cianobactérias planctônicas: legislação, orientações para o monitoramento e aspectos ambientais*. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em 01/05/2015.

CLEMENTE, Z. *Monitoramento do reservatório alagados, ponta grossa (PR) através de biomarcadores e análise de cianotoxinas*. 89 f. Dissertação (Mestrado em Farmacologia). Departamento de Farmacologia - Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR, 2009.

CONTE, S. M.; RABELO, I. M. M.; GIORDANI, A.T.; DEWES, W. Ocorrência de *Cylindrospermopsis raciborskii* nas Bacias Hidrográficas dos rios dos Sinos e Caí, RS – Brasil. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. *Anais...* Porto Alegre. 2000.

CORDEIRO-ARAÚJO, M. K.; OGAVA, L. E.; MOURA, A. N.; PICCIN-SANTOS, V.; OLIVEIRA, M. C. B. Cianobactérias planctônicas de reservatórios do oeste paulista. Brasil: condições naturais versus controladas. *Revista Brasileira de Engenharia de Pesca*. ano 5, n. 3, p. 74-88. 2010.

FALCONER, I. R.; HUMPAGE, A. R. Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins in Water Supplies: *Cylindrospermopsis*. *Environmental Toxicology*. v. 21, p.299-304. 2006.

FASTNER, J.; RÜCKER, J.; STÜKEN, A.; PREUSSEL, K.; NIXDORF, B.; CHORUS, I.; HOEK, C.; HOECK, H. V.; MANN, D. ; JAHNS, H. M. *Algae: an introduction to phycology*. Cambridge: Cambridge University Press. p. 640. 1995.

INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ. *Dados pluviométricos. [mensagem de trabalho]*. Mensagem recebida por: <jgomes@saneapr.com.br>, em 10/03/2011.

INSTITUTO AGRONÔMICO DO PARANÁ (IAPAR). *Cartas Climáticas do Paraná. Classificação Climática – segundo Köppen*. Curitiba, 2018 em: < <https://goo.gl/oLveDQ> >. Acesso: 20 jun. 2018.

IPARDES. *Cadernos Municipais – Ponta Grossa*. IparDES. Paraná, 2010.

KENESI G.; SHAFIK H. M.; KOVACS A. W.; HERODEK S.; PRÉSING M. Effect of nitrogen forms on growth, cell composition and N₂ fixation of *Cylindrospermopsis raciborskii* in phosphoruslimited chemostat cultures. *Hydrobiologia*. v. 623, p. 191-202. 2009.

KIM, J.; LEE, T.; SEO, D. Algal bloom prediction of the lower Han River, Korea using the EFDC hydrodynamic and water quality model. *Ecological Modelling*. v. 366, p. 27-36. 2017.

KOMÁRKOVÁ, J.; LAUDARES-SILVA, R.; SENNA, P. A. C. *Extreme morphology of Cylindrospermopsis raciborskii (Nostocales, Cyanobacteria) in the Lagoa do Peri, a freshwater coastal lagoon, Santa Catarina, Brazil*. *Algalogical Studies*. V. 94, p. 207-222. 1999.

LACERDA, L. D. *Ciência Hoje na Escola 4 - Meio Ambiente – Águas*. SBPC Soc. Brás. Para O Progresso Da Ciência. Rio de Janeiro, 1999.

LEE, R. E. *Phycology*. 4th ed. Cambridge: Cambridge University Press. p. 547, 2008.

LI, H.; PEI, H.; XU, H.; JIN, Y. Sun, J. Behavior of *Cylindrospermopsis raciborskii* during coagulation and sludge storage – higher potential risk of toxin release than *Microcystis aeruginosa*? *Journal of Hazardous Materials*. v. 347, p. 307–316, 2018.

MATSUZAKI, M.; MUCCI, J. L. N.; ROCHA, A. A. Comunidade fitoplanctônica de um pesqueiro na cidade de São Paulo. *Revista Saúde Pública*. v. 38, p. 679-686. 2004.

NUCLEAN – NUCLEO DE ESTUDOS EM MEIO AMBIENTE. *Bacia hidrográfica do manancial Alagados. Relatório*. UEPG, Ponta Grossa. 2002.

OBSERVATÓRIO NACIONAL. *Anuário Interativo do Observatório Nacional*. Disponível em: < <http://euler.on.br/ephemeris/index.php>>. Acesso em 05/08/2011

OLIVEIRA, M. C. B.; MOLICA, R. Cianobactéria invasora: aspectos moleculares e toxicológicos de *Cylindrospermopsis raciborskii* no Brasil. *Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*. n.30, 82-90. 2003.

PADISÁK, J. *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya et Subba Raju, na expanding, highly adaptive cyanobacterium: worldwide distribution and review of its ecology. *Archiv für Hydrobiologie*. Supplement 107, p. 563-593. 1997.

PADISÁK, J. Estimation of minimum sedimentary inoculum (akinetete) pool of *Cylindrospermopsis raciborskii*: a morphology and life-cycle based method. *Hydrobiologia*. v. 502, p. 389-394. 2003.

PAERL, H. W.; PAUL, V. J. Climate change: Links to global expansion of harmful cyanobacteria. *Water Research*, v. 46, p. 1349-1363, 2012.

POSSELT, A. J.; BURFORD, M. A.; SHAW, G. Pulses of phosphate promote dominance of the toxic Cyanophyte *Cylindrospermopsis raciborskii* in a Subtropical Water Reservoir. *Journal of Phycology*. v. 45, p. 540-546. 2009.

RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHHORN, S.E. *Biologia Vegetal*, 7ª ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A. 2007.

RODRIGUES, E. M.; PACHECO, C. R. R. V. Utilização de corpos d'água com subdesenvolvimento de cianobactérias (algas azuis): implicações e cuidados quando da liberação de suas toxinas em águas de abastecimento. *Sanare*. v. 7, n. 7, p. 5-15. 1997.

SAKER, M. L.; NEILAN, B. A.; GRIFFITHS, D. J. Two morphological forms of *Cylindrospermopsis raciborskii* (cyanobacteria) isolated from Solomon dam, Palm Island, Queensland. *Journal of Phycology*. v. 35, p. 599-606. 1999.

SANEPAR – COMPANHIA DE SANAMENTO DO PARANÁ. Avaliação ambiental da represa de Alagados, manancial de Ponta Grossa – PR. *Parecer Técnico 034/2010-USHI*. Curitiba, 2010.

SANEPAR – COMPANHIA DE SANAMENTO DO PARANÁ. Contagem de Cianobactérias. [mensagem de trabalho]. Mensagem recebida por: <jgomes@saneapr.com.br>, em 10/11/2009, 15/06/2010, 16/03/2011. 2011.

SAUTER, S.; JONES, W. W. *Distribution and Abundance of Cylindrospermopsis raciborskii in Indiana Lakes and Reservoirs*. 54 f. Indiana Department of Environmental Management, Office of Water Quality. Indianapolis, USA. 2005.

SHAW, G. R.; SUKENIK, A.; LIVNE, A.; CHISWELL, R. K.; SMITH, M. J.; SEAWRIGHT, A. A.; NORRIS, R. L.; EAGLESHAM, G. K.; MOORE, M. R. Bloom of the *Cylindrospermopsis* Containing Cyanobacterium, *Aphanizomenon ovalisporum* (Forti), In: *Newly Constructed Lakes, Queensland, Australia*. Environmental Toxicology Special Issue: Special Issue of Cyanobacterial Toxins. v., n. 1, p. 167-177. 1999.

SILVA, C. A.; OBA, E. T.; RAMSDORF, W. A.; MAGALHÃES, V. F.; CESTARI, M. M.; RIBEIRO, C. A. O.; ASSIS, H. C. S. First report about saxitoxins in freshwater fish *hoplias malabaricus* through trophic exposure. *Toxicon Journal*. V. 57, p. 141-147. 2011.

- SMITH, G. J.; DANIELS, V. Algal blooms of the 18th and 19th centuries. *Toxicon*. v. 142, p. 42-22. 2017.
- SINHA, R.; PEARSON, L. A.; DAVIS, T. W.; BURFORD, M. A.; ORR, P. T.; NEILAN, B. A. Increased incidence of *Cylindrospermopsis raciborskii* in temperate zones e Is climate change responsible?. *Water Research*. v. 46, p. 1408-1419. 2012
- SOARES M. R.; VIDAL, L. O.; ROLAND, F.; HUSZAR, V. L. M. Cyanobacterial equilibrium phases in a small tropical impoundment. *Journal of Plankton Research*. v. 31. n. 11. p. 1331-1338. 2009.
- VIDAL, L.; KRUK, C. *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanobacteria) extends its distribution to Latitude 34 53'S: taxonomical and ecological features in Uruguayan eutrophic lakes. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*. v. 3, n. 2, p.142-151. 2008.
- VON SPERLING, M. Afinal, Quanta Água Temos no Planeta? *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. v.11, n.4, p189-199.2006.
- WEIRICH, C. A.; MMILLER, T. R. Freshwater harmful algal blooms: toxins and children's health. *Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care*. v. 44, p- 2-24. 2014.
- WIEDNER, C.; RÜCKER, J.; WEIGERT, B. *Cylindrospermopsis raciborskii* and cylindrospermopsin in Lakes of the Berlin Area: Occurrence, Causes and Consequences. *Kompetenzzentrum Wasser Berlin Publication Series*. v. 6, 95 p. 2007.
- YAN, X., XU, X., WANG, M., WANG, G., WU, S. LI, Z., SUN, H, SHI, A. YANG, Y. Climate warming and cyanobacteria blooms: Looks at their relationships from a new perspective. *Water Research*. v. 125, p. 449-457. 2017.
- YUNES, J. S.; NIENCHESKI, L. F. H.; SALOMON, P. S.; PARISE, M.; BEATTIE, K. A.; RAGGET, S. L.; CODD, G.A. Effect of Nutrient Balance and Physical Factors on Blooms of Toxic Cyanobacteria in the Patos Lagoon, Southern Brazil. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*, v.2, p-1796-1800. 1998.

SECAGEM E SANITIZAÇÃO DE LODO DA ETE
ATUBA SUL COM USO DE BIOGÁS ENDÓGENO

SÉRGIO WIPPEL
REGINA MARIA MATOS JORGE
ALVARO LUIZ MATHIAS



SECAGEM E SANITIZAÇÃO DE LODO DA ETE ATUBA SUL COM USO DE BIOGÁS ENDÓGENO

A estação de tratamento de esgoto (ETE) Atuba Sul do grupo SANEPAR ocupa uma área de 64.780 m² no Jardim Acrópolis, Bairro Cajuru em Curitiba, Paraná (Figura 1). É atualmente a maior estação de tratamento anaeróbico do Paraná. Está em operação desde o ano de 1998 e recebe esgoto dos municípios de Curitiba, São José dos Pinhais, Pinhais, Colombo e Piraquara (SANEPAR, 2011). Este esgoto municipal necessita ser tratado devido à alta DQO (demanda química de oxigênio) e pode ser fermentado, pois apresenta baixa relação DQO/DBO₅, abaixo de 2,5 (VON SPERLING, 2005), sendo que DBO₅ é a demanda bioquímica de oxigênio em 5 dias.

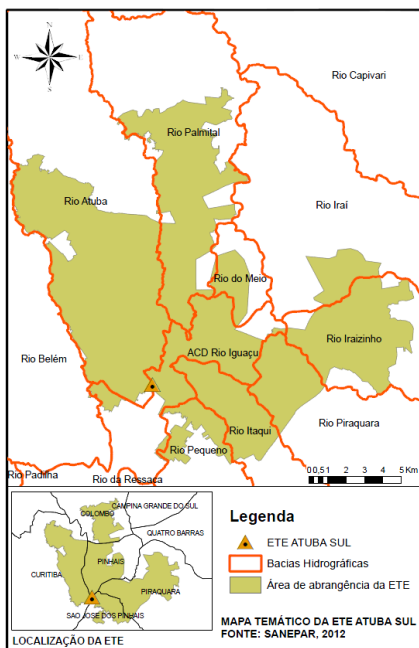


Figura 1 - ETE ATUBA SUL – localização, bacias hidrográficas e área de abrangência.

Fonte: SANEPAR, 2012.

Com a tecnologia de biodegradação anaeróbica por reator UASB (*Upflow anaerobic sludge blanket*, Figura 2) que é usada nesta ETE, o material orgânico (estimado por DQO) é convertido em biogás (70 a 90% da DQO_{total}), lodo (5 a 15%) e no efluente tratado (10 a 30%). O efluente tratado, contendo alguns componentes não

biotransformados, (CHERNICHARO, 1997), é sanitizado com cloro nesta ETE e, posteriormente, encaminhado para desaguar no Rio Atuba.

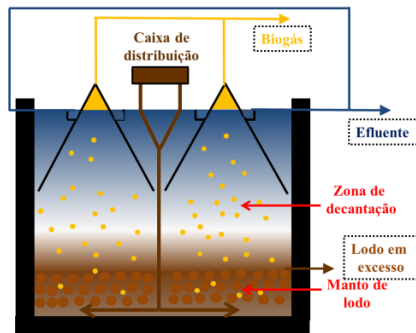


Figura 2 - Esquema do reator UASB e seus produtos: efluente tratado, biogás e lodo.

Fonte: Os AUTORES.

O biogás é uma mistura gasosa formada principalmente por metano (entre 60 e 70%) e dióxido de carbono (25 a 30%). Quanto maior o teor de metano, maior o poder calorífico por unidade de massa, ou seja, melhor a qualidade da fonte de energia térmica para ser transformada em energias mecânica, elétrica ou, mais eficientemente, usado como fonte de calor. O biogás também apresenta dezenas de substâncias em pequenas quantidades, como vapor d'água, hidrogênio, nitrogênio, gás sulfídrico (causador de mau cheiro) e traços de siloxinas (reductor da vida útil de equipamentos) (GOLDEMBERG, 2003).

O metano presente no biogás é potencialmente perigoso e deve ser manuseado com cuidado para evitar condições de explosão (Figura 3) e de insalubridade. Nesta ETE, o metano tem sido queimado para evitar danos aos operadores, bem como à população do entorno. A combustão do biogás também é uma exigência ambiental (SANEPAR, 2006), pois a capacidade do metano em amplificar o efeito estufa é de 23 a 25 vezes superior do que seu produto de queima, o dióxido de carbono (FORSTER et al.; 2007). Concomitantemente, sua queima libera grande quantidade de energia, entre 21.000 e 25.000 kJ.m^{-3} , o que o torna adequado para o aquecimento de biodigestores ou secagem térmica do lodo (QASIN, 1985), sem a necessidade de purificação, o que poderia colocá-lo mais facilmente em condições de explosividade (Figura 3).

O tratamento anaeróbico apresenta baixos custos de implantação e de energia operacional requerida, pode ser aplicado em larga escala, gera menos lodo, entre outras vantagens (Quadro 1). Do mesmo modo, as desvantagens não têm sido críticas para a tecnologia estabelecida pela SANEPAR, o que reforça a ampliação de seu uso. No entanto, a destinação do lodo in natura é um ponto crítico, principalmente devido ao seu elevado volume e massa pela contenção de água; mais de 80% de umidade.

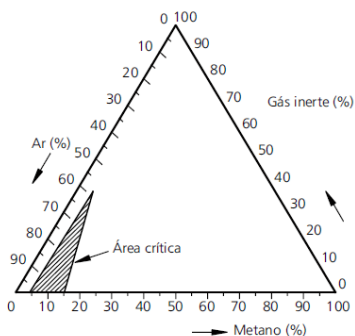


Figura 3 – Área crítica de explosividade da mistura metano e ar.
 Fonte: Adaptado de CHRISTENSEN et al., 1992.

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios.

Vantagens	Desvantagens
a) Baixa produção de sólidos, cerca de 5 a 10 vezes inferior à que ocorre nos processos aeróbios; b) baixo consumo de energia, usualmente associado a uma elevatória de esgoto de chegada. Isso faz com que os sistemas tenham custos operacionais muito baixos; c) baixa demanda de área; d) baixos custos de implantação, da ordem de R\$ 20,00 a 40,00 per capita; e) produção de energia: biogás; f) possibilidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator, por vários meses; g) tolerância a elevadas cargas orgânicas; h) aplicabilidade em pequena e grande escala; i) baixo consumo de nutrientes (insumos).	a) As bactérias anaeróbias são susceptíveis à inibição por uma grande gama de produtos químicos; b) a partida do processo pode ser lenta, na ausência de lodo de semente adaptado; c) alguma forma de pós-tratamento é usualmente necessária; d) a bioquímica e a microbiologia da digestão anaeróbia são complexas e ainda precisam ser mais estudadas; e) possibilidade de geração de maus odores, porém controláveis; f) possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável; g) remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos insatisfatória.

Fonte: CHERNICHARO, 1997.

Parte desse problema foi resolvido na operação de sanitização por adição de cal na relação de 1:1 para lodo:cal (em matéria seca). Por outro lado, produz grande gasto monetário com este insumo e requer um grande espaço devido ao tempo de sanitização (120 dias) em uma empresa com área limitada devido à intensa urbanização de Curitiba.

1. GERAÇÃO E DESTINAÇÃO DO LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Globalmente, o lodo de esgoto tem sido um dos maiores problemas de resíduo sólido municipal. A previsão de produção de lodo normalizada, $26,55 \text{ t.ano}^{-1}$ por 1.000 habitantes ($\pm 6,01$), para 2010 na “Europa dos Quinze” (Figura 4, esquerda) confirma a grande magnitude do problema. Também revelou que geralmente o lodo tem sido destinado para aterro, incineração ou solo (Figura 5, esquerda), sendo que a última foi recomendada (MILIEU Ltda., WRc e RPA, 2008) e pode ser atribuída aos altos custos da disposição e esgotamento mineral do solo.

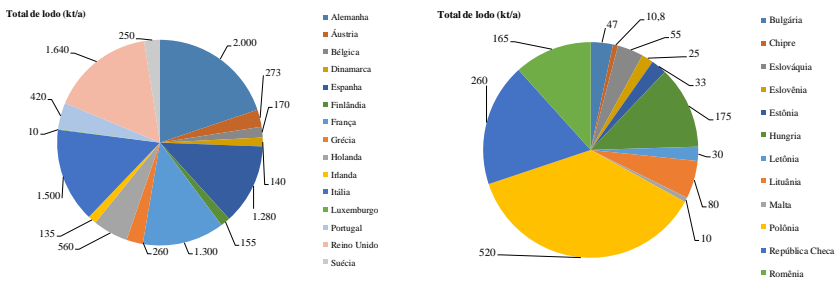


Figura 4 - Estimativas da produção e disposição de lodo de esgoto na Europa dos Quinze.

Fonte: Adaptado de MILIEU Ltd, WRc e RPA, 2008.

Para “Europa dos Doze” (Bulgária, Chipre, República Checa, Estônia, Hungria, Letônia, Lituânia, Malta, Polônia, Romênia, Eslováquia e Eslovênia), a previsão de produção média normalizada de lodo é menor (Figura 4, direita), $15,91 \text{ t.ano}^{-1}$ 1.000 habitantes ($\pm 7,20$), sendo que os valores absolutos também são menores (Figura 4). Essa diferença acentuada é decorrente dos valores máximos observados para Malta, Estônia, República Checa e Lituânia que são próximos à média da “Europa dos Quinze”, enquanto que os valores para Bulgária, Romênia, Chipre, Eslováquia e Eslovênia não atingem nem a metade desta grandeza. Isto revela que pode haver forte influência socioeconômica ou, eventualmente, informações inadequadas.

No Brasil, não foram identificados dados precisos sobre a geração de lodo de esgoto. Estima-se que a produção anual esteja entre 150 e 220 mil toneladas de matéria seca para atendimento de 30% da população urbana (PEDROZA et al., 2010). Admitindo-se que o lodo contenha 0,01% de sólidos logo, ter-se-á 15.000.000 a 22.000.000 t de lodo *in natura*, ou 18.500.000 t (como média) (BERTON; NOGUEIRA, 2010). No censo de 2010, a população brasileira era de 190.755.799 habitantes, sendo que 84,36% se declararam urbanos (IBGE, 2010). Assim, a população urbana que gera as 18.500.000 t de lodo *in*

natura era de 48.376.478 habitantes, ou seja, há uma produção de 382,41 t.ano⁻¹ por 1.000 habitante, que seria muito superior ao descrito para a Europa. No caso do Paraná, a produção de lodo foi de aproximadamente 4.000 m³.mês⁻¹ em 2003 (ANDREOLI, 2006). Admitindo a densidade do lodo como 996,9 kg.m⁻³ (MORETO et al., 2011), tem-se 47.851 t.ano⁻¹ para uma população de 9.563.458 habitantes no censo demográfico de 2000 (IBGE, 2000a), ou seja, 5,00 t.ano⁻¹ por 1.000 habitantes. Mesmo admitindo que 61,1% da população total estivessem sendo atendido (IBGE, 2000b), o novo valor 8,19 t.ano⁻¹ por 1.000 habitantes também seria inferior ao caso Europeu.

De qualquer modo, isto revela que o conhecimento de lodo gerado é essencial para tomadas de gestão para planejamento do gerenciamento e tratamento do mesmo. Por exemplo, pode ser mais favorável à destinação ao aterro, eventualmente incineração, do que investir num sistema de secagem do logo para aplicação agrícola numa área distante do centro urbano produtor. No entanto, esse não é ainda o caso de Curitiba.

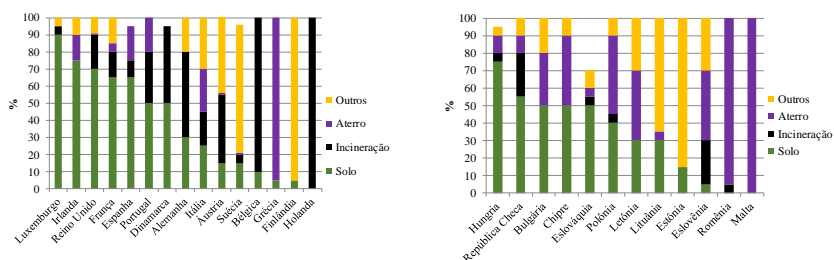


Figura 5 - Estimativas da produção e disposição de lodo de esgoto na Europa dos Quinze.

Fonte: Adaptado de MILIEU Ltd, WRc e RPA, 2008.

O Brasil também utiliza diferentes formas de destinação de lodo, mas precisam ser de baixo custo devido à filosofia socioambiental do tratamento de água para consumo humano e de água residuária urbana. Assim, vários estudos têm sido dedicados à destinação para produção vegetal e para recomposição de áreas degradadas tem sido preponderantes (de CASTRO; da SILVA; SCALIZE, 2015).

2. O LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DA ETE ATUBA SUL

No caso específico da ETE Atuba Sul, o lodo é destinado para solo, mas apresenta elevado teor de umidade, cerca de 90%, o que dificulta essa operação (ANDREOLLI, 1994). Isto se deve principalmente por Curitiba ser uma metrópole bastante urbanizada, logo, as áreas agrícolas receptoras são relativamente distantes. Para tal, o lodo passa por diversas

operações, como desague, adição de cal (caiação) e evaporação espontânea de modo a reduzir a umidade e sofrer sanitização, como reduzir a viabilidade de sobrevivência de ovos de helmintos (SANEPAR, 2012a). Alternativamente, o processo de secagem térmica de “tortas” oriundas do desaguamento de lodos orgânicos domésticos e industriais tem sido relatado como eficiente e flexível. Logo, a redução da umidade pode ser controlada e o teor de sólidos do produto final ajustado de acordo com a disposição escolhida.

O secador rotativo tem sido recomendado para secagem de lodo biológico (VON SPERLING, 2005) e podem ser do tipo direto ou indireto. O secador rotativo direto promove o contato direto do lodo com uma corrente de ar quente ao longo de seu percurso, o que o tornam muito eficiente. Os indiretos são constituídos por cilindros rotativos aquecidos externamente, mas apresentam menor risco de ignição do lodo seco. O lodo é revolvido, sofrendo mistura e deslocado continuamente ao longo da sua geratriz pela ação de pás direcionadoras, sendo que o biogás pode ser usado como combustível para aquecimento (DAVID, 2002).

A ETE Atuba Sul tem operado próxima da sua capacidade máxima de projeto, como será demonstrado a seguir. Assim, uma ampliação de 50% de sua capacidade está em andamento para atingir 100% de cobertura. Isto também evitará sua saturação decorrente da urbanização completa de sua bacia com a possível mudança de zoneamento. Logo, a ETE necessitará de maior área de tratamento do lodo utilizando a tecnologia de caiação, o que é crítico pela necessidade da área de urbana. Desta forma o objetivo deste estudo foi avaliar a viabilidade técnica do uso de biogás gerado na ETE Atuba Sul para secagem térmica e higienização do lodo gerado.

3. ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DO ATUBA SUL

Os aspectos operacionais e de ampliação descritos na sequência foram determinados mediante visita de campo e documentos da Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR).

As operações unitárias da ETE compreendem: elevatória final de esgoto bruto para recuperação de nível, gradeamento mecanizado, desarenação mecanizada, calha Parshall de medição de vazão e controle de nível, caixa de distribuição de fluxo dos reatores anaeróbios, tratamento anaeróbio com uso de 16 reatores retangulares com volume de 2.000 m³ cada, elevatória do efluente dos reatores e mediação de efluente de processo. Em 2009, unidades de pós-tratamento com capacidade média de 1.120 L.s⁻¹ foram instaladas para minimizar a carga de matéria orgânica residual (SANEPAR, 2012c).

A vazão de água residuária a ser tratada variou entre 755 L.s⁻¹ e 1.181 L.s⁻¹ no período de janeiro de 2010 a maio de 2012 (Figura 6) e apresentou um valor médio de

949 L.s⁻¹. A média de 2010 (889 L.s⁻¹) foi menor que a de 2011 (995 L.s⁻¹), sendo esta similar a 2012 até o mês de abril (991 L.s⁻¹).

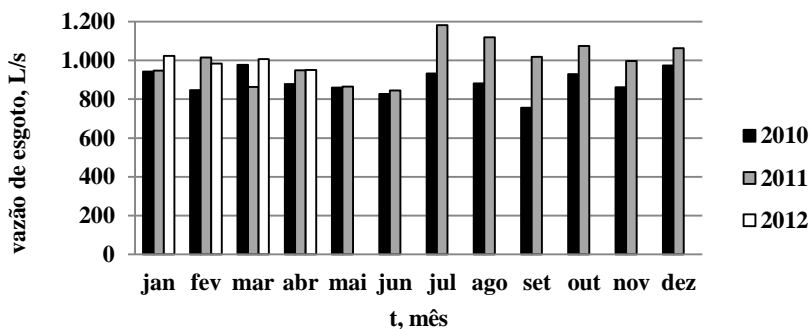


Figura 6 - Estimativas da produção e disposição de lodo de esgoto na Europa dos Quinze.
Fonte: Adaptado de MILIEU Ltd, WRc e RPA, 2008

Em julho de 2011, um pico de volume de esgoto pode ser observado, o que é um grande problema operacional da ETE (BERTOLINO, 2013) e para a produção de biogás. Este valor foi superior ao valor nominal da ETE, o que pode ser justificado por ligações irregulares de águas pluviais (BERTOLINO, 2013) ou, eventualmente, outra inconformidade (SANEPAR, 2012b). Não são claros os efeitos sazonais mensais (Figura 6), mas pode ser observado um aumento de esgoto a ser tratado ao longo de todo o período.

O processo produz três produtos: efluente líquido, lodo e biogás. O efluente é sanitizado com cloro e é, posteriormente, destinado para compor o Rio Atuba; sendo o menos impactante às despesas financeiras e ao meio ambiente. O biogás contém dióxido de carbono e metano, sendo que o segundo é mais permissivo ao estímulo de efeito estufa de modo que é queimado em *flare* para minimizar o impacto (FORSTER, 2007; SANEPAR, 2006) sem recuperação da energia térmica gerada. O descarte do lodo é realizado por dois módulos elevatórios (560 L.s⁻¹ cada) que alimentam um silo de 3 m³. Um silo de 25 m³ com sistema dosador volumétrico de cal faz a mistura que alimenta um decantador centrífugo (4,44 L.s⁻¹). A mistura lodo:cal (1:1 em matéria seca) é dispensada em caçambas de 4 m³ para remoção de lodo da unidade. A maturação, a seguir, exige uso de adensador circular, edificação coberta de desidratação, pátio de cura de 120 dias para cada lote de lodo, o que provoca uma demanda de 1.024 m² da empresa (SANEPAR, 2012a). Isto ilustra a grande demanda de equipamentos, de produtos químicos e área urbana.

Neste contexto, em maio de 2012, a ETE processou efluente de aproximadamente 171.909 economias totais, sendo que 160.255 são economias domiciliares. Este efluente

está ligado ao sistema de afastamento e transporte e corresponde a 1.901.792 m³ de esgoto a ser tratado por mês. A ETE tem a capacidade nominal de 1.120 L.s⁻¹ sendo que recebeu uma vazão média de 1.027 L.s⁻¹, com mínima de 577 L.s⁻¹ e máxima de 3.142 L.s⁻¹, está em período chuvoso. Na última situação, o sistema não suporta a vazão de entrada por um longo período, o que provoca inconformidades para não provocar danos à ETE.

A ampliação de 50% nas redes coletoras de esgoto na Bacia do Atuba se faz necessário devido às novas metas de política pública (Figura 7), como atingir 100% da cobertura da Bacia do Atuba e que já contemplou 84,28% (SANEPAR, 2012c) e a urbanização de toda. Deste modo, oito novos módulos de reator RALF (Reator Anaeróbico de Leito Fluidizado) serão construídos (RALF 17 a 24, Figura 7) e, proporcionalmente, provocarão um efeito em cascata para as operações de destinação dos produtos gerados. Isto revela a importância de transformar o lodo a ser gerado em uma forma mais conveniente de ser transportada e disposta.

4. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ESGOTO SANITÁRIO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DO ATUBA SUL

O parâmetro de demanda química de oxigênio (DQO) de operação do reator RALF (Reator Anaeróbico de Leito Fluidizado) foi usado para estimar a produção de metano. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO), alcalinidade, pH e vazão de esgoto também foram avaliados (Quadro 1) para estimar a biodegradabilidade real e comportamento de produção de metano. A eficiência de sanitização foi estimada pela análise dos indicadores biológicos no lodo, ovos viáveis de helminto, bem como a umidade do mesmo.

Quadro 1 - Norma ou método para avaliação de esgoto, efluente e lodo.

Parâmetro	
DQO, em mg.L ⁻¹	<i>Standard Methods</i> 5220 (STANDARD METHODS, 1999)
DBO _{5r} , em mg.L ⁻¹	<i>Standard Methods</i> 5210 (STANDARD METHODS, 1999)
Alcalinidade, em mg.L ⁻¹	<i>Standard Methods</i> 2320 (STANDARD METHODS, 1999)
pH	<i>Standard Methods</i> 4500-H ⁺ (STANDARD METHODS, 1999)
Vazão, em L.s ⁻¹	Calha Parshall (SANEPAR, 2012b)
Umidade	Balança de umidade da marca Gehaka (IV 3000, Brasil).
Ovos viáveis de helminto	método YANKO modificado por THOMAZ-SOCCOL (2000)

Fonte: Os AUTORES.

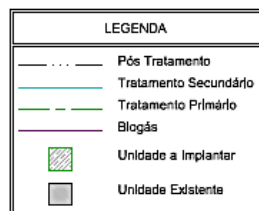
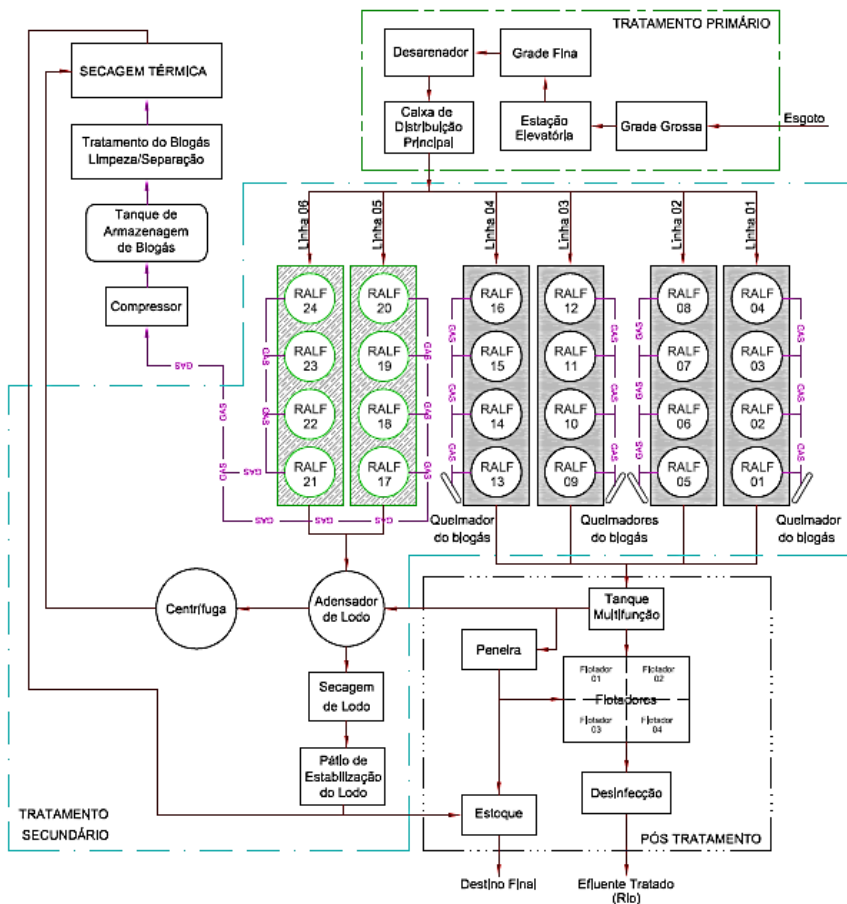


Figura 7 - ETE ATUBA SUL – Fluxograma do processo.

FONTE: WIPPEL (2012)

Em três dias consecutivos de operação, as características físico-químicas do esgoto sanitário que entra nos RALFs da ETE Atuba Sul variaram de acordo com o horário do dia (Figura 8); logo, é de se esperar que a produção e o desprendimento do biogás variam com mesmo padrão. A vazão média diária foi similar, sendo 976 L.s^{-1} , 1.000 L.s^{-1} e 946 L.s^{-1} , mas houve uma grande variação dependendo dos horários e que influenciou na produção de biogás. Isto revela que deverá ser previsto um reservatório “pulmão” adequado para que haja um fornecimento continuado de biogás para a queima no secador.

Os valores médios do pH variaram de 7,14 a 7,23 (Figura 9), dentro da faixa 5,0 e 9,0 preconizada pela Resolução SEMA nº 21/2009 (SEMA, 2009) e dentro dos valores frequentemente observados pela SANEPAR, sendo que são compatíveis para a produção de metano, próximo à neutralidade (7,0).

A alcalinidade também foi cíclica (Figura 9) e muito inferior ao valor ideal preconizado para metanização, entre 2.000 e $4.000 \text{ mg}_{\text{HCO}_3}.\text{L}^{-1}$, de modo a neutralizar os ácidos produzidos durante a fase acetogênica (METCALF, 2003). Essa característica pode ser corrigida pela adição de agente alcalinizante, mas nem sempre é viável economicamente, como é o caso da ETE. Quando a alcalinidade é insuficiente é de se esperar uma produção menor do que a prevista pelo potencial de fonte de carbono, ou seja, pelo teor de DBO_5 (KISPERGHER et al., 2017).

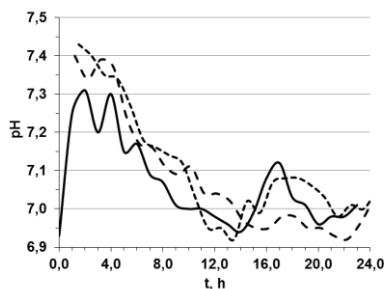


Figura 8 – Fenômeno cíclico de variação do pH para 3 dias de produção de biogás.
 FONTE: Os AUTORES (2012)

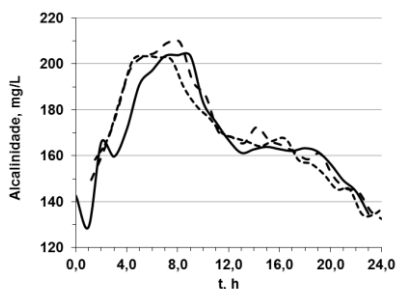


Figura 9 – Fenômeno cíclico de variação da alcalinidade para 3 dias de produção de biogás.
 FONTE: Os AUTORES (2012)

Isto fica claro ao avaliar a correlação entre o pH e a alcalinidade (Figura 10). Existe o pH favorável, mas não representa capacidade de tamponamento. Em outras palavras, há uma capacidade limitada de tamponamento, apesar do pH inicialmente ser adequado.

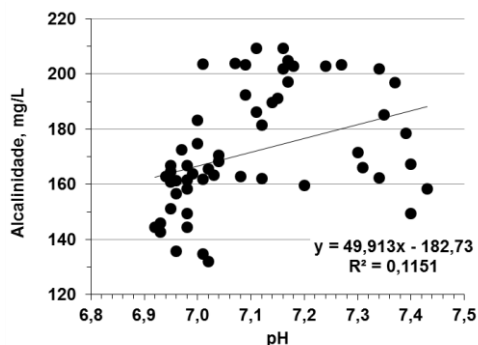


Figura 10 – pH e alcalinidade para 3 dias de produção de biogás.
 FONTE: Os AUTORES (2012)

A DQO média (Figura 11) foi cerca de 400 mg.L^{-1} , valor abaixo do nível relatado (600 mg.L^{-1}) (VON SPERLING, 2005), o pode ser atribuído à infiltração de água de lençol freático nas redes coletoras de esgoto e poços de visita em concreto (SANEPAR, 2012b). A DQO geralmente é utilizada para estimar a disponibilidade de compostos orgânicos nas redes de esgotamento municipal devido a sua maior facilidade de realização laboratorial, mas o grau verdadeiro de biodegradabilidade é dado pela DBO_5 .

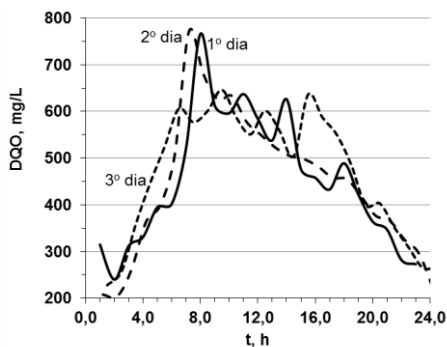


Figura 11 – DQO para 3 dias de produção de biogás
 FONTE: Os AUTORES (2012)

No caso específico, existe uma correlação alta entre DBO_5 e DQO (Figura 12). Ainda, a relação DQO/DBO_5 (1,9) foi inferior a 2,5; logo, há uma alta fração biodegradável (VON SPERLING, 2005) e existe um bom potencial para biodegradação e, conseqüentemente, produção de biogás.

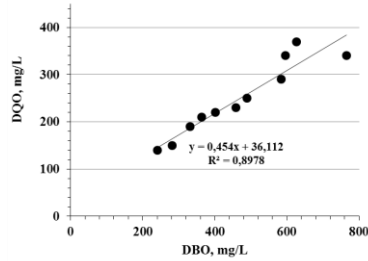
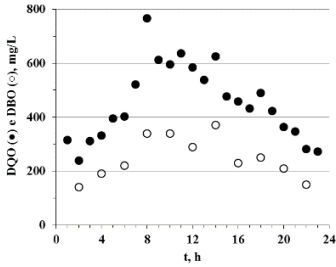


Figura 12 – DQO e DBO₅ para o primeiro dia de produção de biogás (esquerda) e a correlação entre DBO₅ (○) e DQO (●) (direita).
 FONTE: Os AUTORES (2012)

A vazão de biogás confirmou o comportamento cíclico por um longo período experimental (Figura 13), previsto, e compatível com a variação de fonte de carbono de DBO₅ (Figura 12). Os picos diários de produção máxima e mínima ocorrem tipicamente entre as 0 e 2 horas 12 e 14 horas, respectivamente (Figura 14).

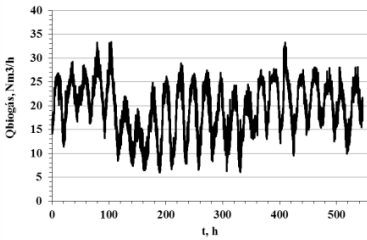


Figura 13 – Vazão de biogás produzida em 23 dias de operação.
 FONTE: Os AUTORES (2012)

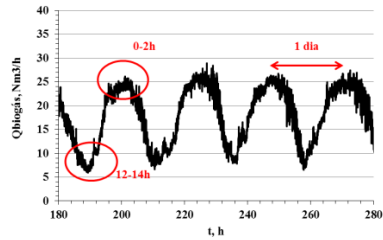


Figura 14 – Efeito do horário na produção cíclica de biogás com destaque do período mínimo e máximo.
 FONTE: Os AUTORES (2012)

5. CARACTERIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOGÁS E METANO

A produção teórica de metano por gramas de DQO removida do esgoto foi estimada pela equação proposta por Chernicharo (1997).

$$V_{CH_4} = \frac{DQO_{CH_4}}{K_T} \quad (1)$$

Sendo:

V_{CH_4} = volume do metano produzido, em litros.

DQO_{CH_4} = carga de DQO biodegradada e convertida em metano, em g_{DQO} .

K_T = fator de correção para a temperatura operacional do reator, em $g_{DQO}.L^{-1}$. O fator de correção é calculado pela Equação 2.

$$K_T = \frac{P \times COD}{R(273 + T)} \quad (2)$$

Sendo:

P = pressão atmosférica, em atm = 1 atm.

COD = carbono orgânico dissolvido por mol de metano, em $g_{DQO}.mol^{-1}$.

R = constante dos gases, em $atm.L.mol^{-1}.K^{-1} = 0,08206 atm.L.mol^{-1}.K^{-1}$.

T = temperatura operacional do reator, em °C.

A produção de metano foi estimada em $7.223,76 m^3.dia^{-1}$ de metano nas CNTP³, conforme as Equações 1 e 2, admitindo a vazão média ($976 L.s^{-1} = 84.326.400 L.dia^{-1}$), decréscimo de DQO de $0,246 g.L^{-1}$ (entrada= $0,392 g.L^{-1}$ e saída= $0,146 g.L^{-1}$), COD de $64 g_{DQO}.mol^{-1}$ e o fator de temperatura calculado na temperatura de referência de $0^\circ C$.

O teor médio de metano (59,8% v/v, desvio padrão = 4,5%) foi inferior à faixa previamente, 70% a 80% relatada por Van Haandel e Lettinga (1994) e por Noyola; Sagastume e Hernandez (2006). Isto pode ser atribuído decorrente da pobre alcalinidade (Figura 9), bem como a adaptabilidade da comunidade microbiana. Dentro desse quadro, o poder calorífero do biogás com 60% de metano é em torno de $5.100 kcal.m^{-3}$, mas pode ser melhorado de modo a atingir até $6.500 kcal.m^{-3}$ para o quadro mais otimista, 75% de metano. Mesmo assim, o poder calorífico disponível seria inferior ao usualmente relatado para o gás natural, $9.000 kcal.m^{-3}$.

Um dos queimadores (*flare*) foi removido e uma estrutura metálica foi adaptada ao tubo para medir a temperatura e a vazão do biogás por dispersão térmica ThermoThel (Magnetrol, TA2, EUA). O teor de metano no biogás foi determinado com um transmissor ótico seletivo operado na faixa infravermelho (Guardian Plus, Edinburgh Sensors, Escócia) e sua pressão manométrica foi determinada por um transdutor de pressão capacitivo (LD 301, Smar, Brasil).

³ Condições Normais de Temperatura e Pressão

A vazão do metano medida pelo sistema de coleta foi de $21,56 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($517,44 \text{ Nm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) ou seja, aproximadamente 46% do valor estimado, sendo que a produção diária de toda unidade foi estimada em $130 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($3.120 \text{ Nm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$). A produção teórica de metano após a expansão de 50% será $13.369,26 \text{ Nm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, ou seja, em torno de 14% do valor teórico.

O baixo rendimento observado pode ser explicado pelos fenômenos:

- a) Uma parte significativa do biogás permaneceu dissolvida no meio líquido e no lodo.
- b) Os reatores não apresentavam vedação adequada.
- c) Os eventos de chuva provocaram diminuição na produção de biogás, provavelmente por conta da diluição da matéria orgânica disponível para degradação, sendo que este fenômeno foi observado na ETE Belém da SANEPAR (BERTOLINO, 2013).

6. AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DE SECADOR TÉRMICO

O secador térmico da Empresa Albrecht (modelo Bruthus Móvel, BRASIL) foi instalado dentro do galpão do desaguamento do lodo da ETE Atuba Sul. O biogás gerado nos reatores foi usado como fonte de energia térmica para secar o lodo oriundo da prensa desaguadora. O secador rotativo Albrecht foi avaliado por quase três meses com uso do lodo oriundo da prensa desaguadora. Foram secos 15.610 kg de lodo com umidade média de 81,9%. A umidade inicial e a final foram determinadas, bem como a viabilidade de desenvolvimento de helmintos (THOMAZ-SOCCOL, 2000).

A operação do sistema foi instável devido às condições de comissionamento, logo, a entrada de gás e de massa oscilou bastante (Figura 15) e ocorreu também um evento de falha (Figura 16) com necessidade de reiniciar o sistema. Mesmo assim, a aplicação do biogás produzido para a secagem estabilizada revelou que o consumo médio de biogás foi de $164,15 \text{ Nm}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ (Figura 15) e que a umidade inicial média foi reduzida de 81,9% para 15,0%. Assim, a redução média da umidade foi de 66,9%; logo, 2/3 da massa de água, que seria eliminada na caiação e maturação com demanda de 120 dias, foi eliminada em minutos. Isto também elimina os gastos com a adição de cal, o qual representa o maior custo de insumos no tratamento do esgoto, com investimentos em construção de pátios de cura e ampliação no sistema de cal.

A secagem térmica também reduzir a população de patógenos, pois não foram detectados ovos de helmintos em lodo seco com 20, 16 e 8% de umidade residual (Tabela 1). Logo, um lodo com qualidade adequada para ser aplicado como biosólido Classe A foi produzido, de modo que não há restrição para seu uso na agricultura. Logo, a secagem

substitui o desaguamento de lodo, bem como dispensa a adição de cal para que ocorra a sanitização e desidratação complementar. Essa mudança de técnica permitirá redução de gastos com uso de cal e de grande parte do transporte de lodo, bem como uso de grandes áreas da planta na expansão futura.

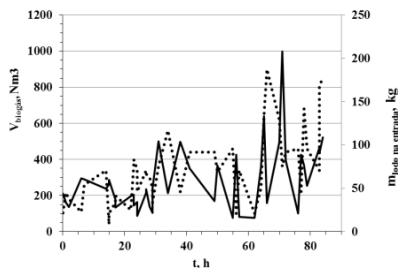


Figura 15 – Volume de biogás e de massa de lodo desaguado alimentados ao longo do experimento.
 FONTE: Os AUTORES (2012)

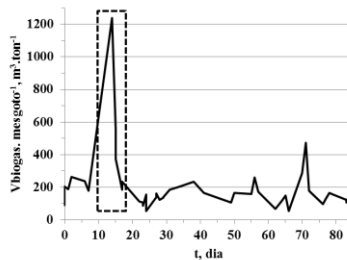


Figura 16 – Volume de biogás e de massa de lodo desaguado alimentados ao longo do experimento.
 FONTE: Os AUTORES (2012)

Tabela 1 - Valores de ovos de helmintos viáveis no lodo após o processo de secagem e valores máximos permitidos (VMP) pelo CONAMA 375/06 (BRASIL, 2006)

Amostra	Análise do lodo seco (ovo/g de sólidos totais) ¹	VMP (ovo/g de ST) ²
Lodo com umidade de 20%	Ausência	
Lodo com umidade de 16%	Ausência	0,25
Lodo com umidade de 8%	Ausência	

FONTE: ¹SENAI-CIC (2010); ²BRASIL (2006).

Além dos impactos econômicos, técnicos e ambientais proporcionados pela utilização do biogás, a secagem térmica gerou um produto de melhor aspecto e inodoro, o que possibilitará uma melhor aceitação dos agricultores pelo lodo seco.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Há alteração cíclica diariamente dos valores de DQO, DBO₅, pH, alcalinidade e vazão, o que refletiu na produção do metano. A relação DQO/DBO₅ revelou que há bom potencial para a biotransformação. O pH médio observado, levemente alcalino, é ideal para produção de metano, mas a alcalinidade foi inferior as condições ideais. A produção de metano foi abaixo da expectativa teórica, o que pode ser atribuído a falta de condições

ideais (como alcalinidade), estabilidade das condições de fermentação (DBO₅ e pH) e de processo (como manutenção hermética dos reatores etc.).

A produção de biogás poderá ser melhorada, sendo que há a necessidade de otimizar o processo fermentativo, eliminar a fuga de gases dos reatores UASB e minimizar a retenção de metano no lodo pode ser minimizada.

O secador rotativo consumiu, em média, 164,71 m³_{biogás}.t⁻¹ de lodo para reduzir 67% da umidade, de 81,9% a 15%. Isto pode reduzir drasticamente os gastos com transporte e distribuição do lodo sanitizado aos agricultores. Assim, a ampliação prevista em 50% da capacidade de operação da ETE Atuba Sul poderá ocorrer com aumento de produtos finais (biogás, lodo e efluente do tratamento), mas sem provocar impactos importantes ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOLLI, C.V.; LARA, A.I.; FERNANDES, F. *Reciclagem de biossólidos: transformando problemas em soluções*. Curitiba: SANEPAR; Finep, 1994.

BERTOLINO, M. *Avaliação das contribuições de água da chuva provenientes de ligações domiciliares em sistema de esgotamento sanitário separador absoluto*. 128 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, São Paraná, 2013.

BERTON, S. R.; NOGUEIRA, T. A. R. Uso de Lodo de esgoto na agricultura. In: COSCIONE, A. R.; NOGUEIRA, T. A. R.; PIRES, A. M. M. (Ed.). *Uso Agrícola de Lodo de Esgoto: avaliação após a Resolução n.375 do Conama*. Botucatu: FEPAF, 2010. p.31-50.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências*. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 30 ago. 2006 Disponível em: <<https://goo.gl/4t1mrJ>>. Acesso em: 17/04/2018.

de CASTRO, A. L. F. G.; da SILVA, O. R.; SCALIZE, P. S. Cenário da disposição do lodo de esgoto: uma revisão das publicações ocorridas no Brasil de 2004 a 2014 *Multi-Science Journal*; v. 1, n. 2, p.66-73, 2015.

CHERNICHARO, C.A.L. *Reatores anaeróbios: Fundamentos da digestão anaeróbia*. Belo Horizonte: UFMG, v. 5, 1997.

CHRISTENSEN, T. H. (1992): Attenuation of leachate pollutants in groundwater. In: CHRISTENSEN, T. H.; COSSU, R.; STEGMANN, R. (eds.). *Landfilling of waste: Leachate*. Chap. 4.2. Elsevier Applied Science. London

DAVID, A.C. *Secagem térmica de lodos de esgoto: determinação da umidade de equilíbrio*. 151 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

FORSTER, P.; RAMASWAMY, V.; ARTAXO, P.; BERNTSEN, T.; BETTS, R.; FAHEY, D. W.; HAYWOOD, J.; LEAN, J.; LOWE, D. C.; MYHRE, G.; NGANGA, J.; PRINN, R.; RAGA, G.; SCHULTZ, M.; VAN DORLAND, R. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In: SOLOMON S., QIN D., MANNING M., CHEN Z., MARQUIS M., AVERYT, K. B., editors. *Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press; 2007. p. 129–234.

GOLDEMBERG, J.; VILLANUEVA, L.D. *Energia, Meio Ambiente & Desenvolvimento*. 2. ed. Rev. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

IBGE, ed. (2010). «*Tabela 1288 – População nos Censos Demográficos por situação do domicílio*». Disponível em: <<https://goo.gl/4t1mrJ>>. Acesso em: 5/3/18/4/2018

IBGE, ed. (2000a). «*Tabela - População residente, por sexo e situação do domicílio, população residente de 10 anos ou mais de idade, total, alfabetizada e taxa de alfabetização, segundo os Municípios*». Disponível em: < <https://goo.gl/CLht8j>>. Acesso em: 18/4/2018.

IBGE, ed. (2000b). «*Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000*». Disponível em: < <https://goo.gl/Y7ogGL>>. Acesso em: 18/4/2018.

KISPERGHER, E. M. ; D'AQUINO, C. A. ; MELLO, T. C. ; COSTA JR, L. C. ; WEINSCHUTZ, REGINA ; MATHIAS, A. L. Effect of organic load and alkalinity on dairy wastewater biomethanation. *Engenharia Agrícola*. v. 37. p. 820-827. 2017.

MILIEU Ltd, WRc and RPA. Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land - Final Report, Part I: Overview Report - for the European Commission, Brussels: MILIEU. DG ENV.G.4/ETU/2008/0076r. 2008. METCALF, E. *Wastewater Characteristics*. In: *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*. New York: McGraw-Hill, 2003.

MORETTO, S.R.O.; PUPPI, R.F.K.; PEGORINI, E.S.; INOUE, P.S.; OLIVEIRA, G.G. de *Medidas da densidade do lodo proveniente de digestão anaeróbia*. 2011. Artigo em Hypertexto. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2011_1/DensidadeLodo/index.htm>. Acesso em: 18/4/2018.

NOYOLA, A; SAGASTUME, J.M.M., HERNANDEZ, J.E.L. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. *Reviews in Environmental Science and BioTechnology*, v.5, 2006.

PEDROZA, M. M; VIEIRA, G.E.G.; SOUSA, J.F.; PICKLER, A.C.; LEAL, E.R.M.; MILHOMEN, C.C. Produção e tratamento de lodo de esgoto – uma revisão. *Revista Liberata*, Novo Hamburgo, v.11. n.16, p.89-188, jul./dez. 2010.

QASIN, S.R. *Wastewater treatment plants: Planning, design, and operation*. New York: CBS College Publishing, 1985.

SEMA – SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE. *Resolução N° 021. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimento de saneamento*. SEMA, 2009.

SANEPAR. *Elementos para o Plano de Ação, aplicáveis ao Plano Diretor de Resíduos de Sistemas de Esgotamento Sanitário para o Paraná 2006*. Curitiba: SANEPAR, 2006.

SANEPAR. *Relatório do Teste 2010. Secagem e Higienização de Lodo de Esgoto com Uso de Biogás Gerado "in loco" na Estação de Tratamento de Esgoto Atuba Sul*. Curitiba: SANEPAR, 2011.

SANEPAR. *Gestão do Lodo de ETE e Unidades de Gerenciamento de Lodo – UGL*. 2012a.

SANEPAR. *Relatório de operação da ETE Atuba Sul 2012: Unidade de Serviço e de Esgoto*. Curitiba: SANEPAR, 2012b.

SANEPAR. *Relatório da USEG*. Curitiba, 2012c. Relatório Impresso.

SENAI-CIC. *Lauda Analítico*. Curitiba, 2010

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

STANDARD METHODS. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 1999. 733pp.

THOMAZ-SOCCOL, V. Aspectos Sanitários do Lodo de esgoto In: Seminário sobre Gerenciamento de Biossólidos do Mercosul, 1., 1998, Curitiba. *Anais...* Curitiba, PR., 1998. p. 65-72.

VAN HAANDEL, A.C.; LETTINGA, G. *Anaerobic sewage treatment: A practical guide for regions with a hot climate*. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.

WIPPEL, S. *Avaliação técnica e econômica de utilização de biogás gerado na ETE Atuba Sul para secagem térmica e higienização do lodo*. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, São Paraná, 2013.

ENERGIA LIBERADA NA COMBUSTÃO DE LODO
ANAERÓBIO, AERÓBIO E MISTURA PROVENIENTES
DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO

LUCAS GELLER DA ROSA
AMANDA DZIUBATE CANOVA
GIOVANA CAROLINA BOSI SOUZA
PATRÍCIA BILOTTA
MARTINA CARNEIRO
GUSTAVO RAFAEL COLLERE POSSETTI
MARCO AURÉLIO DA SILVA CARVALHO FILHO



ENERGIA LIBERADA NA COMBUSTÃO DE LODO ANAERÓBIO, AERÓBIO E MISTURA PROVENIENTES DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Embora a matriz energética brasileira tenha sua origem predominante de fontes renováveis, a maior parte da energia elétrica nacional ainda é proveniente de usinas hidrelétricas, que demandam grandes áreas para implantação e geram significativo impacto ambiental e social (ANEEL, 2016; COSTA, LOCKS, MATOS, 2010; MENDES, 2005).

Dentre as possibilidades de fontes de energia renovável disponíveis, tem-se a utilização de lodo proveniente do tratamento biológico de esgoto sanitário. Nesse sentido, além de estimular a diversificação da matriz energética, sobretudo em áreas urbanas, que concentram grandes consumidores industriais, o uso do lodo como combustível pode contribuir com a redução de custos operacionais na própria estação de tratamento de esgoto (ETE) onde ele é produzido (MULINARI, BILOTTA, POSSETTI, 2017; WERLE, WILK, 2010; HOUDKOVÁ et al., 2008).

Porém, para que o lodo biológico possa ser utilizado como fonte de energia é necessário primeiro elevar seu teor de sólidos totais (ST) para cerca de 80%, ou superior, utilizando-se algum procedimento para a remoção de água (ROSA et al., 2018). Dentre as tecnologias disponíveis para essa finalidade, têm-se os secadores térmicos que são bastante eficientes e podem ser alimentados com o próprio lodo seco, ou ainda com o biogás gerado em reatores anaeróbios (TASCHELMAYER, 2018).

Alguns estudos afirmam que a capacidade calorífica do lodo seco (com teor de sólidos totais entre 80 e 90%) está entre 4,05 a 2,5 kWh.kg⁻¹, e que o seu comportamento combustível se deve à presença de compostos orgânicos, principalmente na forma de carbono e hidrogênio, que são volatilizados durante a combustão do lodo (CARNEIRO et al., 2017; BATISTELA, 2015; ROSA, 2013).

O Quadro 1 apresenta percentuais de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre, nitrogênio, matéria orgânica e umidade encontrados em amostras de lodo anaeróbio e aeróbio em pesquisas realizadas por diferentes autores (POSSETTI et al., 2015; PASQUINI, 2014; POSSETTI, 2013; REIS et al., 2011; CORREIA, 2009; MACHADO, 2001; DAMASCENO e CAMPOS, 1998).

O objetivo deste estudo foi analisar e comparar a quantidade de energia útil disponível em amostras de lodo anaeróbio (reator UASB), lodo aeróbio (reator de lodos ativados com aeração prolongada) e de uma mistura de lodo anaeróbio e lodo aeróbio em duas ETEs localizadas na cidade de Curitiba (Paraná). Com a realização desta pesquisa buscou-se avançar no conhecimento sobre os recursos energéticos do lodo para subsidiar o seu aproveitamento em estações de tratamento de esgoto sanitário por processo biológico.

Quadro 1 - Composição do lodo anaeróbio e aeróbio.

Componente	Tipo de amostra de lodo		Referência
	Anaeróbio (%)	Aeróbio (%)	
Carbono	20,81 – 23,66	12,56 – 38,39	POSSETTI et al. (2015), PASQUINI (2014), POSSETTI (2013), REIS et al. (2011), CORREIA (2009), MACHADO (2001)
Oxigênio	11,46 – 19,25	17,33 – 21,70	POSSETTI et al. (2015), PASQUINI (2014), POSSETTI (2013)
Hidrogênio	3,43 – 4,95	4,99 – 5,47	POSSETTI et al. (2015), PASQUINI (2014), POSSETTI (2013)
Enxofre	3,44 – 4,84	0,57 – 1,54	PASQUINI (2014), POSSETTI (2013), DAMASCENO e CAMPOS (1998)
Nitrogênio	2,74 – 3,15	1,07 – 6,31	PASQUINI (2014), POSSETTI (2013), DAMASCENO e CAMPOS (1998)
Matéria orgânica	37,20 – 50,37	48,07 – 77,70	POSSETTI et al. (2015), PASQUINI (2014), POSSETTI (2013), CORREIA (2009)

1. METODOLOGIA ADOTADA NESTE ESTUDO

O estudo consistiu na coleta, preparação e análise de amostras de lodo retiradas quinzenalmente na saída da centrífuga de duas ETEs de configuração distinta (uma anaeróbia e a outra aeróbia), ambas localizadas na cidade de Curitiba (Paraná), em um período de 6 meses, totalizando 45 amostras. O Quadro 2 resume as principais características das ETEs onde as coletas foram realizadas.

Quadro 2 - Informação sobre as ETEs e as coletas realizadas.

ETE	Sistema de tratamento	Tipo de amostra	Ponto de coleta
1	Gradeamento, caixa de areia, reatores UASB (<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>), lagoa de decantação, adensador, centrífuga.	Lodo anaeróbio	Saída da centrífuga
2	Gradeamento, caixa de areia, decantador primário, lodos ativados por aeração prolongada, decantador secundário, centrífuga.	Lodo aeróbio	Saída da centrífuga

As amostras foram armazenadas em recipientes plásticos, identificadas e conservadas em geladeira para posterior preparação e análise. Na etapa de preparação, homogeneizou-se as amostras com um almofariz e mão-de-graal e retirou-se os sólidos grosseiros visíveis com o auxílio de uma pinça, para minimizar o efeito da

heterogeneidade das amostras (VIANA, 2013). Em seguida, as amostras foram divididas em três grupos:

- 1) lodo anaeróbio.
- 2) lodo aeróbio.
- 3) mistura (50% lodo aeróbio e 50% lodo anaeróbio).

Após a preparação, as amostras foram submetidas a análise termogravimétrica, que consistiu em quatro fases:

- 1) secagem das amostras de lodo.
- 2) combustão das amostras secas, sob condições controladas.
- 3) cálculo da composição elementar do lodo (carbono, hidrogênio, oxigênio) e da composição de sólidos (carbono fixo, sólidos orgânicos e inorgânicos).
- 4) cálculo do poder calorífico inferior, superior e útil do lodo seco.

O detalhamento dos procedimentos utilizados em cada fase está apresentado na sequência.

1.1. SECAGEM DAS AMOSTRAS

As amostras puras e as misturas foram submetidas a secagem em estufa (Quimis, modelo Q314D121), mantida a temperatura constante de 60°C, para elevar o teor de sólidos totais de 20% para 90% evitando-se a volatilização de matéria orgânica de baixa pressão de vapor, responsável por parte da quantidade de energia liberada na combustão do lodo seco, que poderia ser removida em temperatura entre 80 a 100 °C (CARNEIRO et al., 2017).

Para alcançar o teor de sólidos totais de 90%, as amostras foram mantidas em estufa por 43 h. O tempo de secagem foi determinado a partir da curva elaborada por Stephanes et al. (2016), que estabelece uma relação entre os tempos de permanência das amostras em estufa a 60 °C com o teor de sólidos totais que se deseja atingir.

1.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS

A quantificação do teor de compostos voláteis e cinzas e o percentual de umidade nas amostras foi obtida por meio de análise termogravimétrica (Shimadzu, modelo DTG-60). Esse procedimento consiste na combustão das amostras de lodo (massa de 8 mg em

um cadinho de alumina) em ambiente controlado de ar sintético a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, temperatura inicial igual à temperatura ambiente e final de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Durante o processo de elevação da temperatura ocorre perda de massa da amostra por evaporação da umidade (em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) e volatilização de compostos orgânicos (entre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pouco menos de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), restando no cadinho, ao final da combustão, apenas a massa de cinzas, isto é, os sólidos inorgânicos remanescentes (APHA, 1998).

Ao final da análise térmica o equipamento fornece uma curva TGA (derivada termogravimétrica), que mostra a variação da massa de lodo nas amostras com o aumento da temperatura. A Figura 1 exemplifica a leitura dos gráficos gerados pelo analisador termogravimétrico para determinação do teor de compostos voláteis e cinzas e o percentual de umidade das amostras.

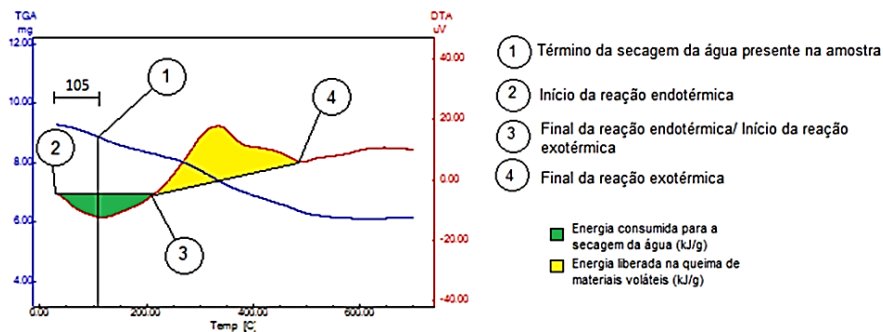


Figura 1 - Interpretação dos gráficos obtidos a partir da análise termogravimétrica.

Fonte: CARNEIRO et al. (2017)

A área do gráfico entre os pontos 2 e 3 (Figura 1) corresponde à energia consumida pela amostra para a evaporação da umidade nela presente e essa fase ocorre até cerca de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Acima dessa temperatura se inicia a fase de perda de massa de lodo por volatilização de compostos orgânicos (CARNEIRO et al., 2017), embora algumas substâncias de menor pressão de vapor possam ser liberadas em temperaturas inferiores a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BATISTELLA, 2015).

Para determinar o ponto 1, traça-se uma reta horizontal, paralela ao eixo y, no ponto de viragem da curva DTA. Tem-se, então, o início de uma reação endotérmica, com consumo de energia, e que ocorre até o ponto 3. A massa de lodo no ponto 3 é determinada ao traçar uma reta vertical, paralela ao eixo x, passando pelo ponto 2 (Figura 1).

A partir do ponto 3, tem-se uma reação exotérmica, isto é, ocorre a liberação de energia química armazenada na amostra, e que termina no ponto 4, quando não há mais perda de massa de lodo com o aumento da temperatura. A área do gráfico entre os pontos 3 e 4 (Figura 1) corresponde ao total de energia liberada pela combustão dos compostos orgânicos presentes nas amostras de lodo, que é determinada quando se traça uma reta entre os pontos 3 e 4 do gráfico.

No ponto 4 (Figura 1) tem-se o final da combustão e restam apenas as cinzas, também denominadas de material inerte.

1.3. CÁLCULO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E PODER CALORÍFICO

Para o cálculo da composição elementar das amostras e do poder calorífico (superior e inferior), adotou-se a metodologia proposta por Parikh, Channiwala e Ghosal (2007), que estabelece relações matemáticas entre os teores de carbono, hidrogênio, cinzas, carbono fixo e matéria orgânica, para determinar o poder calorífico superior, inferior e útil das amostras. O Quadro 3 resume as equações utilizadas nos cálculos.

Quadro 3 - Método para estimar a composição das amostras puras e misturas de lodo.

Equações	Valores, em %
$TCF = 100 - TSV - TSF$ (1)	TCF = teor de carbono fixo TSV = teor de sólidos voláteis TSF = teor de sólidos fixos
$TMO = 100 - TSF$ (2)	TMO = teor de material orgânico
$C = 0,637 \times TCF + 0,455 \times TSV$ (3)	C = carbono
$H = 0,052 \times TCF + 0,062 \times TSV$ (4)	H = hidrogênio
$O = 0,304 \times TCF + 0,476 \times TSV$ (5)	O = oxigênio
$PCS = 84,510 \times TCF + 37,260 \times TSV - 1,864TSF$ (6)	PCS = poder calorífico superior
$PCI = PCS - (600 \times 0,09H)$ (7)	PCI = poder calorífico inferior
$PCU = PCI [1 - (0,01 \times TU)] - 600(0,01 \times TU)$ (8)	PCU = poder calorífico superior TU = teor de umidade

Fonte: PARIKH, CHANNIWALA e GHOSAL (2007)

O poder calorífico superior é a quantidade de energia liberada durante a combustão na forma de calor, somada a quantidade de energia consumida para evaporar a água presente na amostra, enquanto que o poder calorífico inferior é a quantidade de

energia disponibilizada, desconsiderando-se a energia utilizada na evaporação da água (CORTEZ, LORA, GÓMES, 2008).

2. ENERGIA LIBERADA NA COMBUSTÃO DE DIFERENTES TIPOS DE LODO

O Quadro 4 mostra os resultados das análises termogravimétricas (sólidos totais, fixos e voláteis) e dos cálculos de composição elementar das 45 amostras de lodo anaeróbio, aeróbio e mistura avaliadas neste estudo. O teor de sólidos totais corresponde à quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presente nas amostras após secagem em estufa a 60 °C por 43 h. Os valores são apresentados na forma de média e desvio padrão.

Quadro 4 – Valores médios e desvio padrão dos resultados das análises termogravimétricas e dos cálculos de composição elementar.

Parâmetro (%)	Amostras		
	Lodo aeróbio	Lodo anaeróbio	Mistura
Teor de sólidos totais	94,80 ($\pm 1,70$)	95,48 ($\pm 2,29$)	95,16 ($\pm 1,19$)
Teor de sólidos voláteis	67,69 ($\pm 3,88$)	57,11 ($\pm 7,40$)	61,96 ($\pm 5,09$)
Teor de sólidos fixos	26,59 ($\pm 3,14$)	37,22 ($\pm 7,51$)	32,48 ($\pm 4,53$)
Teor de cinzas	27,11 ($\pm 3,32$)	38,36 ($\pm 8,08$)	33,20 ($\pm 4,75$)
Teor de carbono fixo	5,72 ($\pm 1,65$)	5,66 ($\pm 2,20$)	5,55 ($\pm 1,38$)
Teor de material orgânico	73,41 ($\pm 3,14$)	62,78 ($\pm 7,51$)	67,52 ($\pm 4,53$)
Carbono	34,44 ($\pm 1,39$)	29,59 ($\pm 3,52$)	31,73 ($\pm 2,01$)
Hidrogênio	4,49 ($\pm 0,20$)	3,84 ($\pm 0,46$)	4,13 ($\pm 0,28$)

Os resultados apresentados no Quadro 4 mostram que a quantidade média de umidade nos três tipos de amostras, após a secagem em estufa, foi semelhante, portanto, pode-se presumir que a energia consumida na etapa endotérmica também seja equivalente, pois quanto maior o percentual de umidade na amostra maior será o consumo de energia na fase endotérmica (Figura 1).

Por outro lado, o teor médio de sólidos voláteis foi muito maior nas amostras de lodo aeróbio em comparação ao lodo anaeróbio. Além disso, o teor médio de cinzas foi muito menor nas amostras de lodo aeróbio em relação ao lodo anaeróbio (Quadro 4).

A energia útil liberada na combustão do lodo se deve à presença de compostos que sofrem volatilização (matéria orgânica), principalmente carbono e hidrogênio. Em outras palavras, quanto maior o percentual de sólidos fixos, comparativamente ao teor de sólidos voláteis, menor será o poder calorífico da amostra, pois ao final da combustão tem-se maior quantidade de cinzas que são sólidos inertes e não contribuem para a liberação de energia.

A Figura 2 compara os valores médios de quantidade de energia útil disponível nas amostras de lodo (anaeróbico e aeróbico) e da mistura (50% lodo anaeróbico e 50% lodo aeróbico) e os respectivos teores de sólidos voláteis (orgânicos) e fixos (inorgânicos) obtidos a partir das análises termogravimétricas e da aplicação do método proposto por Parikh, Channiwala e Ghosal (2007). A energia útil disponível na combustão do lodo corresponde ao poder calorífico inferior das amostras descontada a quantidade de energia necessária para elevar o teor de sólidos totais de 20% para 80% previamente à análise termogravimétrica.

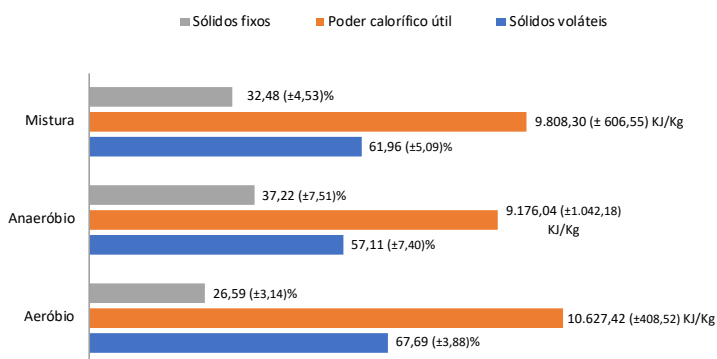


Figura 2 – Resultado comparativo do poder calorífico útil das amostras puras e mistura.

A análise da Figura 2 mostra que as amostras de lodo provenientes do sistema de tratamento aeróbico apresentaram o melhor desempenho na liberação de energia durante a combustão, em seguida a mistura de lodos e, por fim, as amostras de lodo anaeróbico apresentam a menor quantidade média de energia útil disponível. Esse comportamento pode ser justificado pela maior quantidade de matéria orgânica e sólidos voláteis presente nas amostras aeróbicas e pela menor quantidade de sólidos fixos e matéria inorgânica, quando comparada com o lodo coletado no tratamento anaeróbico e a mistura de lodos.

O poder calorífico inferior médio obtido neste estudo (lodo aeróbico: 11,36 MJ.kg⁻¹; lodo anaeróbico: 9,36 MJ.kg⁻¹; mistura: 10,45 MJ.kg⁻¹) é coerente com os resultados

alcançados por Batistella (2015) em seu trabalho sobre caracterização de lodo de tratamento de esgoto sanitário (lodo aeróbio: $14,55 \text{ MJ.kg}^{-1}$; lodo anaeróbio: $10,52 \text{ MJ.kg}^{-1}$).

As amostras denominadas mistura revelaram comportamento intermediário em relação às amostras puras (apenas lodo aeróbio ou anaeróbio), como era esperado, já que as misturas eram compostas igualmente por 50% em massa de cada tipo de lodo. Portanto, não há influência da mistura de lodos de diferentes origens quanto à quantidade de energia útil liberada na combustão.

As análises termogravimétricas revelaram também que as amostras de lodo apresentam uma pequena variação, porém quantificável, do teor de sólidos fixos e voláteis entre as coletas. Isso pode ser explicado por fatores como mudanças nas características do esgoto afluente à ETE, das condições de clima (temperatura ambiente) e da operação dos reatores (tempo de detenção do lodo no reator), entre outros, ao longo dos meses de maio a setembro de 2017, quando a pesquisa foi realizada.

Os cálculos de composição elementar revelaram teor médio de carbono de $34,44 (\pm 1,39)\%$, $29,59 (\pm 3,52)\%$ e $31,73 (\pm 2,01)\%$ e teor médio de hidrogênio de $4,49 (\pm 0,20)\%$, $3,84 (\pm 0,46)\%$ e $4,13 (\pm 0,28)\%$ para as amostras de lodo aeróbio, lodo anaeróbio e mistura, respectivamente. O carbono e o hidrogênio são os componentes responsáveis pelo poder calorífico do lodo, enquanto o oxigênio reduz sua eficiência energética (CARNEIRO et al., 2017; BATISTELLA, 2015).

O teor de carbono calculado pelo método de Parikh, Channiwala e Ghosal (2007) está coerente com os valores encontrados em várias literaturas (20,81 a 23,66% para lodo anaeróbio e 12,56 a 38,39% para lodo aeróbio) e o mesmo ocorreu para o teor de hidrogênio (3,43 a 4,95% para lodo anaeróbio e 4,99 a 5,47% para lodo aeróbio) (POSSETTI et al., 2015; PASQUINI, 2014; POSSETTI, 2013; REIS et al., 2011; CORREIA, 2009; MACHADO, 2001). Como era esperado, a mistura dos dois tipos de lodo apresentou valores intermediários, em relação às amostras puras.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que as amostras de lodo aeróbio apresentaram maior poder calorífico ($10.627,42 \pm 408,52 \text{ kJ.kg}^{-1}$) em comparação à mistura de 50% lodo anaeróbio e 50% lodo aeróbio ($9.808,30 \pm 606,55 \text{ kJ.kg}^{-1}$) e o lodo anaeróbio ($9.176,04 \pm 1.042,18 \text{ kJ.kg}^{-1}$), que apresentou o menor poder calorífico.

O maior teor médio de sólidos voláteis também foi obtido nas amostras de lodo aeróbio ($67,69 \pm 3,88\%$), seguido pela mistura de lodos ($61,96 \pm 5,09\%$) e o lodo anaeróbio ($57,11 \pm 7,40\%$). Isso explica o poder calorífico superior do lodo aeróbio, em comparação

aos demais, pois quanto maior o teor de sólidos voláteis maior é a presença de compostos orgânicos volatilizados durante a combustão.

Da mesma forma, o menor teor médio de sólidos fixos foi observado nas amostras de lodo aeróbio ($26,59 \pm 3,14\%$), seguido pela mistura ($32,48 \pm 4,52\%$) e o lodo anaeróbio ($37,22 \pm 7,51\%$). Esses resultados justificam o melhor desempenho energético do lodo aeróbio, pois os sólidos fixos são inertes e não contribuem para o poder calorífico do lodo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AMERICAN PUBLIC HEALTH ORGANIZATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20ª edição. 1998.

BATISTELLA, L. *Avaliação das emissões gasosas geradas na combustão de lodo de esgoto sanitário em combustor de leito móvel*. 168 f. Tese (Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

CARNEIRO M.; VIDEIRA, G. L.; STEPHANES, B. L.; BILOTTA, P.; POSSETTI G. R. C. Determinação da quantidade de energia térmica liberada em diferentes misturas de lodo e espuma de estações de tratamento de esgoto e de água visando otimizar o aproveitamento energético de lodo seco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 29, São Paulo, *Anais...* São Paulo: ABES 2017.

CORREIA, J. E. *Caracterização físico-química e microbiológica do lodo gerado na estação de tratamento de esgoto contorno. Feira de Santana, BA*. 94 f. Dissertação (Engenharia Civil e Ambiental), Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2009.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMES, E. O. *Biomassa para Energia*. 1ª ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.

COSTA, G. B.; LOCKS, R.; MATOS, D. S. Análise do Relatório do Impacto Ambiental das Usinas Hidrelétricas no Rio Madeira no Município de Porto Velho/RO. In: ENCONTRO NACIONAL DA ANPPAS, 5, 2010, Florianópolis, *Anais...* Florianópolis: ANPPAS.

DAMASCENO, S.; CAMPOS, J. Caracterização de lodo de estação de tratamento de esgotos para uso na agricultura. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 26, 1998, Lima, *Anais...* Lima: AIDIS.

MACHADO, M. F. S. *A Situação Brasileira dos Biossólidos*. Dissertação (Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MENDES, N. A. S. *As usinas hidrelétricas e seus impactos: os aspectos socioambientais e econômicos do Reassentamento Rural de Rosana - Euclides da Cunha Paulista*. Dissertação (Geografia), Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP, 2005

MULINARI, R.; BILOTTA, P.; POSSETTI, G. R. C. Análise da sustentabilidade energética da implantação de um secador térmico de lodo usando biogás e lodo seco como combustível em uma planta de

tratamento anaeróbio de esgoto sanitário. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 29, 2017, São Paulo, *Anais...* São Paulo: ABES.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, J. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. *Journal Fuel*, v. 86, p. 1710-1719, 2007.

PASQUINI, N. C. Uso potencial como fonte de energia de lodo proveniente de esgoto doméstico e industrial. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v. 16, n. 1, 2014.

POSSETTI, G. R. C. *Propriedades físicas, químicas e calorimétricas de lodos oriundos do processo de tratamento de esgoto doméstico na SANEPAR*. Curitiba: SANEPAR, Informe técnico, 2013.

POSSETTI, G. R. C.; GERVASONI, R.; RIETOW, J. C.; ALTHOFF, C. A.; CARNEIRO, C. Investigação experimental de um sistema piloto de secagem térmica de lodo movido a biogás. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 28, 2015, Rio de Janeiro, *Anais...* Rio de Janeiro: ABES.

REIS, G. S. R.; LIMA, R. S.; DIAS, S. M. F.; SANTOS, T. S. M. Enriquecimento de carbono em carvões obtidos a partir do lodo de esgoto. *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais*, v. 1, n. 2, p. 202-212, 2013.

ROSA, A. P.; NEVEZ, R. C.; CHERNICHARO, C. A. L. Aproveitamento energético dos subprodutos, lodo e biogás, a partir do tratamento anaeróbio de efluentes pelo uso de processos termoquímicos. *Revista Engenharia na Agricultura*, v. 26, p. 26-34, 2018.

ROSA, A. P. *Aproveitamento de biogás e lodo excedente de reatores UASB como fonte de energia renovável em estações de tratamento de esgoto*. 172 f. Doutorado (Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

TASCHELMAYER, C. *Análise espacial do aproveitamento energético de biogás e lodo seco de estações de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário da região de Curitiba*. 100 f. Mestrado (Gestão Ambiental), Universidade Positivo, Curitiba, 2018.

VIANA, Marcelo Mendes. *Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso*. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

WERLE S.; WILK R. K. A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective. *Renewable Energy*, v. 35, n. 9, p. 1914-1919, 2010.

RESÍDUOS VEGETAIS COMO FONTES
ALTERNATIVAS DE MATERIAL ADSORVENTE PARA
O USO NO TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

ADRIELLY NASARIO MILDEMBERG
ARISLETE DANTAS DE AQUINO



RESÍDUOS VEGETAIS COMO FONTES ALTERNATIVAS DE MATERIAL ADSORVENTE PARA O USO NO TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

O Brasil é um país cuja produção é predominantemente agrícola, dessa forma as atividades relacionadas geram diversos resíduos agroindustriais seja no campo ou no beneficiamento destes produtos. Assim, a disposição final adequada destes resíduos agroindustriais transformou-se num sério problema ambiental. A disposição incorreta deste tipo de resíduo sólido poderá: contaminar lençóis freáticos por lixiviação, atrair doenças dispersas pelo ar ou vetores, além do fator estético ser prejudicado (RASHIDI; YUSUP, 2017).

Os resíduos agroindustriais possuem uma grande variedade de tipos, de acordo com suas fontes como os resíduos da agricultura, de diversas culturas e das indústrias de beneficiamento, como a indústria de alimentos e bebidas, papel e celulose e madeira (OLIVEIRA, 2011). Portanto, a busca por soluções adequadas para a destinação destes subprodutos, tais como: folhas, caules, palhas, sementes, cascas e bagaços, faz-se urgente.

Muitos estudos foram realizados em busca de obter alternativas que valorizassem estes tipos de resíduo, promovendo a sua reutilização como matéria-prima em outros processos ou a recuperação do seu potencial energético.

Vale destacar os estudos na produção de biocarvão para a utilização como condicionadores de solo agregando nutrientes para o crescimento das diversas culturas (NSAMBA et al., 2015), na produção de biocombustível (biodiesel) como um substituto aos combustíveis de fontes não renováveis (HABIB et al., 2013), na geração de agroeletricidade distribuída (OLIVEIRA, 2011) ou como combustível em substituição ao carvão ou coque para a queima em caldeiras (KORUBA; PIOTROWSKI; LATOSINSKA, 2016).

Dentro deste cenário, uma aplicação que vem crescendo é a utilização destes resíduos para a produção de materiais adsorventes seja como biossorventes (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015; GAUTAM et al., 2014; MOHAN et al., 2014) ou para a produção de carvões ativados com uma capacidade adsorptiva melhorada (MENYA et al., 2018; RASHIDI; YUSUP, 2017; AHMED, 2016; WERLANG et al., 2013; SCHRÖDER et al., 2011).

A demanda por materiais adsorventes vem crescendo mundialmente, tendo em vista a sua utilização em processos de adsorção para o tratamento de água e de efluentes contendo diferentes poluentes (BHATNAGAR; SILLAMPÄÄ, 2010). Dentre os desafios tem-se a remoção de corantes, metais pesados, fármacos e os poluentes emergentes, proveniente das diversas atividades antropogênicas ou de origem natural.

Os resíduos de origem vegetal são considerados como fontes alternativas às fontes atualmente utilizadas, tais como: os resíduos de petróleo, o coque, o carvão natural, as madeiras e seus resíduos (WERLANG et al., 2013). Dessa forma, a utilização destes resíduos traz uma alternativa de matérias primas que sejam ambientalmente e economicamente sustentáveis (CALISTO et al., 2015), ou seja, a partir de fontes que sejam biodegradáveis, renováveis, de grande abundância, de baixo custo e de natureza não perigosa.

Alguns estudos de revisão foram realizados com o intuito de verificar tanto o desenvolvimento destes adsorventes de baixo custo, como a sua aplicação no tratamento de poluentes, porém em sua maioria estes eram específicos para um tipo de adsorvente ou poluente. Dentre eles vale destacar:

- Ahmed (2016) que fez um levantamento da aplicação de resíduos agrícolas para a produção de carvões ativados por diferentes métodos, avaliando a sua aplicação na adsorção de corantes.
- Menya et al. (2018) buscaram levantar informações relacionadas à produção de carvão ativado a partir de cascas de arroz que foram aplicados na remoção de material orgânico natural no tratamento de água.
- Tan et al. (2017) por sua vez estudaram a utilização de biocarvões na produção de carvões ativados, fazendo uma extensa revisão sobre as múltiplas aplicações para a proteção ambiental e estocagem de energia.
- Rafatullah et al. (2010) fizeram um levantamento dos adsorventes de baixo custo que foram utilizados para a adsorção de azul de metileno.
- Won et al. (2014) avaliaram a utilização da biossorção para a recuperação de metais pesados.

Neste capítulo está apresentada uma revisão da literatura relacionada à produção de materiais adsorventes a partir de fontes alternativas de origem vegetal, resíduos agroindustriais, que tiveram a sua aplicação no tratamento de água ou efluentes na remoção de diferentes poluentes. Desse modo, apresenta-se uma visão geral do cenário atual da utilização da adsorção com adsorventes alternativos na remoção de poluentes.

1. TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

A utilização de diferentes tecnologias para a produção de materiais adsorventes tem por objetivo melhorar a capacidade adsorvente do material precursor e, conseqüentemente, melhorar a eficiência do adsorvente. Tanto a estrutura porosa quanto a superfície química do adsorvente possuem influência direta na afinidade da relação adsorvente/adsorbato. Deste modo, diferentes tecnologias resultarão em diferentes adsorventes, com características adsorventes diversas, seja pelo aumento de sua área superficial, devido ao

desenvolvimento da estrutura porosa, ou pelos grupos de superfície formados durante o processo.

Diversos processos podem ser utilizados e estas modificações podem ser divididas em três grandes grupos: modificação química, física ou biológica. Dentre os métodos físicos podem ser citados o vácuo, a secagem por congelamento, o aquecimento e a evaporação, a autoclavagem e a disruptão mecânica. Os métodos químicos incluem tratamento com vários compostos orgânicos e inorgânicos, tais como ácidos e bases, metanol e formaldeído (GAUTAM et al., 2014).

Dentre estes métodos, os mais utilizados são a secagem e moagem, os tratamentos térmicos de pirólise e os tratamentos químicos por impregnação e ativação bem como a modificação magnética através da impregnação utilizando componentes que tenham esta característica. Estes métodos serão mais bem detalhados a seguir.

1.1. MOAGEM E SECAGEM

Alguns materiais possuem uma estrutura porosa mesmo sem nenhum tratamento. Dessa forma, em certos casos pode-se utilizá-lo *in natura*. Processos de lavagem são realizados para a retirada de sujeiras e contaminantes, seguidos da secagem e da moagem (RASHIDI, YUSUP, 2017). O tamanho da partícula é um fator relevante para a adsorção. Deste modo, com a moagem é possível reduzi-lo, aumentando a área superficial disponível para que os contaminantes sejam adsorvidos.

1.2. PIRÓLISE

Atualmente estudos vêm levantando as características entre diferentes formas de aquecimento para proceder a carbonização e pirólise. Esta pode ser realizada convencionalmente em um forno, pela ação de micro-ondas eletromagnéticas ou ainda hidrotermicamente.

As fontes convencionais possuem diversas desvantagens, dentre elas (AHMED, 2016):

- Gradiente de temperatura no material (mecanismos de convecção, condução e radiação).
- Longo período de ativação.
- Alto custo.
- Superaquecimento em determinados pontos.

O aquecimento por micro-ondas é interno e volumétrico (energia proveniente da rotação de dipolos e condução iônica), promovendo curtos períodos de processamento e economia de energia, e consequentemente resultando em produtos de baixo-custo. A limitação é que a temperatura do processo não pode ser corretamente medida, uma vez que a temperatura superficial pode ser diferente da interna do material (AHMED, 2016).

Outro método que vem sendo utilizado é a carbonização realizada em meio aquoso com temperaturas de reação mais brandas, variando entre 180 e 250 °C. Este processo é conhecido como carbonização hidrotérmica e produz um hidrocarvão com características favoráveis como o alto teor de carbono, o baixo teor de cinzas, o baixo grau de aromaticidade e os diversos grupos funcionais oxigenados, porém pobre em suas características de área superficial (ISLAM et al., 2017).

1.3. ATIVAÇÃO

O processo de ativação pode ocorrer por duas vias: a ativação física e a ativação química. A ativação física ocorre comumente em duas etapas: a primeira trata-se da carbonização do material, a qual ocorre em temperaturas mais baixas variando entre 400 e 700 °C, na sequência o carvão obtido é ativado a altas temperaturas (600 a 1.000 °C) com a presença de um gás oxidante (dióxido de carbono ou vapor d'água).

A ativação por via química é realizada na presença de agentes desidratantes. Quando o material não sofre uma carbonização prévia, são utilizados agentes químicos ácidos ou básicos, podendo ser utilizados o ácido fosfórico, o ácido sulfúrico, o ácido nítrico, o hidróxido de potássio e o hidróxido de sódio. Sendo os dois últimos adotados quando é realizada a carbonização e na sequência apenas a impregnação. A ativação química ocorre a temperaturas mais baixas que variam entre 400 e 700 °C. (MENYA et al., 2018).

O método de ativação por via química é comumente preferido em detrimento à ativação físico-química ou apenas física, devido ao seu maior rendimento, a obtenção de produtos mais porosos, ao menor tempo de reação e ao menor consumo de energia (ISLAM et al., 2017).

1.4. TRATAMENTO QUÍMICO

Os tratamentos químicos irão obter diferentes características adsorptivas a depender da interação do agente escolhido com o material precursor. Dessa forma, diferentes tratamentos têm sido estudados: tratamentos alcalinos (KRISHNANI et al.,

2008), com cloreto de sódio (LI et al., 2009), com ácido sulfúrico, ácido nítrico e hidróxido de potássio (RONDA et al., 2015), entre outros.

Liou (2010) propõe um procedimento com três etapas: pré-lavagem básica com NaOH, seguida pela ativação química com H_3PO_4 ou $ZnCl_2$, e lavagem ácida do carvão obtido. Assim, é possível alcançar maiores áreas superficiais, eliminando dos poros as impurezas presentes após a pirólise. A lavagem primária com a base possui diversas vantagens, tais como:

- A redução do teor de cinzas: evitando a obstrução na formação de poros.
- O auxílio ao agente ativante para migrar ao interior do carvão após a remoção de cinzas: aumentando a área de contato entre o agente ativante e o material precursor.
- A permissão de que a solução básica decomponha a matéria orgânica da matéria prima: facilitando a pirólise da biomassa do carvão durante a ativação.

1.5. MODIFICAÇÃO MAGNÉTICA

Técnicas de magnetização são baseadas na aplicação das respostas magnéticas dos materiais e têm encontrado importante aplicação no meio ambiente, ciência e tecnologia. Estas técnicas podem ser utilizadas para uma separação seletiva de nano ou micropartículas magnéticas e compósitos de amostras complexas usando um campo magnético externo. Esse processo é muito importante para a bioaplicação e as tecnologias ambientais, uma vez que a maioria dos materiais biológicos e contaminantes têm propriedades diamagnéticas, o que propicia uma separação seletiva e eficiente dos materiais modificados magneticamente e os contaminantes magnetizados (SAFARIK; HORSKA; SAFARIKOVA, 2011).

2. FONTES ALTERNATIVAS DE ADSORVENTES COM ORIGEM VEGETAL

Um ponto fundamental para o emprego de adsorventes em processos de separação é que estes devem ser produzidos a partir de matérias primas disponíveis em abundância e com baixo custo, utilizando métodos de produção eficientes, para que seja possível competir com outros processos de separação alternativos.

A disponibilidade do material precursor irá variar de acordo com a região, com a produção agrícola e agroindustrial que mais se desenvolve em cada localidade. Os resíduos de fonte vegetal, são em sua maioria de composição lignocelulósica e possuem propriedades requeridas para a produção de um adsorvente com características

desenvolvidas, tais como: baixo teor de cinzas, grande durabilidade e serem ricos em carbono e lignocelulose (WERLANG et al., 2014).

Na economia brasileira o agronegócio e todas as atividades relacionadas tem fundamental importância, e o Brasil tem-se destacado sendo reconhecido como líder mundial na produção de suco de laranja, café, cana-de-açúcar, e um dos maiores produtores mundial de soja e milho (CLAUDINO; TALAMINI, 2013).

A Tabela 1 apresenta os dados da produção agrícola no Brasil de algumas das principais culturas, com a quantidade produzida em 2016, a percentagem referente à produção total no ano e também a quantidade estimada de resíduos gerados.

Tabela 1 – Produção agrícola brasileira em 2016

Cultura	Quantidade produzida (t)	Fração da produção total (%)	Quantidade de resíduos correspondente (t)
Abacaxi	1.796370	0,17	449.093
Algodão (em caroço)	3.464.103	0,34	866.026
Amendoim (em casca)	564.785	0,05	141.196
Arroz (em casca)	10.622.189	1,03	2.655.547
Azeitona	647	0,00	162
Banana (cacho)	6.764.324	0,65	1.691.081
Batata-inglesa	3.851.396	0,37	962.849
Café (em grão) total	3.019.051	0,29	754.763
Cana-de-açúcar	768.678.382	74,41	192.169.596
Castanha de caju	74.548	0,01	18.637
Cevada (em grão)	379.687	0,04	94.922
Coco-da-baía	1.766.164	0,17	441.541
Girassol (em grão)	80.695	0,01	20.174
Goiaba	414.960	0,04	103.740
Laranja	17.251.291	1,67	4.312.823
Milho (em grão)	64.143.414	6,21	16.035.854
Pêssego	191.855	0,02	47.964

Fonte: Adaptado de SIDRA, 2016.

As informações levantadas retratam o cenário do agronegócio brasileiro no ano de 2016. A cana-de-açúcar representa 74,41% da produção total agrícola, a sua geração de resíduos, portanto é promissora para a reutilização e valorização em outros processos. Em segundo lugar vem a produção de milho e laranja. A grande quantidade e

disponibilidade de determinados resíduos propicia a sua utilização em estudos para o desenvolvimento de materiais adsorventes, por outro lado algumas culturas apresentam pequena produção e conseqüentemente não são favoráveis no país como a azeitona.

De acordo com Thomas e Crittenden (1998), dentre as características desejadas para os adsorventes pode-se citar: as propriedades mecânicas como dureza e resistência ao atrito, e também ter boas propriedades cinéticas, ou seja, devem ser capazes de transferir as moléculas a serem adsorvidas rapidamente para os sítios ativos. Estes materiais podem ser produzidos com área superficial para as aplicações práticas entre 300 e 1.200 m².g⁻¹. Bhatnagar e Silampää (2010) acrescentam a necessidade desses materiais possuírem baixa quantidade de compostos inorgânicos e serem facilmente ativados.

Neste capítulo estão apresentados alguns os estudos obtidos na literatura e relacionados com diferentes fontes vegetais para a produção de materiais adsorventes, desde aqueles utilizados *in natura* ou transformados por algum processo físico, químico ou térmico melhorando sua capacidade adsorviva. Este levantamento visa a obtenção de uma alternativa tanto para a implementação da adsorção no tratamento de água e efluentes, como para a gestão destes resíduos com uma destinação adequada e sustentável.

Devido a grande variedade de resíduos, estes foram divididos em subgrupos a partir de sua forma: cascas de oleaginosas, bagaços, cascas de frutas e vegetais, sementes e caroços e outros tipos de resíduos.

2.1. RESÍDUOS DE CASCAS DE DIFERENTES OLEAGINOSAS

As cascas de oleaginosas em geral possuem características como: o alto teor de carbono, a alta dureza, o baixo teor de cinzas e o alto teor de voláteis, as quais os tornam promissores precursores para a produção de material adsorvente (ISLAM et al., 2017a). O Quadro 1 apresenta os principais estudos realizados com estes tipos de resíduos, bem como a área superficial alcançada e a sua aplicação.

Uma vez que este tipo de resíduo possui uma alta dureza a sua utilização *in natura*, ou seja, apenas passando por uma lavagem, secagem e moagem já é capaz de trazer resultados promissores na adsorção, conforme os estudos de Karri e Sahu (2018), Aljeboree, Alshirifi e Alkalim (2017), Witek-Kroviak, Szafran e Modelski (2011), Pehlivan e Altun (2008) e Fernandes (n.d.), com os resíduos de casca de coco, casca de palmiste, casca de amêndoas, avelãs e nozes e casca de amendoim, respectivamente.

No estudo de Kaveeshwar et al. (2018) dentre os agentes desidratantes estudados na ativação química o ácido fosfórico apresentou os melhores resultados, com uma microporosidade bem desenvolvida e uma área superficial de 1516,5 m².g⁻¹. O ácido

sulfúrico e o hidróxido de potássio também foram utilizados, porém com o desenvolvimento principalmente de macroporosidade, apresentando áreas superficiais menores de $487,94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $10,87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Dessa forma, percebe-se a influência do agente ativante a ser escolhido, bem como sua relação com o material precursor, o que irá influenciar no adsorvente obtido.

Quadro 1 – Fontes alternativas de cascas de diferentes oleaginosas, tratamento utilizado, área superficial e aplicação

Fontes	Tratamento	A ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Aplicação	Referência
Casca de castanha de caju	Ativação química (ZnCl_2)	1.478	Corante azul de metileno	SPAGNOLI, GIANNAKOUDAKIS, BASHKOVA, 2017
Casca de macadâmia	Ativação química (ZnCl_2) com pirólise por micro-ondas	598	Corante azul de metileno	PEZOTI JUNIOR et al., 2014
Casca de coco	Ativação química (H_2SO_4)	-	Adsorção de azul maxilon (GRL) e amarelo direto (DY 12)	ALJEBOREE, ALSHIRIFI, ALKALIM, 2017
Casca de pistache	Lavagem, secagem e moagem	1,04	Adsorção de azul de metileno	MOUSSAVI; KHOSRAVI, 2011
Casca de palmiste	Ativação física	-	Adsorção de zinco (II)	KARRI; SAHU, 2018
Casca de coco	Ativação física (Vapor d'água)	-	Tratamento de água bruta proveniente de um rio da região: cor aparente e turbidez	FERNANDES, n.d.
Casca de amêndoas, nozes e avelãs	Lavagem, secagem, moagem	-	Adsorção de cromo (VI)	Pehlivan; Altun, 2008
Casca de noz pecan	Ativação química (H_3PO_4)	1.516,5	Remoção de ferro (II) de efluente de processo de <i>fracking</i>	KAVEESHWAR ET AL., 2018
Casca de amendoim	Lavagem, secagem e moagem	-	Adsorção de cobre (II) e cromo (III)	WITEK-KROVIK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011
Casca de amendoim	Ativação por micro-ondas (H_2SO_4)	395,8	Adsorção dos corantes vermelho reativo 141 e preto direto 38	GEORGIN, 2016
Casca de noz	Lavagem, secagem e moagem	10,16	Adsorção de cromo (VI)	BANERJEE; BASU; DAS, 2018

A = Área superficial BET
 Fonte: Os AUTORES, 2018.

Dois estudos foram realizados com a casca de amendoim, utilizando-se tratamentos e aplicações diferentes. Witek-Kroviak, Szafran e Modelski (2011) utilizaram a casca do amendoim sem nenhum tratamento e avaliaram a sua capacidade adsorptiva com diferentes corantes. Georgin (2016), por outro lado, comparou um carvão que passou apenas pelo processo de pirólise e outro que foi ativado quimicamente com ácido sulfúrico e submetido à radiação micro-ondas, seguido de pirólise, além de avaliar a capacidade de reuso do carvão ativado que foi possível em até duas vezes.

Rashidi e Yusup (2017) fizeram um levantamento do estado da arte na produção de carvão ativado a partir de resíduos da produção de óleo de palma. A ativação química, a ativação física, a ativação físico-química foram abordadas levantando as suas vantagens e desvantagens. Os autores avaliaram ainda os avanços atingidos com relação ao método de aquecimento que pode ser uma carbonização hidrotérmica, uma ativação em fornos ou um processo realizado com micro-ondas.

Schröder et al. (2011) se destacaram ao estudarem doze diferentes tipos de biomassa para a produção de carvão ativado tanto em escala laboratorial, quanto em escala piloto, possibilitando o *scale-up* do processo. Estes dados são importantes, porém uma limitação da maioria dos estudos atualmente é realizar os testes apenas em laboratório, com poucas aplicações práticas do processo. A ativação física com vapor d'água propiciou a produção de carvões de cascas de nozes, pistache e coco com áreas superficiais de até $1.000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

2.2. RESÍDUOS DE BAGAÇOS

Os bagaços são resíduos com uma menor resistência ao atrito, pois não possuem uma dureza alta, por outro lado são materiais predominantemente fibrosos e com alto teor de carbono e lignocelulose, sendo esta uma característica desejada para um material ser precursor de adsorvente. O Quadro 2 apresenta os dados de diferentes fontes de bagaços, tratamento utilizado, área superficial e aplicação de cada um deles.

Os principais resíduos deste tipo estudados são o bagaço de cana-de-açúcar e o bagaço de malte, ambos passaram por diferentes processos de tratamento tais como: carbonização seguida de ativação química com NaOH (SEIXAS; GIMENES; FERNANDES-MACHADO, 2016), impregnação com NaCl (LI et al., 2009), modificação com compostos de características magnéticas (SAFARIK; HORSKA; SAFARIKOVA, 2011), pirólise sob vácuo e ativação física com vapor d'água (CARRIER et al., 2012), secagem e moagem (LU; GIBB, 2008), ativação química com ZnCl_2 (KALDERIS et al., 2008a) e lavagem básica, ativação química (ZnCl_2) e lavagem ácida (LIOU, 2010).

Quadro 2 – Fontes alternativas de diferentes bagaços, tratamento utilizado, área superficial e aplicação

Fontes	Tratamento	A ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Aplicação	Referência
Bagaço de cana de açúcar	Carbonização seguida de ativação química (NaOH)	1.505	Tratamento de vinhaça: redução de cor e turbidez	SEIXAS; GIMENES; FERNANDES-MACHADO, 2016
Bagaço de malte	Impregnação com NaCl e lavagens sucessivas	-	Adsorção de chumbo (II)	LI et al., 2009
Bagaço de malte	Modificado magneticamente	-	Remoção de 13 diferentes corantes	SAFARIK; HORSKA, SAFARIKOVA, 2011
Bagaço de beterraba	Ativação química (ZnCl_2)	1.826	Remoção de nitrato	DEMIRAL; GÜNDÜZOGLU, 2010
Bagaço de cana de açúcar	Pirólise sob vácuo e ativação física (vapor d'água)	570	Adsorção de azul de metileno	CARRIER ET AL., 2012
Bagaço de malte	Secagem e moagem	-	Adsorção de cobre (II)	LU; GIBB, 2008
Resíduos de canola	Lavagem, secagem e moagem.	-	Adsorção de azul de metileno	BALARAK et al., 2015
Resíduos de chá	Lavagens consecutivas e fervura em água para retirada de coloração, cafeína e taninos.	-	Corante azul de metileno	UDDIN et al., 2009
Lignina do bagaço de malte	Recuperação da lignina por tratamento ácido seguido de ativação química (H_3PO_4)	692	Remoção de açúcares, ions metálicos, fenóis e coloração.	MUSSATO et al., 2010
Bagaço de cana de açúcar	Ativação química (ZnCl_2)	750	Remoção de fenol, arsênio e ácido húmico	KALDERIS et al., 2008a
Bagaço de cana de açúcar	Lavagem básica, ativação química (ZnCl_2) e lavagem ácida do carvão	2.289	-	LIYOU, 2010

A = Área superficial BET
 Fonte: Os AUTORES, 2018.

A influência do tratamento utilizado é verificada pela grande variação na área superficial atingida que variou entre 570 e 2289 m².g⁻¹, os processos que realizaram uma ativação por via química com ZnCl₂ alcançaram os melhores resultados, sendo eles 2289 m².g⁻¹ para o bagaço de cana de açúcar no estudo de Liou (2010) e 1826 m².g⁻¹ para o bagaço de beterraba no estudo de Demiral e Gündüzoglu (2010).

Outro fator importante é a aplicação destes adsorventes na adsorção de diferentes compostos tais como: fenol, arsênio e ácido húmico (KALDERIS et al., 2008a), remoção de nitrato (DEMIRAL; GÜNDÜZOGLU, 2010), adsorção de cobre (II) (LU; GIBB, 2008) e adsorção de chumbo (II) (LI et al., 2009). Vale destacar ainda estudos que aplicaram os adsorventes desenvolvidos no tratamento de efluentes reais como na redução de cor e turbidez no tratamento de vinhaça (SEIXAS; GIMENES; FERNANDES-MACHADO, 2016) e no tratamento de efluente proveniente da extração de lignina, avaliando a remoção de açúcares, íons metálicos, fenóis e coloração (MUSSATO et al., 2010). Sendo estes últimos importantes para avaliar a aplicação prática do adsorvente, verificando as influências competitivas entre as diferentes moléculas a serem adsorvidas.

Uma preocupação relacionada com o uso destes adsorventes é a destinação adequada após a saturação, para tanto Seixas, Gimenes e Fernandes-Machado (2016) avaliaram a capacidade calorífica do adsorvente saturado para ser utilizado como combustível na queima nas caldeiras da própria usina, o qual demonstrou um potencial energético elevado, sendo assim possível o seu reaproveitamento como combustível.

2.3. RESÍDUOS DE CASCAS DE FRUTAS, LEGUMES E CEREAIS

As cascas de diferentes frutas, legumes e cereais são resíduos do ramo agroindustrial, desta forma, uma vez que são geradas próximas da indústria de beneficiamento, o custo de transporte é minimizado, pois normalmente já está em uma área industrial e não no campo. Os estudos levantados com esta categoria de fonte alternativa vegetal são mostrados no Quadro 3.

O principal representante desta categoria é a casca de arroz, uma vez que a sua produção é mais dispersa, e é disponível em diferentes regiões. Este resíduo demonstrou ser um bom precursor para a produção de materiais adsorventes a partir de diferentes processos de tratamento, tais como: ativação química com ZnCl₂ (KALDERIS et al., 2008a), carbonização e ativação química com H₃PO₄ (SOMASUNDARAM et al., 2013), pré-tratamento com NaOH, carbonização e ativação física (LIN et al., 2013) e tratamento alcalino, secagem e moagem (KRISHNANI et al., 2008). Além da possibilidade de utilização de cinzas de cascas de arroz proveniente da queima nas caldeiras da indústria sucroalcooleira, assim, após o aproveitamento energético da casca de arroz, as cinzas também apresentaram uma capacidade adsorviva de acordo com Silva et al., 2016. Menya

et al. (2018) fizeram um levantamento da utilização do carvão ativado de cascas de arroz para a remoção de material orgânico da água, avaliando os diferentes métodos de produção.

Quadro 3 – Fontes alternativas de cascas de frutas, legumes e cereais, tratamento utilizado, área superficial e aplicação

Fontes	Tratamento	A (m ² .g ⁻¹)	Aplicação	Referência
Casca de arroz	Ativação química (ZnCl ₂)	674	Remoção de arsênio, fenol, ácido húmico e tratamento de lixiviado de aterro	KALDERIS et al., 2008 ^a
Casca de arroz	Carbonização seguida de ativação química (H ₃ PO ₄)	298,24	Remoção de glicina de uma mistura água-álcool	SOMASUNDARAM et al., 2013
Casca de laranja	Lavagem com água, secagem e moagem	-	Remoção de cádmio, zinco e chumbo em sistemas binários	PÉREZ-MARÍN et al., 2008
Cascas de arroz	Pré-tratamento com NaOH, seguido de carbonização e ativação física	1.015	Adsorção de azul de metileno	LIN et al., 2013
Cinzas de cascas de arroz	Gerado no processo de geração de energia na indústria de beneficiamento	-	Adsorção de azul de metileno	SILVA et al., 2016
Casca de maracujá	Lavagem, secagem e moagem	-	Adsorção de azul de metileno	PAVAN; MAZZOCATO; GUSHIKEM, 2008
Casca de pinhão	Lavagem, secagem e moagem	63,7	Adsorção de azul de metileno	ROYER et al., 2009
	Ativação química (H ₂ SO ₄)	702		
Casca de karanja	Carbonização seguida de ativação química (KOH)	828,3	Adsorção de azul de metileno	ISLAM et al., 2017B
Casca de arroz	Tratamento alcalino, secagem e moagem	-	Adsorção de metais pesados: Ni, Zn, Cd, Mn, Co, Cu, Hg e Pb	KRISHNANI et al., 2008
Cascas de batata	Ativação química (H ₃ SO ₄)	0,104	Adsorção de cobalto	KYZAS; DELIYANNI; MATIS, 2016

A = Área superficial BET

Fonte: Os AUTORES, 2018.

A adsorção em azul de metileno em geral é utilizada para a avaliação da capacidade adsorptiva do adsorvente, levantando dados sobre a mesoporosidade do mesmo. A adsorção de diferentes metais pesados também foi estudada por diferentes autores e vale destacar o estudo de Pérez-Marín et al. (2008) no qual estudaram sistemas binários, avaliando a adsorção competitiva de mais de um metal pesado. Kalderis et al. (2008) avaliaram a aplicação no tratamento de lixiviado de aterro, apresentando a aplicabilidade na prática do carvão ativado obtido a partir de cascas de arroz.

Com relação a porosidade e área superficial desenvolvida, as cascas de frutas, legumes e cereais apresentaram valores menores entre 0,104 e 1015 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, quando comparados com os obtidos com adsorventes a partir de cascas de oleaginosas (Tabela 4). Um fator importante é avaliar que apesar dos baixos valores obtidos a sua aplicabilidade é possível devido a afinidade da superfície química do adsorvente com o adsorbato.

2.4. RESÍDUOS DE CAROÇOS E SEMENTES DE FRUTAS

Com o intuito de proporcionar o aproveitamento completo dos resíduos vegetais a utilização de caroços e sementes faz-se importante, uma vez que são gerados em grandes quantidades no ramo agroindustrial.

Brudey et al. (2016) escolheram resíduos desta categoria em seu estudo devido a sua alta quantidade de lignina (40%) e celulose (30%) o que os tornam apropriados para a carbonização, além de serem localmente abundantes, baratos e ser uma forma de reciclagem destes materiais residuais. Um resumo dos principais estudos que utilizaram esta categoria de resíduo vegetal é mostrado no Quadro 4, com o tratamento utilizado, área superficial e aplicação.

Os estudos levantados utilizaram o tratamento de carbonização e ativação para a melhoria da capacidade adsorptiva dos precursores. Dentre os agentes ativantes apesar de o mais utilizado ser o ácido fosfórico, outros agentes desidratantes obtiveram bons resultados dentre eles: cloreto de zinco, hidróxido de sódio, carbonato de potássio, hidróxido de potássio, ácido sulfúrico e ácido nítrico.

A área superficial obtida nos estudos variaram entre 359,4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para o caroço de damasco que foi carbonizado e ativado quimicamente com uma mistura de H_3PO_4 e HNO_3 (DJILANI et al., 2015) a 2025,9 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para o caroço de tâmara carbonizado e ativado quimicamente com NaOH (NOROUZI et al., 2018).

Os adsorbatos estudados em sua maioria foram corantes como o azul de metileno, laranja ácido 7, azul ácido, vermelho 337, azul 349, laranja de metila e vermelho nylosan N-2RBL. Dentre os metais pesados podem-se citar: cromo (VI), chumbo e cobre

(II). Não foram encontrados estudos que avaliaram a aplicabilidade prática com efluentes reais ou ainda em escala piloto ou industrial.

Quadro 4 – Fontes alternativas de sementes e caroços, tratamento utilizado, área superficial e aplicação

Fontes	Tratamento	A (m ² .g ⁻¹)	Aplicação	Referência
Semente de cártamo	Pirólise seguida de ativação química (ZnCl ₂)	801,5	Corante azul de metileno	ANGIN, ALTINTIG, KÖSE, 2013
Caroço de oliva	Ativação química (H ₃ PO ₄)	1020	Adsorção de Cu (II)	BACCAR et al., 2009
Sementes de tâmara	Ativação física (CO ₂)	666	Adsorção de azul de metileno	REDDY, SHOABI, SRINIVASAKANNA N, 2012
	Ativação química (H ₃ PO ₄)	725		
Grãos de café	Ativação química (H ₃ PO ₄)	925	Adsorção de azul de metileno e vermelho Nylosan N-2RBL	REFFAS et al., 2010
Caroço de pêssego	Ativação química (H ₃ PO ₄)	1393	Adsorção de azul de metileno	ATTIA; GIRGIS; FATHY, 2008
Caroço de damasco	Lavagem, carbonização, ativação química (H ₃ PO ₄ + HNO ₃)	359,4	Adsorção de azul de metileno e laranja de metila	DJILANI et al., 2015
Café (resíduo do beneficiamento)	Ativação química (ZnCl ₂)	521,6	Adsorção de azul de metileno	BRUM et al., 2008
Sementes de goiaba	Ativação química (H ₂ SO ₄)	471,3	Adsorção de chumbo	BRUDEY et al., 2016
Caroço de azeitona	Não tratada e impregnação com H ₂ SO ₄ , HNO ₃ ou NaOH	2,447 (HNO ₃)	Adsorção de chumbo	RONDA et al., 2015
Resíduo de grãos de café	Carbonização seguida de ativação química (KOH)	704,23	Adsorção de azul de metileno e laranja ácido 7	JUNG et al., 2016
Caroço de pêssego	Carbonização seguida de ativação química (H ₃ PO ₄)	757	Adsorção dos corantes vermelho 337 e azul 349	CRETESCU et al., 2017
Semente de girassol	Carbonização seguida de ativação química (K ₂ CO ₃)	1411,55	Adsorção de azul de metileno e azul ácido	FOO; HAMEED, 2011
Caroço de tâmara	Carbonização seguida de ativação química (NaOH)	2025,9	Adsorção de cromo (VI)	NOROUZI et al., 2018

A = Área superficial BET
 Fonte: Os AUTORES, 2018.

O caroço de oliva foi o material precursor escolhido por Ronda et al. (2015) para a produção de um carvão ativado, este adsorvente apresentou um potencial em sua regeneração após a recuperação do metal, sendo possível sua reutilização em até 9,8 ciclos. Além disso, o estudo avaliou o potencial energético deste adsorvente após a saturação para a sua queima e reutilização como combustível.

De acordo com Demiral et al. (2011) o caroço de oliva possui grande quantidade de carbono e baixa quantidade de cinzas, além de uma estrutura lignocelulósica, tornando-o um bom precursor para a produção de carvão ativado com uma boa estrutura microporosa. Assim, com a elevação da temperatura e tempo de ativação, aumentou-se o volume total de poros e a quantidade de microporos, implicando em uma evolução da estrutura porosa. Os materiais ricos em lignina tendem a gerar maior quantidade de macroporos, enquanto aqueles ricos em celulose tendem a formar uma estrutura microporosa.

2.5. RESÍDUOS DE MADEIRA

A porosidade pré-existente em resíduos de madeira é um dos fatores que tornam esta categoria de resíduo muito utilizada na produção de adsorventes. A serragem é comumente utilizada na produção de carvão ativado já em larga escala, porém tem-se alguns outros resíduos de madeira provenientes de atividades agrícolas ou agroindustriais que são promissores adsorventes, conforme estudos apresentados no Quadro 5.

Em geral percebe-se que a média de área superficial atingida para os materiais que foram ativados está na ordem de $1.051 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ou seja, são adsorventes com uma estrutura porosa muito bem desenvolvida. O bambu passou pela ativação com ácido fosfórico e na sequência passou por um tratamento por micro-ondas alcançando uma área superficial de $1.409 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (LIU et al., 2010) e raízes de vetiver foram ativadas quimicamente também com H_3PO_4 e obteve-se uma área superficial de $1.272 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (ALTENOR et al., 2009).

A ativação química foi o processo predominante escolhido para o aumento da capacidade adsorptiva dos resíduos de madeira, sendo que apenas Deng et al. (2011) optaram apenas por um tratamento químico (sem pirólise) com ácido sulfúrico e ácido fosfórico, a área superficial para os dois agentes ativantes ficou abaixo de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, porém a adsorção é um processo que depende não somente da estrutura porosa, mas também da afinidade adsorvente/adsorbato pelos grupos de superfície existentes.

O pseudocaule de bananeira é um resíduo produzido em grandes quantidades principalmente em países tropicais. Devido à grande quantidade, a compostagem no próprio local da colheita acaba sendo ineficiente e em muitos casos este resíduo acaba

sendo queimado, o que libera grandes quantidades de gases de efeito estufa. Ghani et al. (2017) produziram um carvão ativado quimicamente com cloreto de zinco a partir deste resíduo. A sua aplicabilidade foi avaliada com o lixiviado de aterro, verificando a remoção de cor (91,2%) e de carbono orgânico dissolvido (83,0%).

Quadro 5 – Fontes alternativas de madeiras, tratamento utilizado, área superficial e aplicação

Fontes	Tratamento	A (m ² .g ⁻¹)	Aplicação	Referência
Aguapé	Ativação química (ZnCl ₂)	640	Remoção de compostos fenólicos	BARBOSA ET AL., 2014
Bambu	Ativação química (H ₃ PO ₄) e posterior tratamento com micro-ondas	1409	Corante azul de metileno	LIU ET AL., 2010
Raízes de vetiver	Ativação química (H ₃ PO ₄)	1272	Adsorção de azul de metileno e fenol	ALTENOR ET AL., 2009
	Ativação física (Vapor d'água)	1185		
Polpa de carvalho	Ativação química (H ₃ PO ₄)	1.000	Adsorção de fenol, azul de metileno, vermelho básico 18, vermelho ácido 111 e cromo (VI)	TIMUR ET AL., 2010
	Ativação química (ZnCl ₂)	1152		
Casca de figueira	Ativação química (H ₂ SO ₄) e lavagem com NaHCO ₃	-	Adsorção de azul de metileno	PATHANIA; SHARMA, SINGH, 2017
Talo de orégano	Ativação química (H ₃ PO ₄)	719	Adsorção de fenol e azul de metileno	TIMUR ET AL., 2006
	Ativação química (ZnCl ₂)	944		
Fibra de rattan	Impregnação com NaOH e carbonização hidrotérmica	1135	Adsorção de azul de metileno	ISLAM ET AL., 2017C
Pseudo-caule de bananeira	Ativação química (ZnCl ₂)	-	Remoção de cor e COD de lixiviado de aterro	GHANI ET AL., 2017
Talos de algodão	Tratamento químico com H ₂ SO ₄ e H ₃ PO ₄	2,81 (H ₂ SO ₄) 7,27 (H ₃ PO ₄)	Adsorção de azul de metileno	DENG ET AL., 2011

A = Área superficial BET

Fonte: Os AUTORES, 2018.

2.6. OUTROS RESÍDUOS

A utilização de fontes vegetais cresceu de tal maneira nos últimos anos, abrindo novas oportunidades, algumas destas opções são mostradas no Quadro 6.

Quadro 6 – Fontes alternativas outros resíduos, tratamento utilizado, área superficial e aplicação

Fontes	Tratamento	A ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Aplicação	Referência
Palha de arroz	Pirólise seguida de ativação química ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	1154	Adsorção de nitrogênio	GAO ET AL., 2011
Palha de arroz	Ativação química (H_3PO_4)	786	Corante azul de metileno	FIERRO ET AL., 2010
Pó de “cabelo” de milho	Lavagens com água destilada, fervura por 30 min, secagem em estufa e moagem.	-	Adsorção de azul de metileno.	MIRABOUTALEBI ET AL., 2017
Folha de abacaxi	Lavagem, secagem e moagem	5,24	Adsorção de azul de metileno	WENG; LIN; TZENG, 2009
Pinha	Carbonização	335	Adsorção de azul de metileno e níquel (II)	DAWOOD; SEN; PHAN, 2017

A = Área superficial BET
Fonte: Os AUTORES, 2018.

A palha de arroz no estudo de Gao et al. (2011) atingiu a maior área superficial de $1.154 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para esta categoria com a ativação química com $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. A folha de abacaxi que foi utilizada in natura por Weng, Lin e Tzeng (2009) sem passar por processo químico ou térmico, obteve a menor área superficial de $5,24 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, o que é característico de biossorbentes. Um resíduo próprio da região sul do Brasil é a pinha que apenas com a carbonização Dawood, Sen e Phan (2017) alcançaram uma área superficial de $335 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

O cabelo de milho transformado em pó passou por diferentes processos de tratamento com lavagem e fervuras intercaladas, com posterior secagem e moagem (MIRABOUTALEBI et al., 2017). A folha de abacaxi passou apenas pelo processo de lavagem, secagem e moagem (WENG; LIN; TZENG, 2009).

3. APLICAÇÃO DE ADSORVENTES ALTERNATIVOS NA REMOÇÃO DE POLUENTES

Os processos de adsorção são amplamente utilizados para o tratamento de águas residuais, de água de lençol freático, de efluentes industriais e na produção de água potável (BONILHA-PETRICIOLET et al., 2017). Outro fator positivo para a adsorção é a sua

eficiência na remoção de poluentes que outros métodos não conseguem remover (MOHAN et al., 2014).

No tratamento de água potável já fazem mais de 100 anos que os benefícios da adsorção são conhecidos e utilizados. No início, compostos de sabor e odor eram os principais adsorbatos, porém com a aplicação de carvões ativados, ficou provado que o método era eficiente para uma ampla gama de outros micropoluentes orgânicos, tais como fenóis, hidrocarbonetos clorados, pesticidas, fármacos, cosméticos, inibidores de corrosão e outros. (WORCH, 2012).

O tratamento de água e de efluentes possui de forma geral três principais etapas: o tratamento primário constituído principalmente por processos físicos de separação, tais como: peneiramento, filtração e sedimentação. A segunda etapa do processo corresponde ao tratamento biológico com lodos ativados para a remoção de matérias orgânicas e em alguns casos é realizado o tratamento terciário que tem como objetivo remover os poluentes que não foram retirados nas etapas anteriores e que estão em concentração acima da permitida. O tipo de tratamento escolhido irá depender do poluente a ser tratado, da sua concentração, de fatores operacionais e de custos envolvidos tanto na implementação, quanto na operação.

Dentre os métodos que concorrem com a adsorção para a remoção de corantes, metais pesados, entre outros poluentes podem-se citar: a coagulação/floculação, a precipitação química, a osmose reversa, a troca iônica e a filtração por membranas. Estes possuem desvantagens incluindo (NOROUZI et al., 2018):

- O alto consumo de energia.
- A adição de grandes quantidades de químicos.
- O alto custo operacional e de implementação.
- A produção de grandes quantidades de lodos.
- A possibilidade da geração de um poluente secundário.

Dentre as vantagens da adsorção frente aos demais métodos tem-se que o mesmo é (BONILHA-PETRICIOLET et al., 2017; CALISTO et al., 2017; YAGUB et al., 2014; BHATNAGAR; SILLAMPÄÄ, 2010):

- Um tratamento que pode ser operado em diferentes cenários.
- De fácil operação, flexibilidade.
- De *design* simples e versátil.
- De baixa necessidade de energia.
- Insensível a poluentes tóxicos.
- De boa relação custo-benefício.
- De não geração de substâncias perigosas.
- Capaz de remover diferentes tipos de poluentes, com uma ampla aplicação.

Bonilha-Petriciolet et al. (2017) acrescentam que a viabilidade econômica e técnica do processo de adsorção é dependente de alguns fatores, vale ressaltar: o tipo de adsorvente, as propriedades dos fluidos e os poluentes a serem removidos, as condições operacionais, a configuração do processo, a regeneração e a disposição final dos resíduos.

O processo de adsorção pode ocorrer em batelada ou continuamente. Os reatores em batelada são úteis para determinar as taxas de adsorção, a capacidade máxima de adsorção e os parâmetros termodinâmicos, incluindo a análise das interações adsorbato-adsorvente. Os testes em processos contínuos, em colunas com recheio, são capazes de fornecer parâmetros relevantes para a realização do *scale-up*, como o tempo de avanço e saturação, capacidade adsorviva do leito e parâmetros de transferência de massa, além de permitir a determinação do máximo desempenho do adsorvente e identificar os melhores cenários de operação. De forma geral, os dois processos possuem capacidades de tratamento diferentes, sendo que o tratamento em batelada é capaz de alcançar níveis de eficiência de remoção maiores. (BONILHA-PETRICIOLET, 2017).

Vijayaraghavan e Balasubramanian (2015) citaram em seu estudo os fatores chave que afetam o crescimento e a evolução da biossorção como uma tecnologia prática para a descontaminação de efluentes, incluindo: a falta de investigações com soluções multicomponentes e águas residuais com efeitos de matriz complexa, o entendimento incompleto das características físico-químicas de biomassas de diferentes tipos, a falta de estudos para melhorar o desempenho dos biossorbentes por meio de grupos de superfície e a não integração da biossorção com processos de tratamento de água ou efluentes.

A adsorção simultânea de diversos adsorbatos pode implicar em sinergia, antagonismo ou efeitos de não interação dependendo do adsorvente, do número e tipos de adsorbatos (poluentes) e de suas concentrações, além das propriedades do fluido como temperatura e pH. Fato relevante, visto que no processo real, na maioria dos casos mais de um poluente está presente no fluido (BONILHA-PETRICIOLET et al., 2017; DABROWSKI, 2001).

3.1. PRINCIPAIS POLUENTES

Os poluentes possuem uma ampla variedade de propriedades físico-químicas e toxicológicas. Os poluentes aquáticos mais relevantes são os íons de metais pesados, os metalóides, os pesticidas, os biocidas, os fármacos e outros compostos orgânicos e inorgânicos emergentes. Estes poluentes podem ser tóxicos para o ser humano e a biota em níveis de ng.L^{-1} ou mg.L^{-1} . Em alguns casos, eles são considerados prioridade no

controle de poluição da água devido a sua persistência no meio ambiente, bioacumulação e perfil toxicológico (BONILHA-PETRICIOLET et al., 2017).

Na literatura encontram-se variadas aplicações, desde a remediação de orgânicos tais como: os corantes, os fenóis, os pesticidas e os aromáticos polinucleares, os solventes ou mistura destes, bem como a remediação de inorgânicos: os íons metálicos e os ânions (MOHAN et al., 2014).

A poluição das fontes de água é causada por químicos naturais e sintéticos que são provenientes de diversas fontes naturais ou antropogênicas incluindo a composição geológica dos aquíferos, e estes implicam em diferentes desafios para o processo de adsorção (BONILHA-PETRICIOLET et al., 2017). A seguir, cada um dos principais poluentes que podem ser tratados pelo processo de adsorção será abordado.

3.1.1. METAIS PESADOS

Estes poluentes representam uma porção significativa da poluição contida em efluentes gerados por diversas indústrias. Os metais pesados implicam em um risco para o meio ambiente por serem cumulativos, tóxicos e não biodegradáveis. (BONILHA-PETRICIOLET et al., 2017).

Devido à sua simplicidade e eficiência, a adsorção tem sido uma das técnicas mais promissoras para a remoção e recuperação de metais pesados, sendo que a biomassa surge como uma opção viável frente aos métodos tradicionais de adsorção, principalmente por serem de caráter renovável, facilmente biodegradável, de eficiência elevada e custos reduzidos. Porém, necessita-se de constantes estudos, pois este material alternativo pode saturar rapidamente seus sítios adsorptivos, possui uma sensibilidade para altos valores de pH e ainda a recuperação dos metais pode ser limitada para determinados adsorventes (FLECK, TAVARES, EYNG, 2013).

De forma geral as taxas de remoção de íons metálicos pela biossorção são geralmente mais rápidos do que outros processos mediados metabolicamente. Esta propriedade faz da biossorção um tratamento mais efetivo para grandes volumes de água contendo pequenas concentrações de metais, como no final de processos de tratamento de efluentes para alcançar limites padrões de descarte final no meio ambiente (GAUTAM et al., 2014).

O Quadro 7 mostra diferentes resíduos que foram testados para a adsorção de metais pesados, com dados referentes aos parâmetros dos processos utilizados para atingir tal capacidade adsorptiva.

Altas capacidades adsorptivas foram obtidas para diferentes combinações adsorvente/adsorbato. A casca de batata para a remoção de cobalto alcançou a capacidade adsorptiva de $405,0 \text{ mg.g}^{-1}$ (KYZAS; DELIYANNI; MATIS, 2016), o bagaço de

tâmaras apresentou uma capacidade adsorptiva de cromo (VI) de 282,8 mg.g⁻¹ (NOROUZI et al., 2018), a pinha alcançou uma capacidade adsorptiva de níquel (II) de 117,7 mg.g⁻¹ (DAWOOD; SEN; PHAN, 2017) e o caroço de oliva com a capacidade de remoção de chumbo de 95,1 mg.g⁻¹ (RONDA et al., 2015).

Quadro 7 - Capacidade adsorptiva de fontes alternativas para a remoção de metais pesados

Adsorvente	Adsorbato	C (mg.g ⁻¹)	pH	D(g.L ⁻¹)	t (min)	T (°C)	Referência
Casca de noz pecan	Fe (II)	41,66	3	3,00	90	30	KAVEESHWAR et al., 2018
Casca de batata	Co (II)	405,00	6	1,00	180	25	KYZAS, DELIYANNI E MATIS, 2016
Casca de castanha portuguesa	Cd (II)	34,77	4	2,00	360	20-25	KIM, PARK E PARK, 2015
	Pb (II)	74,35	4	2,00	360	20-25	
Caroço de oliva	Pb (II)	95,10	-	-	-	-	RONDA ET AL., 2015
Caroço de oliva	Cu(II)	12,00	4,79	-	-	-	BACCAR et al., 2009
Sementes de goiaba	Pb (II)	11,00	5-6	0,50	-	30	BRUDEY et al., 2016
Casca de amendoim	Cu(II)	25,39	5	10,00	-	20	WITEK-KROVIAK, SZAFRAN, MODELSKI, 2011
	Cr (III)	27,86	5	10,00	-	20	
Cascas de avelãs	Cr (VI)	8,28	3,5	25,00	100	25	PEHLIVAN E ALTUN, 2008
Casca de nozes	Cr (VI)	40,99	2	1,00	300	25	BANERJEE, BASU E DAS, 2018
Bagaço de tâmaras	Cr (VI)	282,80	2	1,00	180	25	NOROUZI et al., 2018
Pinha	Ni (II)	117,70	9	0,04	60	-	DAWOOD, SEN e PHAN, 2017

A = Área superficial BET; C = Capacidade de adsorção; D = Dose de adsorvente;
t = Tempo; T = Temperatura

Fonte: Os AUTORES, 2018.

Com relação aos parâmetros ótimos, obteve-se em sua maioria pH ácido (abaixo de 7), com uma dosagem de adsorvente entre 0,04 e 25 g.L⁻¹ e um tempo médio de contato de 200 minutos e temperatura variando de 20 a 30 °C (próxima à temperatura ambiente).

Gautam et al. (2014) fizeram uma extensa revisão avaliando a biossorção para a remoção de metais pesados, uma vez que outros métodos, tais como: precipitação química e tratamento eletroquímico são ineficientes quando a concentração do íon metálico é baixa na solução, além de gerarem grande quantidade de lodo o qual requer um pós-tratamento.

Uma preocupação é a destinação adequada desta biomassa saturada com metais tóxicos, pois estes podem tornar-se passivos ambientais, com riscos eminentes ao meio natural. Uma alternativa é a regeneração e a recuperação dos metais pela dessorção, para que a biomassa possa ser reutilizada (FLECK, TAVARES, EYNG, 2013).

Após a regeneração, uma vez que os biossorbentes são basicamente biodegradáveis, estes consistem de material orgânico que podem ser convertidos em combustíveis por processos de fermentação, combustão térmica ou compostagem, como fertilizante, se a completa ou suficiente remoção dos metais adsorvidos tenha sido realizada (GAUTAM et al., 2014).

Pérez-Marín et al. (2008) estudaram sistemas binários para avaliar a adsorção de cádmio, zinco e chumbo por cascas de laranja, avaliando a influência da presença de mais de um poluente em solução, com a adsorção competitiva. Lu e Gibb (2008) avaliaram a adsorção tanto em batelada quanto em sistemas contínuos em colunas de leitos fixos, podendo avaliar o mecanismo de adsorção de cobre (II) no biossorvente produzido a partir do bagaço de malte, avaliando também o tratamento de efluente da própria destilaria contaminado com o metal pesado.

Kim, Park e Park (2015) estudaram a adsorção de cádmio (II) e chumbo (II) em diferentes biossorbentes, dentre eles pode-se citar: a pinha, a casca de pinhão, o galho de pinheiro, sabugo de milho, a palha de milho, a casca e a palha de arroz, e a casca de castanha portuguesa, dentre estes o que apresentou maior afinidade com os adsorbatos foi este último com a maior capacidade adsorptiva de 16,18 e 42,36 mg.g⁻¹ de cádmio e chumbo, respectivamente.

3.1.2. CORANTES

Pigmentos e corantes são poluentes gerados pela indústria de alimentos, de borracha, papel, cosméticos, farmacêutica, automotiva e têxtil. Eles possuem grandes pesos moleculares e estruturas complexas o que implica em sua persistência e natureza recalcitrante (BONILHA-PETRICIOLET et al., 2017).

As capacidades adsorptivas de diferentes adsorventes para a remoção de corantes é mostrada no Quadro 8, que também indica as condições de processo para obtenção de tal valor.

Quadro 8 - Capacidade adsorptiva de diferentes fontes alternativas para a remoção de corantes.

Adsorvente	Adsorbato	C (mg.g ⁻¹)	pH	D(g.L ⁻¹)	t (min)	T (°C)	Referência
Caroço de pêssego	Azul ácido 349	100,00	3,0	1,00	6	25	CRETESCU et al., 2017
	Azul vermelho 337	225,00	3,0	1,00	2	25	
Casca de coco	Azul de metileno	200,01	9,0	1,00	24	30	ISLAM et al., 2017
Pinha	Azul de metileno	106,40	9,0	0,04	1	-	DAWOOD, SEN E PHAN, 2017
Pó de café usado	Laranja ácido 7	665,90	3,0	2,00	24	30	JUNG et al., 2016
	Azul de metileno	986,80	11,0	2,00	24	30	
Bagaço de malte	Anilina azul	44,70	-	30,00	3	25	SAFARIK, HORSKA E SAFARIKOVA, 2011
	Bismarck marrom Y	72,40					
	Cristal violeta	40,20					
	Azul nilo A	64,10					
Talos de algodão	Azul de metileno	555,56	11,0	6,00	3	35	DENG et al., 2011
Casca de amendoim	Vermelho reativo 141	284,50	2,5	0,30	1	25	GEORGIN, 2016
	Preto direto 38	110,60					

A = Área superficial BET; C = Capacidade de adsorção; D = Dose de adsorvente; t = Tempo; T = Temperatura

Fonte: Os AUTORES, 2018.

Attia, Girgis e Fathy (2008) em seu estudo com carvão ativado a partir de caroço de pêssego estudaram não somente a adsorção do corante azul de metileno em bateladas, mas também avaliou a capacidade adsorptiva em um processo contínuo, tal procedimento é importante para a realização do *scale-up* de sistemas em escala industrial, uma vez que na prática este segundo método é o mais utilizado no tratamento de efluentes com corantes.

3.1.3. FÁRMACOS

Os fármacos são considerados os poluentes emergentes mais perigosos. Estes são normalmente melhor caracterizados quimicamente do que os demais poluentes ambientais. Os mais comuns são antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios e hormônios. A dificuldade na remoção destes poluentes encontra-se no fato de estarem muitas vezes em concentrações extremamente baixas como ng.L^{-1} e $\mu\text{g.L}^{-1}$. (BONILHA-PETRICIOLET et al., 2017).

O tratamento de esgoto deve considerar a remoção de fármacos e outros contaminantes não especificados presentes no esgoto, já que estes podem afetar a qualidade das águas superficiais e conseqüentemente da água de abastecimento (BEIJER et al., 2017). Um nível crescente de contaminação da água com poluentes orgânicos antropogênicos é observado, necessitando do desenvolvimento de um método de remediação economicamente e ambientalmente sustentável. Os ingredientes de fármacos ativos são uma vasta classe de compostos com enorme impacto no meio ambiente, principalmente devido a sua resistência e persistência no meio aquático, além de seus efeitos biológicos nos diferentes organismos (CALISTO et al., 2015).

3.1.4. POLUENTES EMERGENTES

Os poluentes emergentes são geralmente definidos como compostos sintéticos ou naturais que não são comumente monitorados, mas que são provenientes principalmente de efluentes municipais, da agricultura e da indústria (BONILHA-PETRICIOLET et al., 2017).

Atualmente, existe uma crescente preocupação com a remoção destes micropoluentes persistentes, uma vez que estes não são biodegradados durante o processo de tratamento com lodos ativados. Para evitar a sua entrada em corpos d'água, etapas de tratamento adicionais são necessárias. Para o tratamento de efluentes industriais, a adsorção é uma alternativa interessante, em particular na remoção e recuperação de substâncias orgânicas (WORCH, 2012). Com os avanços na instrumentação e técnicas analíticas é facilitada a detecção de baixas concentrações de um grande número de químicos presentes em lençóis freáticos ou efluentes, possibilitando o seu tratamento de forma efetiva.

3.1.5. FOSFATOS E NUTRIENTES

O tratamento de efluentes inclui tratamento mecânico e biológico (tratamento primário e secundário). De maneira a aumentar a qualidade do efluente e proteger o corpo d'água receptor, cada vez mais frequentemente é introduzido um tratamento terciário. O principal objetivo desse tratamento é remover nutrientes, os quais são responsáveis pela eutrofização de rios e lagos. Na adsorção um aspecto importante é que

esta permite a recuperação do fósforo, o qual é uma matéria prima de alto valor, por exemplo, para a produção de fertilizantes. (WORCH, 2012).

A remoção de nutrientes com biocarvões é interessante, uma vez que após a sua saturação o resíduo originado ao final do processo pode ser utilizado como adubo, dessa forma aumenta o ciclo de vida do material (MOHAN et al., 20014).

Demiral e Gündüzoglu (2010) testaram a remoção de nitratos de soluções aquosas por adsorção do carvão ativado obtido a partir do bagaço de beterraba. Menya et al. (2018) avaliaram a capacidade de carvão ativado produzido a partir de cascas de arroz adsorver material orgânico natural, os autores realizaram uma revisão da literatura e concluíram que este adsorvente tem um potencial como alternativa ao uso do carvão ativado comercial. Ghani et al. (2017) determinaram as condições ótimas para o tratamento químico de lixiviado de aterro, avaliando a remoção de COD (83,0%) e coloração (91,2%).

Kalderis et al. (2008b) avaliaram a aplicação do carvão ativado produzido a partir de cascas de arroz para a remoção de arsênio, fenol e ácido húmico, bem como para o tratamento de lixiviado de aterro, e obtiveram uma redução de 70% de COD e de 60% da coloração, dessa forma esse material demonstrou-se aplicável no pré ou pós-tratamento do lixiviado de aterro, em combinação com outros processos para alcançar os limites estabelecidos em legislação.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo teve como foco o desenvolvimento recente relacionado com a utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes no tratamento de água e efluentes. Adsorventes com alta área superficial e com capacidades adsorptivas eficientes puderam ser obtidos, demonstrando-se serem promissoras fontes alternativas e capazes de competir com os adsorventes de uso comercial para a remoção de diversos poluentes, tais como: corantes, metais pesados, fármacos, poluentes emergentes e nutrientes.

Os estudos cobrem uma grande quantidade de tipos de resíduos, desde as folhas, caules, palhas, cascas, sementes e bagaços. Dentre as tecnologias mais utilizadas na melhora de capacidade adsorptiva tem-se desde apenas a lavagem, secagem e moagem com a utilização dos materiais *in natura*, porém com resultados inferiores para estes biossorventes. A produção de materiais impregnados obteve bons resultados, porém as áreas superficiais melhores desenvolvidas foram obtidas com o carvão ativado, que em sua maioria optaram-se por métodos de ativação química com agentes ativantes como H_3PO_4 e $ZnCl_2$.

Desta forma, foram obtidos adsorventes de baixo custo e com uma alta eficiência na remoção de poluentes. Com isto, tanto ocorre uma abertura no mercado da adsorção para o tratamento de água e efluentes, quanto uma oportunidade para uma valorização e melhor gestão dos resíduos gerados.

Apesar da existência de uma vasta literatura e área experimental voltada para o assunto, nota-se alguns pontos a desenvolver, dentre os quais se podem citar:

- A importância de avaliar a afinidade adsorvente/adsorbato e demais parâmetros do processo, pois irão influenciar diretamente na extensão da adsorção, sendo importante a otimização destas condições de processo.
- A avaliação econômica do processo como um todo, com uma análise de ciclo de vida, para verificar desde a geração do resíduo, até a destinação final do adsorvente saturado e todos os processos envolvidos.
- A verificação do real potencial dos adsorventes produzidos na adsorção de efluentes reais, com sistemas multicomponentes, validando a possibilidade de uso em sistemas industriais também com análises em escala piloto ou larga escala.
- O estudo da possibilidade de regeneração e recuperação dos poluentes adsorvidos, bem como a preocupação com a disposição final adequada após a saturação do adsorvente.

Com o desenvolvimento das questões expostas a produção de materiais adsorventes a partir de fontes alternativas de resíduos agroindustriais torna a adsorção um método promissor e competitivo frente às demais tecnologias utilizadas atualmente para a remoção de poluentes. Esta prática contribuirá dessa forma relevante com a minimização global de resíduos, promovendo a melhor gestão dos resíduos agroindústrias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUA, K.N., YOBOUET, Y.A., YAO, K.B., GONÉ, D.L., TROKOUREY, A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit. *Journal of Environmental Management*, v. 156, p. 10-14. 2015.

AHMED, M. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. *Journal of Environmental and Chemical Engineering*, v. 4, p. 89-99. 2016.

ALJEBOREE, A.M., ALSHIRIFI, A.N., ALKAIM, A.F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, v.10, p. S3381-S3393. 2017.

ALTENOR, S., CARENE, B., EMMANUEL, E., LAMBERT, J., EHRHARDT, J., GASPARD, S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 1029-1039. 2009.

ANGIN, D., ALTINTIG, E., KÖSE, T.E. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Bioresource Technology*, v. 148, p. 542-549. 2013.

ATTIA, A.A., GIRGIS, B.S., FATHY, N.A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 282-289. 2008.

BAGHERI, N.; ABEDI, J. Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide. *Chemical Engineering Research and Design*, v.87, p. 1059-1064. 2009.

BALARAK, D., JAAFARI, J., HASSANI, G., MAHDAVI, Y., TYAGI, I., AGARWAL, S., GUPTA, V.K. The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Colloids and Interface Science Communications*, v. 7, p. 16-19. 2015.

BANERJEE, M.; BASU, R. K.; DAS, S. K. Cr(VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: Adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 116, p. 693-702. 2018.

BARBOSA, C.S., SANTANA, S.A.A., BEZERRA, C.W.B., SILVA, H.A.S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BEIJER, K.; BJÖRLENIUS, B.; SHAIK, S.; LINDBERG, R. H.; BRUNSTRÖM, B.; BRANDT, I. Removal of pharmaceuticals and unspecified contaminants in sewage treatment effluents by activated carbon filtration and ozonation: Evaluation using biomarker responses and chemical analysis. *Chemosphere*, v. 176, p. 342-351. 2017.

BHATNAGAR, A.; SILLAMPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 277-296. 2010.

BONILHA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D.I.; REYNEL-ÁVILA, H.E. *Adsorption processes for water treatment and purification*. Cham: SPRINGER, 2017.

BOZBAŞ, S. K.; BOZ, Y. Low-cost biosorbent: Anadara inaequalis shells for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution. *Process Safety and Environmental Protection*, v.103, p.144-152. 2016.

BRASIL, *Lei nº12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências*. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/12305.htm. Acesso em 04/01/2018.

BRUDEY, T.; LARGITTE, L.; JEAN-MARIUS, C.; TANT, T.; DUMESNIL, P. C.; LODEWYCKX, P. Adsorption of lead by chemically activated carbons from three lignocellulosic precursors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 120, p. 450-463. 2016.

BRUM, S.S., BIANCHI, M.L., SILVA, V.L., GONÇALVES, M., GUERREIRO, M.C., OLIVEIRA, L.C.A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 1048-1052. 2008.

- CARRIER, M., HARDIE, A.G., URAS, U., GÖRGENS, J., KNOETZE, J.H. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 96, p. 24-32. 2012.
- CALISTO, V.; FERREIRA, C.I.A.; SANTOS, S.M.; GIL, M.V.; OTERO, M.; ESTEVES, V.I. Production of adsorbents by pyrolysis of paper Mill sludge and application on the removal of citalopram from water. *Bioresource Technology*, v. 166, p. 335-344. 2014.
- CALISTO, V.; FERREIRA, C.I.A.; OLIVEIRA, J.A.B.P.; OTERO, M.; ESTEVES, V.I. Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons. *Journal of Environmental Management*, v.152, p. 83-90. 2015.
- CALISTO, V.; JARIA, G.; SILVA, C. P.; FERREIRA, C. I. A.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I. Single and multi-component adsorption of psychiatric pharmaceuticals onto alternative and commercial carbons. *Journal of environmental management*, v.192, p. 15-24. 2017.
- CHEN, Q.; PU, W.; HOU, H.; LIU, B.; LI, J.; CHENG, K.; HUANG, L.; YUAN, X.; YANG, C.; YANG, J. Activated microporous-mesoporous carbon derived from chestnut shell as a sustainable anode material for high performance microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, v. 249, p. 567-573. 2018.
- CLAUDINO, E.S., TALAMINI, E. Análise do ciclo de vida (ACV) aplicada ao agronegócio – Uma revisão de literatura. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 17, n. 1, p. 77-85. 2013.
- CRETESCU, I.; LUPASCU, T.; BUCISCANU, I.; BALAU-MINDRU, T.; SOREANU, G. Low-cost sorbents for the removal of acid dyes from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 108, p. 57-66. 2017.
- DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p.135-224. 2001.
- DAWOOD, S.; SEN, T. K.; PHAN, C. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: Kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic. *Bioresource Technology*, v. 246, p. 76-81. 2017.
- DEMIRAL, H.; GÜNDÜZOĞLU, G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource technology*, v. 101, p. 1675-1680. 2010.
- DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I.; KARABACAKOĞLU, B.; TÜRMEK, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chemical Engineering research and design*, v.89, p. 206-213. 2011.
- DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, v.172, p. 326-334. 2011.
- DJILANI, C., ZAGHDOUDI, R., DJAZI, F., BOUCHEKIMA, B., LALLAM, A., MODARRESSI, A., ROGALSKI, M. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 63, p. 112-121. 2015.
- ESQUERDO, V.M.; CADAVAL JR, T.R.S.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 424, p. 7- 15. 2014.
- FAUST, S.D.; ALY, O.M. *Adsorption processes for water treatment*. Toronto: BUTTERWORTH, 1987.

FERNANDES, K.A.N. *Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água*. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Engenharia, n.d.

FERREIRA, C.I.A.; CALISTO, V.; OTERO, M.; NADAIS, H.; ESTEVES, V.I. Removal of tricaine methanesulfonate from aquaculture wastewater by adsorption onto pyrolysed paper mill sludge. *Chemosphere*, v.168, p. 139-146. 2017.

FIERRO, V., MUÑIZ, G., BASTA, A.H., EL-SAIED, H., CELZARD, A. Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, p. 27-34. 2010.

FLECK, L. TAVARES, M.H.F., EYNG, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: uma revisão. *Revista Eixo*, v. 2, n. 1, p. 39-52. 2013.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K_2CO_3 activation. *Bioresource technology*, v. 102, p. 9794-9799. 2011.

FOUST, S.A.; WENZEL, A.; CLUMP, W.C.; MAUS, L., ANDERSEM, B.L. *Princípios das Operações Unitárias*, 2ª Ed., Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GAO, P., LIU, Z., XUE, G., HAN, B., ZHOU, M. Preparation and characterization of activated carbon produced from rice straw by $(NH_4)_2HPO_4$ activation. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 3645-3648. 2011.

GAUTAM, R.K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M.C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 239-259. 2014.

GEORGIN, J. *Preparação de carvão ativado a partir de casca de amendoim para uso como adsorvente na remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas*. 69 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul, 2016.

GHANI, Z. A.; YUSOFF, M. S.; ZAMAN, N. Q.; ZAMRI, M. F. M. A.; ANDAS, J. Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *Waste Management*, v. 62, p. 177-187. 2017.

GONÇALVES, G.C.; NAKAMURA, P.K.; VEIT, M.T. Produção e caracterização de carvão ativado obtido a partir dos resíduos da indústria cervejeira. *X Encontro Brasileiro de Adsorção*. Guarujá. 2014.

HABIB, M., HABIB, U., MEMON, A.R., KHAN, A.U., REHMAN, Z., ZEB, A., MOEED, A., PASHA, M.K. Bio-chemical derived from waste: building on the concept of a bio-refinery. *Pakistan Journal of Analytical Environmental Chemistry*, v. 14, n. 2, p. 1-7. 2013.

ISLAM, M. A.; AHMED, M. J.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Management*, v. 203, p. 237-244. 2017a.

ISLAM, A., SABAR, S., BENHOURIA, A., KHANDAY, W.A., ASIF, M., HAMEED, B.H. Nanoporous activated carbon prepared from karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls for methylene blue adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 74, p. 96-104. 2017b.

- ISLAM, A., AHMED, M.J., KHANDAY, W.A., ASIF, M., HAMEED, B.H. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 138, p. 279-285. 2017c.
- JARIA, G.; SILVA, C.P.; FERREIRA, C.I.A.; OTERO, M.; CALISTO, V. Sludge from papel Mill effluente treatment as raw material to produce carbon adsorbents: An alternative waste management strategy. *Journal of Environmental Management*, v. 188, p. 203-211. 2017.
- JUNG, K.; CHOI, B. H.; HWANG, M.; JEONG, T.; AHN, K. Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresource Technology*, v. 219, p. 185-195. 2016.
- KALDERIS, D., BETHANIS, S., PARASKEVA, P., DIAMAPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6809-6816. 2008a.
- KALDERIS, D., KOUTOULAKIS, D., PARASKEVA, P., DIAMADOPOULOS, E., OTAL, E., VALLE, J.O., FERNANÁNDEZ-PEREIRA, C. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, p. 42-50. 2008b.
- KARRI, R.R., SAHU, J.N. Modeling and optimization by particle swarm embedded neural network for adsorption of zinc (II) by palm kernel shell based activated carbon from aqueous environment. *Journal of Environmental Management*, v. 206, p. 178-191. 2018.
- KAVEESHVAR, A. R.; PONNUSAMY, S. K.; REVELLAME, E. D.; GANG, D. D.; ZAPPI, M. E.; SUBRAMANIAM, R. Pecan shell based activated carbon for removal of iron(II) from fracking wastewater: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 114, p. 107-122. 2018.
- KIM, N.; PARK, M.; PARK, D. A new efficient forest biowaste as biosorbent for removal of cationic metals. *Bioresource technology*, v.175, p. 629-632. 2015.
- KORUBA, D., PIOTROWSKI, J.Z., LATOSINSKA, J. Biomass – alternative renewable energy source to the fossil fuels. *Energy and fuels*, v. 14. 2016.
- KRISHNANI, K.K.; MENG, X.; CHRISTODOULATOS, C.; BODDU, V.M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of hazardous materials*, v. 153, p. 1222-1234. 2008.
- KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A.; MATIS, K. A. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 490, p. 74-83. 2016.
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I – Solids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, nov. 1916.
- LI, Q.; CHAI, L.; YANG, Z.; WANG, Q. Kinetics and thermodynamics of Pb(II) adsorption onto modified spent grain from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, v. 255, p. 4298-4303. 2009.
- LIN, L., ZHAI, S., XIAO, Z., SONG, Y., AN, Q., SONG, X. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. *Bioresource Technology*, v. 136, p. 437-443. 2013.

- LIU, T. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, v. 158, p. 129-142. 2010.
- LIU, Q., ZHENG, T., LI, N., WANG, P., ABULIKEMU, G. Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied Surface Science*, v. 256, p. 3309-3315. 2010.
- LU, S., GIBB, S.W. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1509-1517. 2008.
- MASEK, O., BUDARIN, V., GRONNOW, M., CROMBIE, K., BROWNSORT, P., FITZPATRICK, E., HURST, P. Microwave and slow pyrolysis biochar – comparison of physical and functional properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 100, p. 41-48. 2013.
- MENYA, E.; OLUPOT, P. W.; STORZ, H.; LUBWAMA, M.; KIROS, Y. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 129, p. 271-296. 2018.
- MIHELICIC, J. R.; ZIMMERMAN, J. B. *Engenharia Ambiental: fundamentos, sustentabilidade e projeto*. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2015.
- MIRABOUTALEBI, S.M., NIKOUZAD, S.K., PEYDAYESH, M., ALLAHGHOLI, N., VAJAFUO, L., MCKAY, G. Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 106, p. 191-202. 2017
- MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y. S.; PITTMAN, C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource technology*, v.160, p. 191-202. 2014.
- MOUSSAVI, G., KHOSRAVI, R. The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 2182-2189. 2011.
- MUSSATO, S.I., FERNANDES, M., ROCHA, G.J.M., ÓRFÃO, J.J.M., TEIXEIRA, J.A., ROBERTO, I.C. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 2450-2457. 2010.
- NABAIS, J.M.V., LAGINHAS, C.E.C., CARROTT, P.J.M., CARROTT, M.M.L.R. Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 234-240. 2011.
- NIKSIAR, A.; NASERNEJAD, B. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor. *Biomass and Bioenergy*, v. 106, p. 43-50. 2017.
- NOROUZI, S.; HEIDARI, M.; ALIPOUR, V.; RAHMANIAN, O.; FAZLZADEH, M.; MOHAMMADI-MOGHADAM, F.; NOURMORADI, H.; GOUDARZI, B.; DINDARLOO, K. Preparation, characterization and Cr(VI) adsorption evaluation of NaOH-activated carbon produced from Date Press Cake; an agro-industrial waste. *Bioresource Technology*, v. 258, p. 48-56. 2018.
- NUNES, A.A.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresource technology*, v. 100, p. 1786-1792. 2009.

NSAMBA, H.K., HALE, S.E., CORNELISSEN, G., BACHMANN, R.T. Sustainable technologies for small-scale biochar production – a review. *Journal of Sustainable Bioenergy systems*, v. 5, p. 10-31. 2015.

OLIVERA, S.; MURALIDHARA, H. B.; VENTAKESH, K.; GUNA, V. K.; GOPALAKRISHNA, K.; KUMAR, Y. K. Potential applications of cellulose and chitosan nanoparticles/composites in wastewater treatment: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 153, p. 600-618. 2016.

OLIVEIRA, L.G.S. *Aproveitamento energético de resíduos agrícolas – o caso da agroeletricidade distribuída*. 300f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Estratégico) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PATHANIA, D., SHARMA, S., SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S1445-S1451. 2017.

PATNUKAO, P., PAVASANT, P. Activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8540-8543. 2008.

PAVAN, F.A., MAZZOCATO, A.C., GUSHIKEM, Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3162-3165. 2008.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T. Biosorption of chromium (VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell. *Journal of Hazardous Materials*, v.155, p. 378-384. 2008.

PÉREZ-MARÍN, A.B., BALLESTER, A., GONZÁLEZ, F., BLÁSQUEZ, M.L., MUÑOZ, J.A., SÁEZ, J., ZAPATA, V.M. Study of cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8101-8106. 2008.

PEZOTI JUNIOR, O., CAZETTA, A.L., GOMES, R.C., BARIZÃO, E.O., SOUZA, I.P.A.F., MARTINS, A.C., ASEFA, T., ALMEIDA, V.C. Synthesis of ZnCl₂-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 166-176. 2014.

RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p. 70-80. 2010.

RAMRAKHIANI, L.; HALDER, A.; MAJUMDER, A.; MANDAL, A.K.; MAJUMDAR, S.; GHOSH, S. Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: mechanism studies and spent biosorbent management. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 1048-1064. 2017.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chemical Engineering Journal*, v. 314, p. 277-290. 2017.

REDDY, K.S.K., SHOAIABI, A., SRINIVASAKANNAN, C. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO₂ and H₃PO₄ activation from date palm pits. *New Carbon Materials*, v. 27, n. 5, p. 344-351. 2012.

REFFAS, A., BERNARDET, V., DAVID, B., REINERT, L., LEHOCINE, M.B., DUBOIS, M., BATISSE, N., DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 779-788. 2010.

- RONDA, A.; MARTÍN-LARA, M. A.; CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G. Complete use of an agricultural waste: Application of untreated and chemically treated olive stones as biosorbent of lead ions and reuse as fuel. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 104, p. 740-751. 2015.
- ROSAS, J.G., GÓMEZ, N., CARA, J., UBALDE, J., SORT, X., SÁNCHEZ, M.E. Assesment of sustainable biochar production for carbon abatement from vineyard residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, p. 239-247. 2015.
- ROYER, B., CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., VAGHETTI, J.C.P., SIMON, N.M., CALVETE, T., VESES, R.C. Applications of Brazilian pine-fruit Shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1213-1222. 2009.
- RUTHVEN, M.D. *Encyclopedia of Separation Technology*, v.1, p. 94-126, 1997.
- SAFARIK, I.; HORSKA, K.; SAFARIKOVA, M. Magnetically modified spent grain for dye removal. *Journal of Cereal Science*, v.53, p. 78-80. 2011.
- SAHA, D.; TAYLOR, B.; ALEXANDER, N.; JOYCE, D. F.; FAUX, G. I.; LIN, Y.; SHTEYN, V.; ORKOULAS, G. One-step conversion of agro-wastes to nanoporous carbons: Role in separation of greenhouse gases. *Bioresource Technology*, v. 256, p. 232-240. 2018.
- SCHRÖDER, E.; THOMASKE, K.; OECHSLER, B.; HERBERGER, S.; BAUR, S.; HORNUNG, A. *Activated carbon from waste biomass*. Progress in Biomass and Bioenergy Production. 444p. Intech. 2011.
- SEIXAS, F. L.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar. *Química Nova*, v. 39, n. 2, p. 172-179. 2016.
- SILVA, G.T., HEYLMANN, K.K.A., GOLIN, N., FARIAS, J.P., QUADRO, M.S. Eficiência adsorptiva de cinzas de casca de arroz na remoção de corante azul de metileno. Trabalho apresentado no 10º *Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*, Porto Alegre, 2016.
- SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA (SIDRA). *Produção agrícola municipal 2016*. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>. Acesso em 11 set. 2018.
- SPAGNOLI, A.A., GIANNAKOUDAKIS, D.A., BASHKOVA, S. Adsorption of methylene blue on cashew nut Shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*, v. 229, p. 465-471. 2017.
- TAMBOSI, J. L. *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.
- TAN, X., LIU, S., LIU, Y., ZENG, G., HU, X., WANG, X., LIU, S., JIANG, L. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology*, v. 227, p. 359-372. 2017.
- TIMUR, S., KANTARLI, I.C., IKIZOGLU, E., YANIK, J. Preparation of activated carbons from Oreganum stalks by chemical activation. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 2636-2641. 2006.

- TIMUR, S., KANTARLI, I.C., ONENC, S., YANIK, J. Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 89, p. 129-136. 2010.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. *Adsorption technology and design*. 274f. 1.ed. Oxford: Elsevier Science & Technology Books, 1998.
- UDDIN, T., ISLAM, A., MAHMUD, S., RUKANUZZAMAN. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 53-60. 2009.
- VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A.Z.; IBRAHIM, M.H.; TAN, K.B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate Polymers*, v.113, p. 115-130. 2014.
- VIJAYARAGHAVAN, K., BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. *Journal of Environmental Management*, v. 160, p. 283-296. 2015.
- WENG, C., LIN, Y., TZENG, T. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 417-424. 2009.
- WERLANG, E. B.; SCHNEIDER, R. C. S.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. *Revista Jovens Pesquisadores*, v.3, n.1, p. 156-167. Santa Cruz do Sul, 2013.
- WITEK-KROVIK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, v. 265, p. 126-134. 2011.
- WORCH, E. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling*. Dresden: GRUYTER, 2012.
- YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.209, p. 172-184. 2014.
- ZHANG, L.; ZENG, Y.; CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 214, p. 175-191. 2016.

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE BATATA

FERNANDO VILLAVERDE CENDON
RONALD WBEIMAR PACHECO ORTIZ
DAVID CHACÓN ALVAREZ
ALVARO LUIZ MATHIAS



REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE BATATA

A batata é um dos alimentos mais importantes a nível mundial, sendo consumida diretamente ou na forma industrializada. No caso brasileiro, é um alimento recorrente nas mesas com aquisição do produto *in natura*, sendo que há uma tendência de aumento de consumo na sua forma processada em países mais industrializados. A batata frita congelada, *chips*, a batata palha e o purê de batata são os principais produtos, os quais geram uma quantidade muito elevada de resíduo sólido durante o processamento.

Não foi identificada uma abordagem holística de sua valorização como apresentada neste capítulo e, para tal, sua caracterização e suas aplicações a curto e longo prazo são discutidas. Nesse sentido, esse compêndio incentiva a sua industrialização de forma sustentável em termo de integração de resíduos secundários com processos complementares, viabilizando economicamente o empreendimento e minimizando o dano ambiental para produção de bens de consumo. Em 2017, o Paraná foi o segundo maior produtor desse tubérculo, o que demonstra a importância regional desses dados.

1. PRODUÇÃO E PROCESSAMENTO DE BATATA

A produção de batata (*Solanum tuberosum*) pode ser realizada em diferentes condições climáticas, sendo um alimento comumente cultivado em todo o mundo (EICHHORN, WINTERHALTER, 2005). No ano de 2013, foram produzidas aproximadamente 368 milhões de toneladas de batata no mundo (FAO STATISTICAL POCKETBOOK, 2015).

Os maiores produtores em 2013, em ordem decrescente, foram China (96 milhões de toneladas), Índia, Rússia, Ucrânia, Estados Unidos e Alemanha. O Brasil está em vigésimo primeiro lugar (FAO STATISTICAL YEARBOOK, 2014), com uma produção consistente que variou entre 3,4 a 3,9 milhões de toneladas entre 2007 a 2017, demonstrando a importância desse insumo alimentar no país. Do mesmo modo, é importante para o estado do Paraná, o segundo maior produtor (IBGE, 2017).

O consumo *in natura* ainda é majoritário (65%), mas vem dando espaço aos produtos da indústria nacional (16%) e do mercado externo (19%) nos últimos anos (DELEO, BOTEON, 2017). Nos Estados Unidos, onde em 2016 as batatas congeladas para fritura foram o destino de 35% da produção agrícola, as batatas do tipo *chips* e palha somaram 17% e somente 25% foi consumido *in natura* (USAD/NASS, 2017).

O processamento industrial de batata geralmente se destina à produção de batatas pré-fritas congeladas, de *chips*, de batata palha ou de flocos para o preparo de purê. Geralmente são necessários 3,5 kg de batata para a produção de 1 kg de produto final. Por exemplo, após a pré-seleção das batatas usadas como matéria-prima (Figura 1), 7,5% do peso é descartado durante o descascamento e 10% é perdido no momento do corte (TFOUNI et al., 2003). No processo apresentado na Figura 1, a maior quantidade perdida é água (em verde), mas uma grande proporção é de resíduo sólido (em vermelho), que pode ser usado como matéria-prima secundária.

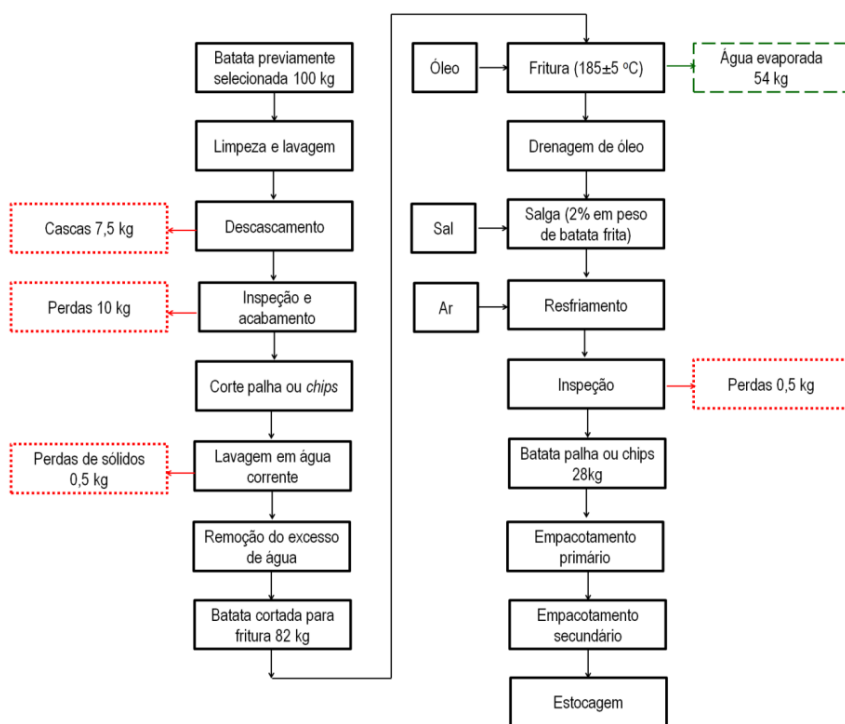


Figura 1 – Processo de produção de batata *chips* destacando os resíduos sólidos (vermelho) e a água retirada do processo (verde).

Fonte: Adaptado de TFOUNI et al. (2003).

A casca contém compostos funcionais como carotenoides, fibras vegetais e polifenóis, como o ácido clorogênico (composto fenólico predominante) e o ácido cafeico (segundo maior em concentração) (AL-WESHAHY, RAO, 2009; MADER, RAWEL, KROH,

2009). Aproximadamente metade da quantidade de compostos fenólicos presente na batata se encontra concentrada na casca (FREIDMEN, 1997; SINGH, SALDAÑA, 2011).

Devido às suas propriedades antioxidantes, os polifenóis podem ser aplicados tanto no enriquecimento da alimentação humana e animal, quanto na conservação de alimentos, como carnes e óleos vegetais (AL-WESHAHY, RAO, 2009; WIJNGAARD, BALLAY, BRUNTON, 2012) e outros alimentos com alto teor de lipídeos (SINGH, SALDAÑA, 2011). Os compostos fenólicos da casca da batata também podem ser usados para a indução do sabor adstringente e para reduzir o escurecimento enzimático (ALVAREZ et al., 2014; LÓPEZ-COBO et al., 2014). No entanto, outros compostos também presentes na casca, os glicoalcalóides, precisam ser posteriormente separados dos compostos fenólicos extraídos (MALDONADO et al., 2014) porque apresentam sabor amargo e toxicidade próxima a venenos como a estricnina (MACHADO, TOLEDO, 2004).

As fibras vegetais da batata podem ser adicionadas a produtos alimentícios como emulsificantes (KHODAEI, KARBOUNE, 2014), gelificantes (BYG et al., 2012) ou por suas propriedades bioativas em cereais matinais, biscoitos, produtos de confeitaria, no leite e em produtos derivados de carne, sendo benéfico para o funcionamento intestinal (RODRÍGUEZ et al., 2006) e, conseqüentemente, ajudando no controle do peso e melhorando a saúde do sistema imunológico (KHODAEI, KARBOUNE, 2014).

A abundância de resíduos da indústria da batata também sugere que os macrocomponentes, como o amido e a celulose, podem ser transformados em carvão ativado para adsorção (ZHANG et al., 2015) e fermentados para produzir combustíveis como o metano e o etanol (KRYVORUCHKO et al., 2009; JIN et al., 2012), ácido láctico (HUANG et al. 2005) e sacarídeos prebióticos (THOMASSEN et al., 2011), além de proteínas, lipídeos e compostos aromáticos pela ação biotecnológica de microrganismos (AGGELOPOULOS et al., 2014).

O aproveitamento dos resíduos é importante para o equilíbrio econômico e ambiental da cadeia de processamento, o que motiva a discussão que se segue em relação às oportunidades de agregação de valor ao resíduo gerado em abundância na indústria de processamento de batatas (Figura 2).

Algumas biomoléculas constitucionais (celulose, amido, proteínas, lipídeos, polifenóis, fenóis e carotenoides, antioxidantes) estão associadas à promoção da saúde humana. Promotores da saúde imunológica contribuem de modo direto ou condicionando o meio gastrointestinal para a manutenção da comunidade microbiana mais favorável à saúde, podendo ser usado um simples extrato ou a forma purificada. Além disso, os resíduos da batata também são fonte de insumo químicos (metano, etanol, ácido láctico e veneno) e de microinsumos (como aditivos de produção e preservação das qualidades organolépticas) de alimentos conforme será detalhado a seguir.

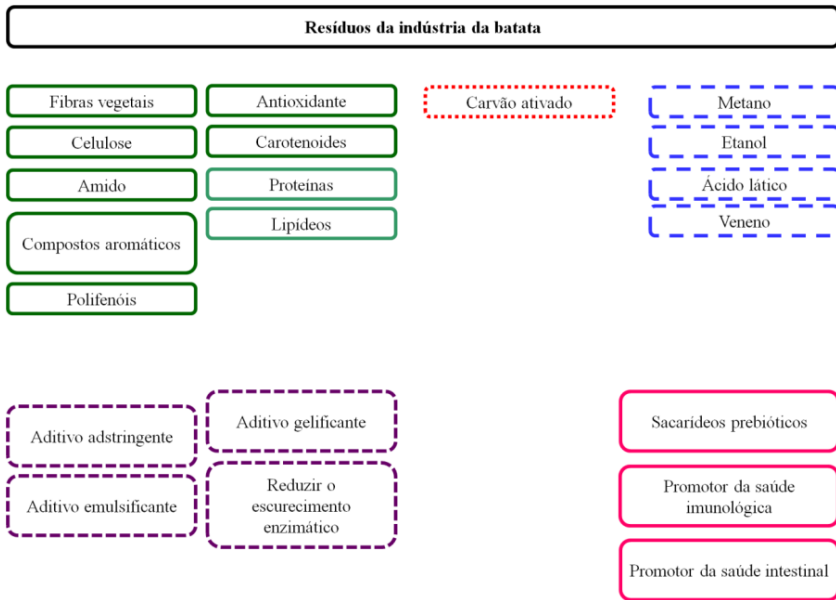


Figura 2 – Potenciais produtos dos resíduos de batatas.

Acima, biomoléculas alimentares que podem ser extraídas (verde), adsorventes (vermelho) e produtos de fermentação (azul). Abaixo, derivados de interesse industrial como ingredientes da indústria alimentícia (roxo) e substâncias com propriedades bioativas (rosa)

Fonte: Os AUTORES

2. PROCESSOS EXTRATIVOS APLICADOS AOS RESÍDUOS DA BATATA

Após o processamento da batata, grandes quantidades de resíduos são geradas na forma de casca, recortes e bagaço, causando problemas de manejo ambiental e armazenagem. A casca é composta majoritariamente por carboidratos ($12 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$), bem como por proteínas ($2,56 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$), cinzas ($1,6 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$) e lipídeos ($0,1 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$). Além disso, a casca da batata é uma importante fonte natural de compostos fenólicos (25 a $125 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$) (SINGH, SALDAÑA, 2011). Logo, os compostos de interesse primordial são os carboidratos e os compostos fenólicos, que podem ser extraídos dos resíduos da batata.

O método convencional para extrair compostos fenólicos é a extração sólido-líquido usando diferentes solventes orgânicos (SINGH, SALDAÑA, 2011). Porém, atualmente existem diferentes técnicas extrativas que também estão sendo aplicadas na separação dos compostos fenólicos dos resíduos da batata, como descrito a seguir.

A extração dos compostos fenólicos da casca da batata com água subcrítica pode ser realizada em um período menor e com uma menor quantidade de solvente (50% menos), quando comparada com o processo convencional com etanol e metanol (SINGH, SALDAÑA, 2011). Outra vantagem desta tecnologia é a obtenção de um extrato livre de solventes que poderiam limitar a aplicação subsequente em alimentos. A extração assistida por micro-ondas também pode ser usada e foi otimizada para a recuperação dos compostos fenólicos da casca e na água residual de produção de amido de batata (WU et al., 2012). O uso de dióxido de carbono supercrítico é uma alternativa plausível para se obter um extrato fenólico sem resíduos de solventes tóxicos. Este método foi relatado para obter compostos fenólicos a partir de resíduos de batata doce, uma matriz similar à da batata. Esse extrato foi utilizado como fonte de antioxidante natural para reduzir a oxidação lipídica da carne durante a operação de irradiação, sem afetar o sabor do produto (MIRABELLA, CASTELLANI, SALA, 2014).

O ácido clorogênico é o composto fenólico predominante na batata comum, constituindo até 90% do total (MALDONADO et al., 2014), podendo ser potencialmente extraído de modo similar ao descrito para a batata doce. A extração de ácido clorogênico (Figura 3, esquerda) a partir das folhas de batata doce revelou ser uma fonte barata para a obtenção deste composto. No entanto, as folhas da batata doce são também conhecidas por conter polissacarídeos ativos e flavonoides, que produzem sabor amargo e dificultam o uso para este fim (LI et al., 2011).

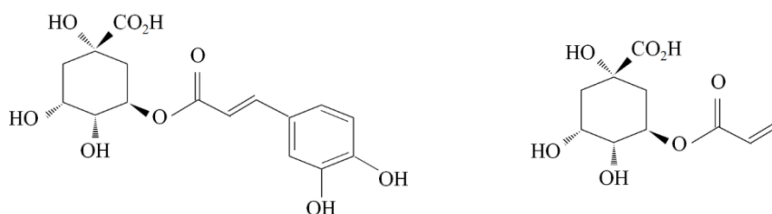


Figura 3 – Fórmula estrutural do ácido clorogênico (esquerda) e cafeico (direita).

Fonte: Adaptado de OLTHOF, HOLLMAN e KATAN (2001).

Uma limitação do uso dos compostos fenólicos extraídos da batata como ingredientes para alimentos é a presença de glicoalcalóides como a α -solanina e a α -chaconina, que são considerados tóxicos (2 a 5 mg.kg⁻¹ de peso corpóreo; (MACHADO, TOLEDO, 2004)). Os sintomas mais comuns da sua toxicidade são dor abdominal, gastroenterites, diarreia, vômito, febre, pulso rápido e baixa pressão sanguínea. Contudo, essas substâncias também podem ser desejáveis dependendo da concentração e das condições de uso, já que apresentam efeito anticancerígeno, anti-inflamatório, antialérgico, antipirético, hiperglicêmico e antibiótico (HOSSAIN et al., 2014; MALDONADO et al., 2014).

Os extratos polifenólicos podem ser uma fonte de princípios ativos pleiteados pela indústria farmacêutica, o que reforça a importância de avaliar a eficiência de rendimento de glicoalcalóides para diferentes processos e condições de extração. Esta variável foi considerada no estudo de otimização da extração de antioxidantes a partir da casca de batata por líquidos pressurizados, como o etanol, e resultou em um produto com maior atividade antioxidante e maior teor de polifenol e glicoalcalóides quando comparado à extração convencional com metanol (WIJNGAARD, BALLAY, BRUNTON, 2012). Outras técnicas investigadas na extração dos glicoalcalóides da casca da batata incluem, em ordem decrescente de rendimento, a extração assistida por pulsos elétricos, por ultrassom ou por pulsos de luz (HOSSAIN et al., 2014 e 2015).

A extração simultânea dos ácidos fenólicos (clorogênico e cafeico, Figura 3) e dos glicoalcalóides (Figura 4) pode ser realizada usando uma mistura de etanol e água acidificada como solvente (MALDONADO et al., 2014). Posteriormente, os glicoalcalóides são separados. Essa operação adicional garante o uso subsequente do extrato fenólico como conservante de alimentos sem perigo de toxicidade. Além disso, os glicoalcalóides recuperados podem ser aplicados na indústria farmacêutica com maior valor agregado, sendo as duas classes de compostos produzidas em um mesmo processo. Os carotenoides (Figura 5) também estão presentes na casca da batata e são considerados na caracterização de sua atividade antioxidante, já que também agem como doadores de elétrons (CHELLARAM et al., 2014).

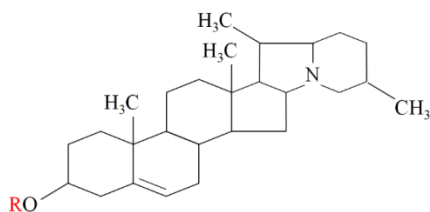


Figura 4 – Fórmula estrutural dos glicoalcalóides, onde R = H é a solanidina, sendo que as formas glicosiladas são o α -chaconina e α -solanina.
Fonte: Adaptado de MACHADO, TOLEDO (2004).

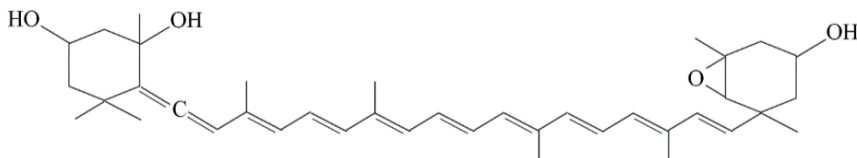


Figura 5 – Fórmula estrutural da neoxantina, um dos carotenoides mais importantes encontrados em batatas.
Fonte: BREITHAUPT, BAMEDI (2002).

O bagaço resultante da fabricação do amido da batata é outro resíduo que pode ser valorizado. Ele normalmente é comercializado como insumo alimentar de gado por um valor extremamente baixo, que às vezes nem cobre os gastos de transporte, ou utilizado na própria indústria como combustível (BYG et al., 2012; ZHANG et al., 2015). Contudo, o bagaço de batata possui um alto conteúdo de polissacarídeos pécnicos (aproximadamente 70% da massa seca) sendo, portanto, uma fonte potencial de obtenção de fibras dietéticas com características similares às obtidas de outros tecidos vegetais e que são comercialmente usadas como ingredientes para alimentos (KHODAEI, KARBOUNE, 2014).

A fibra da batata é rica em ramnogalacturonano I, um tipo de pectina composto de subunidades de sacarídeos formados pela ramnose, ácido galacturônico, galactose e arabinose (Figura 6), e utilizado na fabricação de alimentos funcionais e como emulsificante (BYG et al., 2012). Além disso, exibe propriedade bioativa própria dos polissacarídeos provenientes da parede das células vegetais, incluindo atividade bifidogênica, estimulação do sistema imune, prevenção de metástase e está associado à diminuição do ganho de peso.

A técnica mais favorável para a obtenção do ramnogalacturonano I em grande escala é a extração por via enzimática, resultando em um produto puro e íntegro (KHODAEI, KARBOUNE, 2014). Propriedades funcionais desejáveis, tais como a capacidade estabilizante e gelificante, são conservadas (BYG et al., 2012), e importantes na fabricação de produtos como molhos tipo *light* (BYG et al., 2012, ZHANG et al., 2015). A extração do ramnogalacturonano I por via alcalina assistida por micro-ondas também gera um produto com boas características funcionais (KHODAEI, KARBOUNE, ORSAT, 2016).

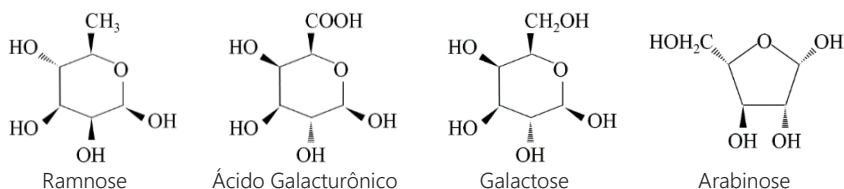


Figura 6 – Fórmula estrutural das subunidades do ramnogalacturonano I.

Fonte: Adaptado de SMITH (1977)

Os resíduos do processamento da batata são compostos principalmente de amido, celulose, hemicelulose e pectina. Essas biomoléculas podem ser pirolisadas para produzir carvão ativado. O carvão derivado da casca da batata é capaz de adsorver metais pesados em solução aquosa, como é o caso do cobre (150 mg.L^{-1}) sendo que um grama do produto foi suficiente para remover 99,8% deste íon (BHATNAGAR, SILLANPAA, WITEK-KROWIAK, 2015). Além disso, a casca *in natura* apresenta capacidade biossorvente para

remoção de chumbo, cádmio e zinco em solução aquosa, sendo mais efetiva a adsorção do chumbo.

3. PROCESSOS FERMENTATIVOS APLICADOS AOS RESÍDUOS DA BATATA

A batata e seus resíduos de processamento têm sido utilizados como substratos na produção de biocombustíveis (Quadro 1) como: etanol, biogás e metano (KANG, WEILAND, 1993; PARAWIRA et al., 2004; GUNASEELAN, 2004; BUFFIÈRE et al., 2006; KRYVORUCHKO et al., 2009). Soluções de amido de batata, a polpa e casca, bem como combinação com outros resíduos, foram reportadas como eficientes para a produção de biogás com rendimentos de 267 a 390 mL de metano por grama de sólidos processados (KRYVORUCHKO et al. 2009).

A eficácia da fermentação alcoólica usando batata doce como substrato foi estudada (SAHA, UEDA, 1983), eliminando a etapa de cozimento, a partir da utilização da glucoamilase produzida por *Endomycopsis fibuligera*. Diferentes pHs foram testados no processo fermentativo, sendo que o pH ótimo que produziu a melhor hidrólise do amido foi de 4,5, valor similar ao da enzima quando produzida por *Rhizopus sp.* Já a enzima produzida por *Aspergillus niger* apresentou um pH ótimo de 3,5. A temperatura de 38 °C foi considerada como a ótima para o processo de produção de etanol no período de 3 a 4 dias de fermentação. O estudo também determinou que a concentração de 0,05% de pirossulfato de potássio foi ideal na prevenção de contaminações do caldo de fermentação.

Estudos comparativos da batata com outras fontes de amido são comuns. Cinco variedades de batata, quatro linhagens de batata doce e três variedades de mandioca foram avaliadas como fontes de amido para produzir etanol (LIU, LIANG, 1983). A eficiência da produção foi dependente da fonte de amido e do processo, dos rendimentos dos tubérculos por hectare, da época da produção, do teor de água e do grau de purificação do amido. A fermentação requer a hidrólise (sacarificação) do amido. Os melhores rendimentos na produção do etanol foram observados com os amidos purificados, sendo 7,5% (mandioca), 5,9% (batata doce) e 5,2% (batata). Houve correlação positiva entre o rendimento da produção do álcool e o conteúdo de amido, seja ele purificado ou não. A *Saccharomyces cerevisiae* teve um melhor desempenho em meio ácido (pH 2,4 a 4,5) do que próximo da neutralidade. Em síntese, a produção de etanol a partir de amido de batata doce foi mais eficiente tendo em consideração o rendimento do tubérculo por hectare (LIU, LIANG, 1983), bem como o fato da mesma poder ser produzida nas estações de primavera, verão e outono.

Quadro 1 - Utilização da batata e seus resíduos como substrato na produção de biocombustíveis.

Produto	Substrato	Microrganismo	Referência
Etanol	Batata doce	<i>Endomycopsis fibuligera</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	SAHA e UEDA, 1983
Etanol	Batata (5 variedades)	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	LIU e LIANG, 1983
Etanol	Resíduos da produção de batatas <i>chips</i>	<i>Aspergillus niger</i> e <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	ABOUZIED e REDDY, 1986
Etanol	Batata triturada e outros	<i>Zymomonas mobilis</i>	RICHARDS e DOELLE, 1989
Biogás e metano	Polpa de batata	Fermentação anaeróbica, culturas heterogêneas.	KANG e WEILAND, 1993
Biogás e metano	Casca de batata	Fermentação anaeróbica, culturas heterogêneas.	GUNASEELAN, 2004
Biogás e metano	Resíduo de batata e açúcar de beterraba	Fermentação anaeróbica, culturas heterogêneas.	PARAWIRA et al., 2004
Biogás e metano	Resíduo de Batata	Fermentação anaeróbica, culturas heterogêneas.	BUFFIÈRE et al., 2006
Biogás e metano	Polpa, casca de batata e outros resíduos.	Fermentação anaeróbica, culturas heterogêneas.	KRYVORUCHKO et al., 2009
Etanol	Cinco variedades de batata	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> ATCC26603	JANG, LIM e KIM, 2011
Etanol	Resíduos de batata	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	IZMIRLIOGLU e DEMIRCI, 2012
Etanol	Resíduo de batata	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	AZAD et al., 2014

A produção de etanol a partir de resíduos da produção de batatas *chips* pela heterofermentação de *Aspergillus niger* e *Saccharomyces cerevisiae* revelou ser tecnicamente viável (ABOUZIED, REDDY, 1986). A atividade amilolítica, a velocidade da reação enzimática e a biotransformação de amido potencializaram várias vezes o rendimento de etanol em comparação com as monoculturas, o que foi justificado por interações metabólicas sinérgicas entre ambas as espécies. O rendimento de etanol foi superior na fermentação anaeróbica com concentração de amido de 10%. A fermentação de *S. cerevisiae* concomitantemente com *A. foetidus* e o *A. awamori*, apresentou

rendimentos superiores ao processo convencional (monocultura), porém com rendimento inferior na produção alcoólica quando comparado com a monocultura de *A. niger*.

Uma estirpe de *Zymomonas mobilis* foi isolada e capaz de fermentar batatas trituradas, maltodextrina, amido de trigo ou a mistura entre batata e maltodextrina com altas taxas de conversão em etanol e economias significativas no processo (RICHARDS, DOELLE, 1989) quando comparado a estudos prévios (ABOUZIED, REDDY, 1986). Por isso, há necessidade de estudos específicos para biotransformação.

Cinco variedades de batata foram avaliadas quanto à sua composição e potencialidade para produzir etanol. Os teores médios de amido encontrados nas batatas Go-woon, Ha-ryoung, Dae-seo, Jo-won e Ga-Won foram de $17,9 \pm 0,2$, $18,0 \pm 1,7$, $17,7 \pm 0,5$, $14,8 \pm 0,4$, e $16,2 \pm 1,0\%$, respectivamente. O pó moído de cada substrato amiláceo foi suspenso em água destilada, liquefeito, sacarificado, e fermentado por *Saccharomyces cerevisiae* (ATCC26603) na temperatura de 30 °C, durante 4 dias. As análises estatísticas demonstraram que o teor de amido influenciou positivamente na produção de etanol, enquanto o teor de umidade teve o efeito inverso. O estudo também revelou que a variedade de batata e o tempo de colheita afetam significativamente a produção de etanol. Entre as variedades estudadas, a Ha-ryoung mostrou o maior rendimento de etanol, igual a $94,3 \pm 1,9 \text{ L.t}^{-1}$ (JANG, LIM, KIM, 2011).

O processo de produção de etanol por *Saccharomyces cerevisiae* a partir de resíduos de batata triturados foi otimizado em relação à hidrólise do seu amido, parâmetros de crescimento e de fermentação para obter a máxima produção do biocombustível. A condição ótima para a operação de hidrólise foi de 95 °C, 1 mL de enzima (α -amilase) ($18,8 \text{ mg}_{\text{proteína}} \cdot \text{mL}^{-1}$) e $4,04 \text{ g}_{\text{matéria seca}} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ de água, sendo que houve uma dissolução aquosa de 68,86% da matéria seca. Já as condições que prevaleceram na sacarificação foram de 60 °C, 0,8 mL de enzima ($300 \text{ UI} \cdot \text{mL}^{-1}$ de amiloglicosidase) e 72 h para um rendimento de sacarificação de $34,9 \text{ g.L}^{-1}$ de glicose. Posteriormente, os efeitos do pH e da concentração do inóculo no processo de fermentação foram otimizados, sendo que a máxima produção de etanol ($30,99 \text{ g.L}^{-1}$) ocorreu para o pH de 5,5 e 3% de inóculo. Quanto à otimização da fonte de nitrogênio, o extrato de levedura (rendimento de $30,99 \text{ g}_{\text{etanol}} \cdot \text{L}^{-1}$) foi superado por duas fontes alternativas de menor custo com sucesso: a farinha de aves (35 g.L^{-1}), que inclui cabeça, pescoço, pés, moela e intestinos; e a farinha de penas ($32,9 \text{ g.L}^{-1}$) (IZMIRLIOGLU, DEMIRCI, 2012).

Resíduos provenientes do beneficiamento de batatas também puderam ser biotransformados com sucesso para obter diversos produtos de alto valor agregado, tais como ácido lático, açúcares, proteína unicelular, enzimas e outros (Quadro 2).

Quadro 2. Produtos de interesse comercial obtidos utilizando a batata e seus resíduos na indústria de bioprocessos.

Produto	Substrato	Referência
Ácido láctico	Águas residuais do processamento de amido de batata	HUANG et al., 2005
Enzimas fúngicas, pectina liase, poligalacturanase	Polpa de batata	THOMASSEN et al., 2011
Carboximetilcelulase, filter paperase e xylanase	Casca de batata	SANTOS et al., 2012
Glicose, frutose, arabinose, ácido acético, furfural e 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF)	Batata	RODRÍGUEZ et al., 2012
Fibra de batata, etanol e proteína.	Resíduos do processamento de batata e outros	AHOKAS et al., 2014
Proteína unicelular (SCP)	Resíduos de batata	LIU et al., 2014
Ácido láctico	Polpa de batata	WANG e ZHANG, 2014
Proteína unicelular, gordura e pineno.	Polpa de batata e misturas de resíduos de outros alimentos	AGGELOPOULOS et al., 2014

A produção de ácido láctico pelos fungos *Rhizopus arrhizus* 36017 e *Rhizopus oryzae* 2062 com uso de águas residuais do processo de fabricação de amido de batata foi viável. O estudo de diferentes concentrações de carbonato de cálcio (0 – 6% m.v⁻¹) para neutralizar o ácido láctico formado se faz necessário para prevenir a inibição do crescimento celular. A adição de carbonato de cálcio entre 0 e 1% aumentou significativamente a performance microbiana, não só pela sacarificação enzimática do amido, mas também pela produção de ácido láctico por ambas espécies de *Rhizopus*. Nessas mesmas condições, houve uma drástica redução no acúmulo de açúcares redutores. A temperatura ideal para ambas culturas foi de 30 °C, sendo que as características cinéticas foram afetadas pelas variações de pH, temperatura, fonte de amido e concentração nas condições estudadas. O *R. arrhizus* 36017 teve uma elevada capacidade de produção de ácido láctico, enquanto *R. oryzae* 2062 produziu mais biomassa nas mesmas condições (HUANG et al., 2005).

Thomassen et al. (2011) investigaram a produção de polissacarídeos com propriedades prebióticas a partir da polpa de batatas. Quatro enzimas fúngicas (*Aspergillus niger*, *Aspergillus nidulans*, *Emiricella nidulans* e *Aspergillus aculeatus*) com capacidade de sintetizar e solubilizar os polissacarídeos pécticos presentes na polpa da batata foram avaliadas. O maior rendimento ocorreu para 15% de polpa de batata, 1% da

pectina-liase de *E. nidulans* em relação ao se substrato e 1% da enzima poligalacturonase de *A. aculeatus*, sendo que a operação foi realizada em pH 6 em 60 °C.

A produção de proteína unicelular, lipídeos e compostos voláteis, como o pineno, pela ação de *Saccharomyces cerevisiae*, *Kluyveromyces marxianus* ou Kefir sobre misturas de resíduos de alimentos foi comprovada (AGGELOPOULOS et al., 2014). O substrato era uma mistura de polpa de batata, borra da produção cervejeira, casca de laranja, resíduos de frutas, polpa de laranja, melão, borra da produção de malte e soro de queijo. O *K. marxianus* IMB3 apresentou rendimentos de proteínas e gorduras (25,5%) superiores aos observados com o uso da *S. cerevisiae* e do Kefir, sendo que o maior rendimento do composto aromático e-pineno (4 kg por tonelada de substrato tratado) ocorreu pela ação do Kefir.

A produção de proteína unicelular utilizando resíduos de batata também foi viável com emprego de duas etapas fermentativas (LIU et al. 2014). A primeira, a fermentação em fase sólida, foi realizada para a degradação da celulose por um mutante do *Aspergillus niger* H3 devido à alta eficiência de sua produção de celulase. Na segunda, a fermentação submersa, há o abundante desenvolvimento celular de *Bacillus licheniformes*. As condições ótimas da fermentação submersa foram temperatura de 32,8 °C, pH de 6,67 e adição de inóculo de 1,78%. Os resultados da bioconversão obtidos apresentaram bom potencial para fazer a ampliação de escala visando produção industrial.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resíduos industriais podem ser matérias-primas secundárias que minimizam a demanda de maior produção agrícola. As tendências de uso dos resíduos do processamento da batata revelam dois grandes escopos: extrações para obtenção de compostos fenólicos e/ou fibras dietéticas; e fermentações para obtenção de uma grande variedade de produtos, como etanol, biogás, ácido lático e glicose.

A extração de compostos fenólicos tem recebido muita atenção nos últimos anos, sendo que os resíduos da batata são uma fonte barata. Os glicoalcalóides, presentes na casca da batata, podem apresentar toxicidade e efeitos indesejáveis sensorialmente. Por outro lado, vários estudos relatam a otimização deste processo com o objetivo de aumentar o rendimento da obtenção desta família de compostos fenólicos e a pureza de seu extrato.

A fibra dietética presente na batata também constitui uma substância de interesse como aditivo funcional, a qual pode melhorar as características sensoriais do alimento e, concomitantemente, trazer efeitos benéficos para a saúde. Além disso, os resíduos da

batata podem ser usados como adsorventes, na forma de carvão ativado, aplicados no tratamento de efluentes industriais.

Diversos microrganismos podem ser utilizados na produção de compostos de interesse econômico a partir dos resíduos da indústria da batata. A *Saccharomyces cerevisiae* tem sido a mais estudada, principalmente na produção de etanol. A utilização de outros microrganismos em co-cultura, como *Aspergillus* sp., também tem sido relatada com bom rendimento, o que tem sido atribuído à sinergia entre seus metabolismos. Além da produção de combustíveis de baixo dano ambiental, a fermentação também pode produzir ácido lático, prebióticos, compostos aromáticos e outros tipos de proteínas e lipídeos, o que se constitui em uma ampla gama de produtos de alto valor agregado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUZIED, M. M.; REDDY, C.A. Direct Fermentation of Potato Starch to Ethanol by Cocultures of *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 52, n. 5, p. 1055-1059, 1986.
- AGGELOPOULOS, T.; KATSIERIS, K.; BEKATOROU, A.; PANDEY, A.; BANAT, I. M. E.; KOUTINAS, A.A. Solid state fermentation of food waste mixtures for single cell protein, aroma volatiles and fat production. *Food Chemistry*, v. 145, p. 710–716, 2014.
- AHOKAS, M.; VALIMAA, A.L.; LOTJONEN, T.; KANKAALA, A.; TASKILA, S. E.; VIRTANEN, E. Resource assessment for potato biorefinery: Side stream potential in Northern Ostrobothnia. *Agronomy Research*, v. 12, n. 3, p. 695–704, 2014.
- ALVAREZ, V.H.; CAHYADI, J.; XU, D.; SALDAÑA, M.D.A. Optimization of phytochemicals production from potato peel using subcritical water: Experimental and dynamics modeling. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 90, p. 8-17, 2014.
- AL-WESHAYH, A.; RAO, A.V. Isolation and characterization of functional components from peel samples of six potatoes varieties growing in Ontario. *Food Research International*, v. 42, p. 1062-1066, 2009.
- AZAD, A.K.; YESMIN, N.; SARKER, S.K.; SATTAR, A.; KARIM, R. Optimum conditions for bioethanol production from potato of Bangladesh. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, v. 5, p. 501-507, 2014.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 270, p. 244 – 271, 2015.
- BREITHAUPT, D. E.; BAMEDI, A. Carotenoids and Carotenoid Esters in Potatoes (*Solanum tuberosum* L.): New Insights into an Ancient Vegetable. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 7175–7181, 2002.
- BYG, I.; DIAZ, J.; ØGENDAL, L.H.; HARHOLT, J.; JØRGENSEN, B.; ROLIN, C.; SVAVA, R.; ULVSKOV, P. X. Large-scale extraction of rhamnogalacturonan I from industrial potato waste. *Food Chemistry*, v. 131, p. 1207-1216, 2012.

BUFFIÈRE, P.; LOISEL, D.; BERNET, N.; DELGENES, J.P. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Water Science and Technology*, v. 53, p. 233–41, 2006.

CHELLARAM, C.; PARTHASARATHY, V.; PRAVEEN, M.M.; JOHN, A.A.; ANAND, T.P.; PRIYA, G.; KESAVAN, D. Analysis of phenolic content and antioxidant capacity of potato, *Solanum tuberosum* L. from Tamilnadu Region, India. *APCBEE Procedia*, v. 8, p. 105-108, 2014.

DELEO, J.P.B; BOTEON, M. *Consumo de Batata Industrializada*. Hortifruti Brasil, v. 16 (172), p. 10-13.

EICHHORN, S.; WINTERHALTER, P. Anthocyanins from pigmented potato (*Solanum tuberosum* L.) varieties. *Food Research International*, v.38 (8-9), p. 943-948, 2005.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) *Sistema de Produção da Batata*. 2015. Disponível em: < www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1028425/1/SistemadeProducaodaBatata.pdf >. Acesso em 24 de abril de 2018.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO) *Statistical Yearbook*. New York, 2014.

FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO) *Statistical Pocketbook*. Rome, 2015.

FREIDMEN, M. Chemistry biochemistry and dietary role of potato polyphenols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 45, p. 1523–1540, 1997.

GUNASEELAN, V.N. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, v. 26, n. 4, p. 389–99, 2004.

HOSSAIN, M.B.; AGUILÓ-AGUAYO, I.; LYNG, J.G.; BRUNTON, N.P.; RAI, D.K. Effect of pulsed electric field and pulsed light pre-treatment on the extraction of steroidal alkaloids from potato peels. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 29, p. 9-14, 2015.

HOSSAIN, M.B.; TIWARI, B.K.; GANGOPADHYAY, N.; O'DONELL C.P.; BRUNTON, N.P.; RAI, D.K. Ultrasonic extraction of steroidal alkaloids from potato peel waste. *Ultrasonic Sonochemistry*, v. 21, p. 1470-1476, 2014.

HUANG, L.P.; JIN, B.; LANT, P.; ZHOU, J. Simultaneous saccharification and fermentation of potato starch wastewater to lactic acid by *Rhizopus oryzae* and *Rhizopus arrhizu*. *Biochemical Engineering Journal*, v. 23, p. 265–276, 2005.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). *Levantamento sistemático da produção agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil, 2017*. Relatório técnico. Disponível em: < <https://goo.gl/cGgQGn> >. Acesso em 26 de junho de 2018.

IZMIRLIOGLU, G.; DEMIRCI, A. Ethanol Production from Waste Potato Mash by Using *Saccharomyces Cerevisiae*. *Applied Sciences*, v. 2, p. 738-753, (2012).

JANG, Y.; LIM, Y.; KIM, K. Effect of content of potato tuber component and potato variety on the bioethanol production. *The Korean Society of Crop Science*, v. 56, n. 3, p. 273-278, 2011.

JIN, Y.; FANG, Y.; ZHANG, G.; ZHOU, L.; ZHAO, H. Comparison of ethanol production performance in 10 varieties of sweet potato at different growth stages. *Acta Oecologica*, v. 44, p. 33-37, 2012.

- KANG, H.; WEILAND, P. Ultimate anaerobic biodegradability of some agro-industrial residues. *Bioresource Technology*, v. 43, n. 2, p. 107–111, 1993.
- KHODAEI, N.; KARBOUNE, S. Enzymatic extraction of galactan-rich rhamnogalacturan I from potato cell wall by-product. *LWT-Food Science and Technology*, v. 57, p. 207-216, 2014.
- KHODAEI, N.; KARBOUNE, S.; ORSAT, V. Microwave-assisted alkaline extraction of galactan-rich rhamnogalacturan I from potato cell wall by-product. *Food Chemistry*, v. 190, p. 495-505, 2016.
- KRYVORUCHKO, V.; MACHMÜLLER, A.; BODIROZA, V.; AMON, B.; AMON, T. Anaerobic digestion of by-products of sugar beet and starch potato processing. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, p. 620-627, 2009.
- LI, G.; YU, S.; YANG, X.S.; CHEN, Q.F. Study on Extraction Technology for Chlorogenic Acid from Sweet Potato Leaves by Orthogonal Design. *Procedia Environmental Science*, v. 8, p. 403-407, 2011.
- LIU, B.; LI, Y.; SONG, J.; ZHANG, L. DONG, J.; YANG, Q. Production of single-cell protein with two-step fermentation for treatment of potato starch processing waste. *Cellulose*, v. 21, p. 3637–3645, 2014.
- LIU, S.; LIANG, C. Studies on the efficiency of alcohol production in sweet potato, cassava and potato. *Journal of Agriculture Research of China*, v. 32, n. 2, p. 111-121, 1983.
- LÓPEZ-COBO, A.; GÓMEZ-CARAVACA, A.M.; CERRETANI, L.; SEGURA-CARRETERO, A.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A. Distribution of phenolic compounds and other polar compounds in the tuber *Solanum tuberosum* L. By HPLC-DAD-q-TOF and study of their antioxidant activity. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 36, p.1-11, 2014.
- MACHADO, R.M.D.; TOLEDO, M.C.F. Determinação de glicoalcalóides em batatas in natura (*Solanum tuberosum* L) comercializadas na cidade de campinas, estado de São Paulo. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 24, n. 1, p. 47-052, jan.-mar. 2004.
- MADER, J.; RAWEL, H.; KROH, L.W. Composition of Phenolic Compounds and Glycoalkaloids α -solanine and α -chaconine during Comercial Potato Processing. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 57, p. 6292-6297, 2009.
- MALDONADO, A.F.S.. MUDGE, E.; GÄNZLE, M.G.; SCHIEBER, A. Extraction and fractionation of phenolic acids and glycoalkaloids from potato peels using acidified water/ethanol-based solvents. *Food Research Internacional*, v. 65, p. 27-34, 2014.
- MIRABELLA, N.; CASTELLANI, V.; SALA, S. Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 65, p. 28 – 41, 2014.
- OLTHOF, M.R.; HOLLMAN, P.C.H.; KATAN, M.B. Chlorogenic Acid and Caffeic Acid Are Absorbed in Humans. *The Journal of Nutrition*, v. 131 (1), p. 66-71, 2001.
- PARAWIRA, W.; MURTO, M.; ZVAUYA, R.; MATTIASSON, B. Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves. *Renewable Energy*, v. 29, n. 11, p. 1811–23, 2004.
- RICHARDS, L.; DOELLE, H.W. Fermentation of potato mash, potato mash/maltrin mixtures, maltrin and wheat starch using *Zymomonas mobilis*. *MIRCEN Journal*, v. 5, p. 307-312, 1989.

RODRÍGUEZ, E.G.; PORTILLA-RIVERA, O.M.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Modelling of the acid hydrolysis of potato (*Solanum tuberosum*) for fermentative purposes. *Biomass and Bioenergy*, v. 42, p. 59-68, 2012.

RODRÍGUEZ, R.; JIMÉNEZ, A.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J.; GUILLÉN, R.; HEREDIA, A. Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients. *Trends in Food Science and Technology*, v.17, p. 3-15, 2006.

SAHA, B.C.; UEDA, S. Alcoholic fermentation of raw sweet potato by a nonconventional method using *Endomycopsis fibuligera* glucoamylase preparation. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 25, p. 1181-1186, 1983.

SANTOS, T.C.; GOMES, D.P.P.; BONOMO, R.C.F.; FRANCO, M. Optimisation of solid state fermentation of potato peel for the production of cellulolytic enzymes. *Food Chemistry*, v. 133, p1299–1304, 2012.

SINGH, P. P.; SALDAÑA, M.D. Subcritical water extraction of phenolic compounds from potato peel. *Food Research Internacional*, v. 44, p. 2452-2458, 2011.

SMITH, H. *The Molecular Biology of Plant Cells*. Berkeley: University of California Press, 1977.

TFOUNI, S.A.V.; MACHADO, R.M.D.; GARCIA, L.C.; AGUIRRE, J.M.; GASPARINO F.J. Batata chips e palha. Campinas: ITAL, 2003. 73 p. (Agronegócio, n. 3).

THOMASSEN, L.V.; LARSEN, D.M.; MIKKELSEN, J.D.; MEYER, A.S. Definition and characterization of enzymes for maximal biocatalytic solubilization of prebiotic polysaccharides from potato pulp. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 49, p. 289– 297, 2011.

USAD/NASS (National Potato Council). 2017 *Potato Statistical Yearbook*. Washington. Disponível em: < <http://www.nationalpotatocouncil.org/potato-facts>>. Acesso em 24 de abril de 2018.

WANG, P.; ZHANG, F.Y. Lactic acid fermentation of potato pulp by *Rhizopus oryzae* IFO 5740. *African Journal of Food Science*, v. 8, p. 196-199, 2014.

WIJNGAARD, H.H.; BALLAY, M.; BRUNTON, N. The optimisation of extraction of antioxidants from potato peel by pressurised liquids. *Food Chemistry*, v. 133, p. 1123-1130, 2012.

WU, T.; YAN, J.; LIU, R.; MARCONE, M.F.; AISA, H.A.; TSAO, R. Optimization of microwave-assisted extraction of phenolics from potato and its downstream waste using orthogonal array design. *Food Chemistry*, v. 133, p. 1292-1298, 2012.

ZHANG, Z.; LUO, X.; LIU, Y.; ZHOU, P.; MA, G.; LEI, Z.; LEI, L. A low cost and highly efficient adsorbent (activated carbon) prepared from waste potato residue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 49, p. 206-2011, 2015.

SOBRE AS ORGANIZADORAS

Marielle Feilstrecker

Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (2006), especialização em Qualidade e Produtividade (1998) e Gerenciamento Ambiental na indústria (2003) e graduação em Engenharia de Alimentos pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná (1995). Atuou como docente por 11 anos no SENAI-PR e na Faculdade de Tecnologia Senai CIC. Desde 2009 atua como docente no Mestrado Profissional Meio Ambiente Urbano e Industrial da UFPR, Senai e Universidade Stuttgart. Atua nas áreas de gestão ambiental, prevenção da poluição, minimização de resíduos e desenvolvimento sustentável.

E-mail de contato: mariellefr@hotmail.com

Mônica Beatriz Kolichski

Engenheira Química (1992), mestre em Tecnologia Química – PPGEAL (1995) e doutora em Engenharia - PIPE (2006) pela Universidade Federal do Paraná. Atuou como professora na Pontifícia Universidade Católica do Paraná, de 1997 a 2010. Atualmente é professora associada da Universidade Federal do Paraná, sendo docente do curso de Engenharia Química de do Mestrado profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial (PPGMAUI). Tem experiência na área de Engenharia das Reações Químicas, desenvolvendo estudos sobre síntese de terpenos, tecnologias para a prevenção e controle da poluição e, mais recentemente, modelagem de poluentes atmosféricos.

E-mail de contato: monica.beatriz@ufpr.br



SOBRE OS AUTORES

Adrielly Nasario Mildemberg

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Paraná (2011), especialização em Gestão da Qualidade e Produtividade pela Universidade Positivo (2014) e mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial pela Universidade Federal do Paraná em parceria com a Universidade de Stuttgart e SENAI-PR. Atualmente atua como Gerente de Operações na Mastercorp do Brasil desenvolvendo as seguintes atividades: Acompanhamento de processo produtivo e PPCP; Controle de qualidade: matéria-prima, produto intermediário e acabado; Desenvolvimento de novos produtos e novos fornecedores; Gestão de pessoas; Gestão de estoque: FIFO; Assistência técnica para clientes; Gestão de meio ambiente. Realizou cursos complementares em diversas áreas como: Valoração Energética de resíduos sólidos, Gestão de pessoas, Qualidade, Projeto de equipamentos, dentre outros. Buscando estar cada vez mais envolvida com a área de meio ambiente é integrante do Grupo de Profissionais do Meio Ambiente das Indústrias do Paraná.

Alvaro Luiz Mathias

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Mestre em Bioquímica pelo Departamento de Bioquímica da Universidade Federal do Paraná (UFPR) com ênfase em metabolismo e fisiologia de bactérias fixadoras de nitrogênio e Doutor em Engenharia Química pela Universidade do Porto (Portugal) com ênfase em valorização de resíduo industrial com produção de aditivo alimentar. Pós-doutoramento em Quimiometria para planejamento experimental e interpretação de Big Data pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e em Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Sólidos pela Universidade de Stuttgart (Alemanha). Professor Titular da Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química do Setor de Tecnologia, Brasil. Professor Permanente do Mestrado Internacional em Meio Ambiente Urbano e Industrial (PPGMAUI).



Amanda Dziubate Canova

Graduada em Engenharia Civil pela Universidade Positivo.

Arislete Dantas de Aquino

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará (1983), graduação em Tecnologia em Gestão Pública pelo Instituto Federal do Paraná (2011), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (1987) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (1998). Atualmente é professora Associado IV da Universidade Federal do Paraná. No período de Nov/2010 - Nov/2014, foi Vice-Diretora do Setor de Tecnologia da UFPR. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Catálise Heterogênea aplicada a processos químicos e tecnologia de alimentos, atuando principalmente nos seguintes temas: educação, processos químicos, tecnologia de tratamento de resíduos sólidos industriais, meio-ambiente, petróleo.

Daniela Neuffer

Engenheira Civil e pós-graduada em Engenharia Civil pela *Universität Stuttgart*, Alemanha. Doutora em Técnicas de Proteção Ambiental pela *Universität Stuttgart*. Atualmente é pesquisadora e consultora da *Universität Stuttgart* no *Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft* (Instituto de Engenharia Sanitária, Qualidade da Água e Resíduos Sólidos, ISWA) na *Universität Stuttgart* e na empresa TTI GmbH. Coordenadora da Dupla Diplomação e professora do Programa de Pós Graduação - Mestrado Internacional em Meio Ambiente Urbano e Industrial (PPGMAUI) da UFPR, *Universität Stuttgart* e SENAI-PR. Membro do comitê assessor AK-11.6 (Resíduos de óleo e graxas) da *Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall* (Associação Alemã para Gerenciamento de Água, Águas Residuárias e Resíduos, DWA). Atua principalmente nos seguintes temas: tecnologias para tratamento de efluentes municipais e industriais, técnicas e tecnologias para abastecimento de água, reúso de água, tratamento e aproveitamento de lodo e resíduos, co-fermentação anaeróbica, geração e aproveitamento de biogás.



David Chacón Alvarez

Mestre em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (2001) com graduação em Engenharia Química pelo Instituto Superior Julio Antonio Mella - Universidad de Oriente (Cuba, 1992). Atuou na área de Engenharia Química, Engenharia de Alimentos, Ciência e Tecnologia de Alimentos, e Biotecnologia. Atualmente, é pesquisador nas áreas de biotecnologia das fermentações, produção de nisina, biotransformação do D-limoneno, produção de cogumelos comestíveis e medicinais, produtos cárneos e derivados, laticínios, simulação de processos entre outros. Desde 2002, leciona no Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual do Centro-Oeste.

Elis de Oliveira Lopes

Formada em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual do Centro-Oeste (2016) e MBA em Gestão Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (2017). No momento cursa Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial pela Universidade Federal do Paraná. Atualmente é Engenheira Ambiental da fábrica de papel da multinacional WestRock em Três Barras, Santa Catarina.

Fernando Villaverde Cendon

Mestre em Engenharia de Alimentos (2015) com graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Paraná (2012). Atuou no desenvolvimento de produtos e na análise de projetos de marketing na Duas Rodas Industrial. Atualmente, é doutorando em Engenharia de Alimentos na Universidade Federal do Paraná na área de reaproveitamento das proteínas do soro de leite para a produção de hidrogéis.



Geraldo de Aguiar Coelho

Graduado em Engenharia Química, Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial pela UFPR/Universidade de Stuttgart/Senai e Doutorando em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Atua a mais de 20 anos nas áreas de desenvolvimento e melhorias de processos de fabricação de celulose e papel, pesquisas aplicadas e inovações tecnológicas. É responsável pelo laboratório de Serviços Tecnológicos e Inovação (STI) do Instituto Senai de Tecnologia em Celulose e Papel.

Gustavo Rafael Collere Possetti

Doutorado e o mestrado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, especialização em Fotônica em Engenharia e em Automação em Processos de Petróleo e Gás Natural, graduação em Engenharia Elétrica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Paraná. Professor do Programa de Mestrado Profissional em Governança e Sustentabilidade do Instituto Superior de Administração e Economia do Mercosul e gerente de pesquisa e inovação na Companhia de Saneamento do Paraná. Atua nas áreas de instrumentação, metrologia e métodos quantitativos.

Giovana Carolina Bosi Souza

Graduada em Engenharia Civil pela Universidade Positivo. Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Gestão Ambiental da Universidade Positivo.



Ithiara Dalponte

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Paraná (2012), especialização em Engenharia de Projetos pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná (2014), mestrado profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial - SENAI/UFPR/Universidade de Stuttgart (2015). Atuou como professora do ensino Técnico em Química e Meio Ambiente no SENAI, ministrando disciplinas como: Fundamentos a Processos Químicos, Introdução aos Processos Químicos, Princípios Científicos, Metrologia, Química Aplicada aos Processos Químicos. Doutoranda em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), desenvolvendo catalisadores poliméricos para aplicação no tratamento de efluentes da indústria alimentícia. Projeto baseado no processo fotocatalítico com dióxido de titânio imobilizado e aplicação de LED-UV com iluminação periodica.

Karen Juliana do Amaral

Possui mestrado em Engenharia Civil pela COPPE/UFRJ. Concluiu o doutorado em Engenharia Civil, Recursos Hídricos, COPPE/UFRJ, juntamente com o Instituto de Engenharia Sanitária, Gerenciamento da Qualidade de Água e de Resíduos da Universidade de Stuttgart, Alemanha. Atualmente é pesquisadora da Universidade de Stuttgart no Brasil, professora do curso de pós-graduação Meio Ambiente Urbano e Industrial (PPGMAUI) da Universidade Federal do Paraná, SENAI e Universidade de Stuttgart. Tem experiência na área de Engenharia Civil, com ênfase em Recursos Hídricos, atuando principalmente nos seguintes temas: tecnologias para tratamento de efluentes industriais, uso de água na indústria, reúso de água, legislação de recursos hídricos, modelagem computacional de corpos d'água.



João Gomes

Possui graduação em Engenharia Ambiental pela Fundação Universidade Federal do Tocantins (2004), pós-graduação em Educação Ambiental pela FACET (2007) e mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial pelo SENAI/UFPR/Universidade de Stuttgart (2011). Atualmente atua como Engenheiro Ambiental na Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR em Curitiba - PR. Tem experiência na área de Hidrologia, atuando principalmente nos seguintes temas: gestão de recursos hídricos, saneamento, educação ambiental, resíduos sólidos, auditoria ambiental, cultura indígena.

Lucas Geller da Rosa

Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Positivo. Mestrando no Programa de Pós-Graduação em Gestão Ambiental da Universidade Positivo.

Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho

Possui graduação em Bacharelado Em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (1996), mestrado em Química Analítica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (1998) e doutorado em Química pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (2000), Pós Doutorado em Tecnologia de alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (2014). Atualmente é professor da Universidade Positivo no Paraná, atuando nos Programas de Doutorado e Mestrado em Gestão Ambiental e Mestrado em Biotecnologia. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Análise Térmica, atuando principalmente nos seguintes temas: análise térmica aplicada a processos químicos e biotecnológicos. Atualmente é Editor da área de Resíduos da Revista Brasileira de Ciências Ambientais



Martina Carneiro

Graduado em Engenharia Civil pela Universidade Positivo. Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná.

Patricia Bilotta

Graduada pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), mestre e doutora em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (EESC-USP), especialista em Projetos Sustentáveis e de Mitigação das Mudanças Climáticas pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Professora Titular do Programa de Mestrado e Doutorado em Gestão Ambiental (PGAMB) da Universidade Positivo (UP) em Curitiba/PR. Membro titular do Fórum Paranaense e do Fórum Curitiba de Mudanças Climáticas. Temas de interesse: aproveitamento de subprodutos do tratamento de águas residuárias (energia do lodo e do biogás, água para reúso), economia de baixo carbono (eficiência energética e gestão de emissões de gases de efeito estufa), economia circular e Nature Based Solutions (NBS).

Regina Maria Matos Jorge

Professora Titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná. Possui doutorado (2000) e mestrado (1993) em Engenharia Química ambos pela Universidade de São Paulo e graduação em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (1988). É Professor Permanente dos Programas de Pós Graduação: Mestrado e Doutorado em Engenharia de Alimentos, Mestrado em Engenharia Química e do Programa Internacional de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos de Engenharia de Alimentos, Processos Químicos, Reatores e Cinética de reações, Modelagem Matemática, Fenômenos de Transporte, propriedades físicas e termodinâmicas de materiais alimentícios.



Regina Weinschutz

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Paraná (1986), mestrado em Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal do Paraná (1992) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (1999). Tornou-se professora titular da Universidade Federal do Paraná em 2017. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Petróleo e Petroquímica, atuando principalmente na área de emulsões de petróleo e na área de recuperação de áreas contaminadas com petróleo e derivados. Atua também na área de celulose, principalmente na obtenção de fibras a partir de resíduos agrícolas. É docente do Mestrado profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial - PPGMAUI, que é uma parceria UFPR/Universidade de Stuttgart/SENAI.

Ronald Wbeimar Pacheco Ortiz

Mestre (2015) e doutor (2018) em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal do Paraná (2015) com graduação em Engenharia de Alimentos pela Universidad de Antioquia (Colômbia, 2009). Atuou na Indústria de Alimentos no setor de cereais. Atualmente, trabalha nas áreas de engenharia de processos e modelagem, otimização de processos alimentícios, catálise homogênea e cinética química.

Sandra Mara Pereira de Queiroz

Possui graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Federal do Paraná (1975) e Mestrado em Ciências Biológicas (Entomologia) pela Universidade Federal do Paraná (1986). Foi Coordenadora Estadual do Programa Nacional de Meio Ambiente (PNMA II) junto à Secretaria Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Paraná. Foi Coordenadora Estadual do Programa de Avaliação de Impactos Ambientais de Barragens. Tem experiência na área de Zoologia, com ênfase em Conservação das Espécies Animais, atuando principalmente em: avaliação de impactos ambientais, gestão do meio ambiente, perícia judicial ambiental, auditoria ambiental, supervisão ambiental de obras de infra-estrutura e ecologia. É docente do Mestrado Profissional Meio Ambiente Urbano e Industrial. Atualmente é sócia diretora da Consultoria Ambiental: LQ Geoambiental, prestadora de serviço na área de gestão ambiental.



Sérgio Wippel

Possui graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (1988), especialista em Saneamento e Vigilância Sanitária pela FIOCRUZ (1990) e mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial pela UFPR/Universidade de Stuttgart/SENAI-PR (2013). Exerceu funções de Engenheiro Sanitarista na PM de Paranaguá em 1988; Chefe de Divisão de Saneamento e Vigilância Sanitária e Epidemiológica da Secretaria de Estado de Saúde do Estado do Paraná entre 1989 e 1990. Engenheiro na Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR - PR onde desempenhou diversas funções até atingir o nível de Assessor da Diretoria de Investimentos. Entre outubro de 2016 a agosto de 2018 foi cedido ao Ministério das Cidades em Brasília para assumir o Cargo de Diretor de Financiamentos em Projetos de Saneamento e, atualmente, atua como Gerente Geral de Planejamento e Desenvolvimento Operacional na Diretoria de Operações da SANEPAR.

Telma Soares

Possui graduação em Ciências Biológicas pela Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Jandaia do Sul (2002). Especialista em Gestão de Recursos Naturais, pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná - PUC-PR. Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial pela Universidade Federal do Paraná - UFPR e Universidade de Stuttgart - SENAI - PR.



