



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO E
MEIO AMBIENTE
DOUTORADO EM ASSOCIAÇÃO PLENA EM DESENVOLVIMENTO E MEIO
AMBIENTE



ROSEANNE SANTOS DE CARVALHO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE LARANJA
PARA UTILIZAÇÃO NO PÓS-TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA

SÃO CRISTÓVÃO/ SE

2018

ROSEANNE SANTOS DE CARVALHO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÃO DE BAGAÇO DE LARANJA
PARA UTILIZAÇÃO NO PÓS-TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA**

Tese apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Federal de Sergipe.

Orientador: Prof. Dr. Gregorio Guirado Faccioli

Co orientadora: Profa. Dra. Maria de Lara Palmeira de Macedo Arguelho

SÃO CRISTÓVÃO/ SE

Fevereiro/2018

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

C331p Carvalho, Roseanne Santos de.
Produção e caracterização de biocarvão de bagaço de laranja para utilização no pós-tratamento de água residuária / Roseanne Santos de Carvalho; orientador Gregorio Guirado Faccioli . – São Cristóvão, 2018.
149 f. : il.

Tese (Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal de Sergipe, 2018.

1. Águas residuais . 2. Proteção ambiental. 3. Resíduos. I. Faccioli, Gregorio Guirado, orient. II. Título.

CDU 628.168

ROSEANNE SANTOS DE CARVALHO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÃO DE BAGAÇO DE LARANJA PARA UTILIZAÇÃO NO PÓS-TRATAMENTO DE ÁGUA RESIDUÁRIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, como requisito final para obtenção do título em Doutora em Desenvolvimento e Meio Ambiente pela Universidade Federal de Sergipe.

Aprovado em 27 de fevereiro de 2018

BANCA EXAMINADORA



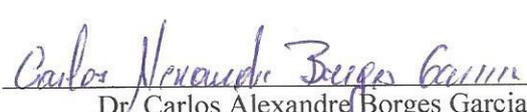
Dr. Gregorio Guirado Faccioli
Universidade Federal de Sergipe
Orientador



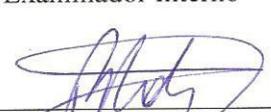
Dr. Antônio Wilson Macedo de Carvalho Costa
Instituto Federal de Sergipe
Examinador Externo



Dra. Márcia Valéria Gaspar de Araújo
Faculdade Pio Décimo
Examinador Externo



Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia
Universidade Federal de Sergipe
Examinador Interno



Dr. Roberto Rodrigues de Souza
Universidade Federal de Sergipe
Examinador Interno

São Cristóvão (SE),
Fevereiro/2018

Este exemplar corresponde à versão da Tese de Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente concluído no Programa em Desenvolvimento e Meio Ambiente (PRODEMA) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).



Gregorio Guirado Faccioli
Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente - PRODEMA
Universidade Federal de Sergipe.



Maria de Lara Palmeira de Macedo Arguelho
Departamento de Química
Universidade Federal de Sergipe

É concedido ao Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente (PRODEMA) da Universidade Federal de Sergipe (UFS) responsável pelo Curso de Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente permissão para disponibilizar, reproduzir cópia desta Tese e emprestar ou vender tais cópias.



Roseanne Santos de Carvalho

Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente - PRODEMA
Universidade Federal de Sergipe



Gregório Guirado Faccioli

Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente - PRODEMA
Universidade Federal de Sergipe



Maria de Lara Palmeira de Macedo Arguelho

Departamento de Química
Universidade Federal de Sergipe

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo Rômulo, meus filhos Eduardo e Vanessa,
Aos meus pais, à minha eterna tia Ildete (*in memoriam*)
e demais familiares.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para o sucesso do meu trabalho.

Ao meu esposo Rômulo, pela ajuda e incentivo nas horas difíceis desta jornada. Sem ele, eu poderia ter desistido no caminho!

Aos meus filhos Eduardo e Vanessa, no futuro sei que entenderão que foi válido essa minha “ausência” nas atividades escolares e inúmeros lazeres.

Aos meus pais, Cosme Tavares e Ivanilde Carvalho pelos incentivos e inclusive minha mãe pela ajuda fundamental em todos os momentos com meus filhos.

À minha tia Ildete que tenho certeza de que, aonde ela esteja, está muito orgulhosa da sua “preta”.

Ao meu orientador Gregorio, por toda sua inteligência e objetividade na realização deste trabalho bem como o ser humano que é. Por ter suportado por diversas vezes minhas “chatices” e inquietações. Além de que, também sem ele, eu poderia ter desistido no caminho!

À minha co orientadora Maria de Lara por sempre estar disposta a ensinar e esclarecer minhas dúvidas na química e sobretudo por acreditar em mim desde o dia que nos conhecemos.

À professora Maria Aparecida pela disponibilidade da casa de vegetação e auxílio no experimento da cultura do rabanete.

Ao professor Euler Araújo, da Eng^a. de Materiais, que sempre atencioso viabilizou às análises B.E.T.

Ao professor Vitor Hugo Sarmiento, do Campus Itabaiana, pela atenção e esclarecimentos sobre as análises do DRX.

Ao professor de estatística Carlos Raphael, no imenso auxílio às construções das derivadas.

Ao professor Hebert Conceição, pelas análises M.E.V. realizadas no Laboratório de Microanálises, do Condomínio de Laboratórios Multiusuários da Geociências.

Ao professor Carlos Garcia, por suas considerações tão pertinentes no desenvolvimento do meu trabalho. Não esqueço que foi dele meu primeiro rascunho de um filtro.

Aos demais professores da banca por terem realizado substanciais contribuições à minha tese.

Aos professores do PRODEMA que me acrescentaram conhecimento e sabedoria, através de suas experiências.

Aos colegas/amigos “Andréas”, Roberto Wagner e Eduardo Pina “abençoado” pelas palavras otimistas nas fases da progressão direta e ao longo de todas as disciplinas.

Ao IFS por ter concedido dois anos de afastamento para dedicação aos estudos.

À Silvaneide pela contribuição com os dados meteorológicos na casa de vegetação.

Aos bolsistas Amanda, Franciele, Fabiano, Erik, Beatriz e Matheus pela dedicação em cada etapa do trabalho, inclusive meus bolsistas do IFS pela persistência mesmo nos momentos não sendo mais contemplados por bolsa.

À Alex “Juninho”, pela enorme paciência aos inúmeros desabafos acadêmicos.

À Márcio pelos seus serviços prestados de carpintaria e materiais para os filtros.

Aos laboratoristas Idamar e Kairon pelos conhecimentos e cordialidade sobre a utilização dos equipamentos fundamentais à pesquisa.

A Ilmar pelos seus conhecimentos sobre o reator artesanal.

Acima de tudo a Deus.

“Tenha a certeza de um não somente após esgotar todos os caminhos possíveis”

FACCIOLI (2012)

RESUMO

Devido ao crescente problema de escassez de água, bem como pela necessidade da preservação do meio ambiente, estudos têm sido conduzidos visando o reaproveitamento de resíduos da agroindústria para que possam ser produzidos biocarvões para a promoção do reuso de águas residuárias na irrigação de culturas, bem como utilizados na remoção de micropoluentes emergentes em águas residuárias. A bioadsorção desperta elevado interesse em relação à pesquisa de novos materiais que possam ser utilizados como adsorventes, por apresentar uma proposta promissora, eficiente, economicamente viável e ecologicamente sustentável quando comparado aos demais métodos de descontaminação. Neste contexto, o estudo do presente trabalho se baseou na produção de um biocarvão a partir do bagaço da laranja a 550°C para compor um tratamento terciário na retenção da tetraciclina bem como a utilização do efluente na irrigação da cultura do rabanete. Foram caracterizadas amostras do bagaço de laranja *in natura*, o biocarvão e o carvão comercial ativado. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria, medidas de área superficial e porosidade, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. A irrigação com o efluente filtrado com o biocarvão e carvão comercial ativado não influenciaram representativamente nas variáveis agronômicas da cultura, nas análises físico-químicas da água e efluentes foram atendidos pela referida Resolução e/ou trabalhos sobre a temática. Observou o risco de salinização e sodificação do solo pela prática. O modelo de *Langmuir* foi o que melhor se adaptou ao biocarvão, configurando adsorção de natureza física, benéfica para a processo de dessorção. O modelo cinético que mais se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem e o tempo de equilíbrio estimado para o biocarvão foi de oito minutos. O método espectrofotométrico apresentou-se seguro, econômico e viável em todas as análises utilizadas. O biocarvão teve capacidade de adsorção da tetraciclina de 100% em águas residuárias domésticas e a eficiência da filtração com biocarvão foi em média 25% maior do que com o carvão comercial. Diante do exposto conclui-se a possibilidade de conversão de um resíduo da agroindústria de baixo valor e sem destinação apropriada, a um produto de valor agregado, o biocarvão do bagaço da laranja, a ser utilizado como tratamento terciário para o reuso de efluentes na irrigação de culturas e como adsorvente para remoção da tetraciclina em águas residuárias domésticas.

PALAVRAS-CHAVE: biocarvão, efluentes, micropoluentes emergentes, tetraciclina

ABSTRACT

Due to the growing problem of water scarcity, as well as the need to preserve the environment, studies have been conducted aiming at the reuse of agroindustrial waste so that biofuels can be produced to promote the reuse of wastewater in crop irrigation as well as used in the removal of emerging micropollutants in wastewater. The bioadsorption arouses great interest in the research of new materials that can be used as adsorbents, because it presents a promising, efficient, economically viable and ecologically sustainable proposal when compared to other decontamination methods. In this context, the present study was based on the production of a biochar from the orange bagasse at 550°C to compose a tertiary treatment in the tetracycline retention as well as the use of the effluent in the irrigation of the radish culture. Samples of in natura orange pomace, biochar and activated commercial charcoal were characterized. The samples were characterized by thermogravimetry, surface area and porosity measurements, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Irrigation with the filtered effluent with activated charcoal and biocarbon did not influence representatively the agronomic variables of the culture, the physical- chemical properties of water and effluents were met by the aforementioned resolution and / or work on the subject. He observed the risk of salinization and sodification of the soil by the practice. The Langmuir model was the one that best adapted to the biochar, configuring adsorption of physical nature, beneficial to the desorption process. The kinetic model that fitted the most was the pseudo-second order and the estimated equilibrium time for the biochar was eight minutes. The spectrophotometric method was safe, economical and feasible in all the analyzes used. The biocarbon had a capacity of 100% tetracycline adsorption in domestic wastewater and the efficiency of the filtration with biochar was on average 25% higher than with the commercial coal. In view of the above, the possibility of converting a waste from the low-value agro-industry and without appropriate destination to a value-added product, orange marc bagasse, to be used as a tertiary treatment for reuse of effluent in irrigation and as adsorbent for the removal of tetracycline in domestic wastewater.

KEY WORDS: biochar, effluents, emerging micropollutants, tetracycline

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	01
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	04
2.1 Sustentabilidade.....	04
2.1.1 Meio Ambiente.....	04
2.1.2 Água.....	05
2.1.3 Ecotoxicidade.....	07
2.2 Micropoluentes emergentes.....	09
2.2.1 Contextualização.....	09
2.2.2 Legislação.....	12
2.2.3 Fármacos.....	14
2.3 Processos de identificação de fármacos em água residuária.....	18
2.3.1 Cromatografia.....	18
2.3.2 Espectrofotometria UV - visível.....	19
2.4 Reuso da água.....	21
2.4.1 Contextualização.....	21
2.4.2 Reuso de água na agricultura.....	23
2.4.3 Vantagens e desvantagens do reuso de água na agricultura.....	24
2.4.4 Legislação aplicada ao reuso de água.....	25
2.4.5 Aceitabilidade e conscientização sobre o reuso de água.....	28
2.5 Remoção/degradação de contaminantes.....	29
2.5.1 Adsorção.....	31
2.6 Carvão ativado.....	35
2.6.1 Contextualização.....	35
2.6.2 Obtenção do carvão ativado.....	37
2.6.3 Caracterização do carvão ativado.....	39
2.6.4 Biocarvão ou biochar.....	42
3. METODOLOGIA.....	44
3.1 Método e classificação da pesquisa.....	44
3.2 Produção do bioadsorvente.....	46
3.3 Caracterização do material adsorvente.....	52

3.4 Ensaio	56
3.4.1 Análise agronômica e química da água, do efluente e do solo (resposta biológica).....	58
3.4.2 Interações com o fármaco	65
3.5 Aplicação em efluentes domésticos	68
4. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	71
4.1 Pré-testes com biocarvão	71
4.2 Resposta biológica dos carvões	72
4.2.1 Análises agronômicas	72
4.2.2 Análises da água e de efluentes	74
4.2.3 Análises de solos	78
4.2.4 Análises climáticas	82
4.3 Eficiência dos filtros	85
4.4 Características físico-químicas dos materiais	85
4.4.1 Análises B.E.T.....	85
4.4.2 Análises M.E.V.....	89
4.4.3 Análises termogravimétricas	92
4.4.4 Análises de DRX	96
4.5 Ensaio de adsorção	97
4.5.1 Determinação e quantificação da tetraciclina	97
4.5.2. Processo de adsorção	100
4.5.3. Isotermas de adsorção	101
4.5.4 Cinética de adsorção	103
4.6 Aplicação em efluentes domésticos	106
5. CONCLUSÃO	108
6. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	110
REFERÊNCIAS	111
ANEXO	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Bagaço da laranja *in natura* e após estufa

Figura 02 – Reator artesanal TLUD (*Top-Lid Updraft Gasifier*)

Figura 03 – Material para carbonização no interior do tambor menor

Figura 04 – Carvão do bagaço da laranja

Figura 05 – Bagaço cortado *in natura* e bagaço após estufa

Figura 06 – Biocarvões com taxa de aquecimento de $25^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Figura 07 – Mufla Jung

Figura 08 – Rendimento dos biocarvões às quatro temperaturas

Figura 09 – Balança de precisão

Figura 10 – Cadinhos de porcelana com material moído

Figura 11 – Equipamento B.E.T.

Figura 12 – Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Figura 13 – Amostras do DRX

Figura 14 – Equipamento DRX

Figura 15 – Esquema da estrutura para a execução da filtragem da água residuária doméstica e respectiva coleta dos efluentes

Figura 16 – Vista superior dos vasos da cultura do rabanete

Figura 17 – Vasos semeados. Detalhes: sem e com adubação

Figura 18 – Vista frontal das lagoas da ETE Rosa Elze

Figura 19 – Coleta semanal do efluente

Figura 20 – Estação meteorológica automática

Figura 21 – Desenvolvimento da cultura

Figura 22 – Fluxograma da resposta biológica

Figura 23 – Estrutura molecular da tetraciclina

- Figura 24 – Fluxograma de todo o processo metodológico do estudo
- Figura 25 – Análise de coloração dos materiais
- Figura 26 – Colheita da cultura irrigada com água da UFS
- Figura 27 – Colheita da cultura irrigada com efluente após filtragem com carvão comercial ativado
- Figura 28 – Colheita da cultura irrigada com efluente após filtragem com biocarvão
- Figura 29 – Colheita da cultura irrigada com efluente tratado direto da ETE
- Figura 30 – Bulbo do rabanete identificado
- Figura 31 – Amostras para análises de pH e condutividade elétrica (esq. p direita – AP, EFL, BIO e COM)
- Figura 32 – Amostras para análises físico-químicas (recipientes plásticos) e análises microbiológicas (recipientes de vidro)
- Figura 33 – Médias diárias de temperaturas no interior da casa de vegetação
- Figura 34 – Médias diárias de umidade relativa no interior da casa de vegetação
- Figura 35 – Médias diárias de radiação solar no interior da casa de vegetação
- Figura 36 – Tipos de isotermas BET
- Figura 37 – Isoterma do bagaço da laranja in natura (volume x pressão relativa)
- Figura 38 – Isoterma do biocarvão (volume x pressão relativa)
- Figura 39 – Isoterma do carvão comercial ativado (volume x pressão relativa)
- Figura 40 – Fotografias 56X SE – bagaço de laranja in natura, biocarvão e carvão comercial ativado respectivamente
- Figuras 41 – Fotografias 420X SE – Biocarvão e carvão comercial ativado respectivamente
- Figuras 42 – Fotografias 720X SE – Biocarvão e carvão comercial ativado respectivamente
- Figuras 43 – Fotografias 1460X SE – Biocarvão e carvão comercial ativado respectivamente
- Figura 44 – Termogravimetria do Bagaço da laranja in natura e a derivada primeira
- Figura 45 – Termogravimetria do biocarvão do bagaço da laranja e a derivada primeira
- Figura 46 – Termogravimetria do carvão comercial ativado e a derivada primeira.

Figura 47 – Gráfico da Difração Raios X (Intensidade x ângulo - 2θ)

Figura 48 – Espectro de absorção da tetraciclina

Figura 49 – Curva analítica para a tetraciclina

Figura 50 – Decaimento da concentração de remoção de tetraciclina devido adsorção

Figura 51 – Ajuste para isoterma de adsorção de *Langmuir*

Figura 52 – Ajuste para a isoterma de adsorção de *Freundlich*

Figura 53 – Ajuste para o modelo matemático de pseudo-segunda ordem

Figura 54 – Espectros dos experimentos

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Condutividade elétrica e pH após filtragem dos biocarvões

Tabela 4.2 – Análise da variância para massa do bulbo e diâmetros longitudinal e transversal do rabanete

Tabela 4.3 – Caracterização físico-química das amostras de água potável, efluente e efluente após filtrações com carvões

Tabela 4.4 – Caracterização microbiológica das amostras de água potável, efluente e efluente após filtrações com carvões

Tabela 4.5 – Caracterização físico-química do solo inicial e solo após irrigação por distintos tratamentos

Tabela 4.6 – Caracterização físico-química do solo inicial e solo após irrigação por distintos tratamentos

Tabela 4.7 – Classificação dos poros segundo o diâmetro (Å)

Tabela 4.8 – Área superficial, volume e tamanho dos poros para bagaço da laranja *in natura*, biocarvão e carvão comercial ativado

Tabela 4.9 – Faixas de temperaturas no qual o composto é liberado

Tabela 4.10 – Ensaio de robustez

Tabela 4.11 – Porcentagem de remoção de tetraciclina e função da massa de biocarvão

Tabela 4.12 – Valores dos parâmetros para as equações da isoterma de *Langmuir* e *Freundlich*

Tabela 4.13 – Valores dos parâmetros cinéticos do processo de adsorção

Tabela 4.14 – Efeito do pH e da temperatura na adsorção de tetraciclina

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AP	Água potável
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BIO	Biocarvão do bagaço da laranja
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado em pó
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COM	Carvão comercial ativado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de troca catiônica
CV	Coefficiente de variação
DE	Desreguladores Endócrinos
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria
EA	Educação Ambiental
EDC	<i>Endocrine Disrupting Chemicals</i>
EFL	Efluente tratado das lagoas de estabilização
EM	Espectroscopia de massa
EPA	Agência de Proteção Ambiental
ETE	Estação tratamento de esgoto
ET0	Evapotranspiração de referência
FENAFAR	Federação Nacional dos Farmacêuticos

IBI	<i>International Biochar Initiative</i>
INCTAA	Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
K _c	Coefficiente de cultivo da cultura
LC-MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Matéria orgânica
NF	Nanofiltração
OCDE	<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i>
OR	Osmose reversa
POA	Processos oxidativos avançados
PST	Porcentagem de sódio trocável
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
SB	Soma de bases
TC	Tetraciclina
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
TLUD	<i>Top-Lid Updraft Gasifier</i>
TPI	Terra Preta de Índio
UE	União Européia
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
V	Índice de saturação por bases

1 INTRODUÇÃO

A crise hídrica é um problema real que atinge milhões de seres humanos e que tem posicionado a água como centro de discussões e conflitos em todo o planeta. A água tornou-se um recurso cada vez mais escasso, seja pelos processos de desenvolvimento desenfreado da urbanização, com aumento da demanda, seja pela redução da oferta de água de boa qualidade, condicionada pela poluição dos mananciais e decorrente do aumento de produção de resíduos domésticos e industriais. Diante do contexto, a reutilização de águas residuárias torna-se um componente necessário para a gestão dos recursos hídricos, por dar suporte ao abastecimento de água bem como responsável por proporcionar uma destinação apropriada aos efluentes, no qual pode ser destacado o reuso na agricultura.

Diversos países já adotam a prática da tecnologia do reuso e possuem regulamentações específicas na temática, fundamentadas em riscos potenciais devido à presença de microrganismos patogênicos nas águas residuárias, no solo ou nas culturas irrigadas. O avanço tecnológico ocorrido a partir da 2ª Grande Guerra Mundial introduziu no mercado uma ampla variedade de substâncias ou compostos químicos utilizados cotidianamente, exemplos como o desenvolvimento de medicamentos, produtos de higiene pessoais e defensivos agrícolas que objetivam, até os dias atuais, proporcionar maior qualidade de vida ao ser humano. Porém, conforme o Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB, 2009), a presença desses contaminantes emergentes no meio ambiente, tem causado prejuízos cumulativos à fauna, à flora e ao próprio homem, o que constitui um elevado fator de risco.

Segundo Sanderson *et al.* (2004), dentre os micropoluentes emergentes, os fármacos têm lugar de destaque em função da variedade de substâncias e de sua disseminação ambiental via esgoto *in natura*. Das classes dos fármacos, os antibióticos se sobressaem principalmente pelo consumo mundial apresentar-se em crescimento vertiginoso, conforme a Fundação Fio Cruz (2015), a revista científica *The Lancet* expõe que, entre os anos de 2000 e 2010, o consumo de antibióticos aumentou em 76% em países dos *Brics* (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul). É importante salientar que o problema se agrava ao observar um perigo que ameaça a humanidade, mas desconhecido pela população, que é o surgimento das denominadas “superbactérias”.

Conforme Aquino *et al.* (2013), os tratamentos convencionais por não terem sido, sobretudo, projetados com o objetivo de remoção desses compostos, requerem uma etapa complementar para atingir esta finalidade. Bottoni & Caroli (2018) complementam que esses micropoluentes emergentes podem ser eliminados ou convertidos no meio ambiente por diferentes formas de tratamento complementares. Estudos recentes apontam os processos oxidativos avançados (MICHAEL-KORDATOU *et al.*, 2018), filtração em carvão ativado (BENSTOEM *et al.*, 2017), processos com membranas de nanofiltração, osmose reversa (LIMA *et al.*, 2014; SHANMUGANATHAN *et al.*, 2017) e processos com cloração como alternativas promissoras e mais eficazes (NOUTSOPOULOS *et al.*, 2014).

O processo físico-químico da adsorção pode ser empregado na remoção de poluentes com grande eficácia, a exemplo do uso de carvão ativado no tratamento de águas residuais, sendo muitas vezes considerado superior às demais técnicas, inclusive por poder operar com baixo custo e poder ser integrado com outros sistemas (LIMA *et al.*, 2018). Os processos adsorptivos proporcionam uma proposta promissora, eficiente, economicamente viável, ecologicamente sustentável, e vêm despertando grandes interesses em relação à pesquisa de novos materiais que possam ser utilizados como adsorventes, principalmente em relação à bioadsorção. Dentre os bioadsorventes mais estudados e utilizados destacam-se: mesocarpo do coco verde, bagaço de cana-de-açúcar, palha/casca de café e casca de banana.

Dados atuais do Ministério da Agricultura indicam que anualmente o Brasil é o responsável por 18 milhões de toneladas ou cerca de 30% da safra mundial da laranja. Conforme Fiorentin *et al.* (2010), o resíduo da laranja pode causar muitos problemas econômicos e ambientais devido principalmente à sua elevada fermentação. Usualmente, parte do bagaço tem sido empregado como aditivo na alimentação de ruminantes na forma de ensilagem. Contudo, a indústria tem grande interesse em desenvolver novas aplicações para o bagaço da laranja, destacando-se a utilização deste material como adsorvente no tratamento de efluentes.

No Brasil, os estudos de monitoramento de micropoluentes emergentes em esgotos, águas superficiais e de abastecimento são incipientes. Atualmente, a revisão da literatura já mostra que há alguns trabalhos nacionais abordando a presença de tais contaminantes em matrizes ambientais, contudo, no tocante ao reuso agrícola e os seus efeitos físicos e químicos ainda persiste a carência em estudos, bem como sobre a remoção de micropoluentes emergentes em sistemas de baixo-custo de tratamentos de esgotos, como lagoas de estabilização.

Cabe, portanto, ressaltar que esta pesquisa contribuirá à obediência ao Princípio da Precaução, que tem seu fundamento na Política Nacional de Meio Ambiente (Lei Nº. 6.938, de 31/08/1981) que implica em uma ação antecipatória à ocorrência do dano ambiental, de forma que na ausência da certeza científica formal, a existência de um risco de um dano sério ou irreversível requer a implementação de medidas que possam prever este dano.

Desta maneira, o objetivo deste projeto consiste em produzir e caracterizar um biocarvão para utilização no sistema terciário de tratamento de água residuária. Como objetivos específicos o projeto visou construir um sistema filtrante em escala de bancada, avaliar a reutilização dos efluentes filtrados na irrigação do rabanete e investigar a capacidade de remoção do fármaco tetraciclina por um sistema terciário de baixo custo combinado com um sistema secundário de baixo custo.

A escolha desta pesquisa deve-se aos resultados promissores obtidos em estudos de Mendonça *et al.* (2005), Carvalho *et al.* (2013) e Faccioli *et al.* (2017), relativos ao sistema de tratamento e aplicação para o reuso agrícola. É fundamental salientar sobre a abordagem objeto deste trabalho, na qual trará uma oportunidade de evolução das ações relacionadas ao meio ambiente, focando uma visão interdisciplinar, com bases na ética ambiental e na transformação do próprio ser humano. É também importante mencionar que no estado de Sergipe não se conhece a concentração de micropoluentes emergentes em esgotos brutos ou tratados e consequentemente, inexistem estudos sobre a remoção destes compostos em Estações de Tratamento de Esgotos (ETE)´s de baixo custo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Sustentabilidade

2.1.1 Meio ambiente

Desde a revolução industrial, o mundo experimenta não só um grande desenvolvimento nos processos de produção agrícola e industrial. Contudo, apesar dos notórios benefícios na qualidade de vida, este fenômeno segue acompanhado do acréscimo da degradação do meio ambiente, em parte devido ao surgimento de novos hábitos de consumo, aos quais têm acarretado na escassez de diversos recursos. Segundo Cahill (2003), o impacto ambiental do consumismo do “homem moderno” tornou-se evidente a partir dos últimos 30 anos do século XX. Abreu (2007) incrementa que, o crescimento do consumo de energia, de água e de alimentos não permite que a taxa de renovação destes recursos seja superior ao seu consumo, podendo tornar-se recursos não renováveis.

A humanidade, portanto, tem exercido historicamente sobre o meio ambiente, um forte domínio, apresentando a capacidade de intervenção do homem sobre a natureza sem a preocupação real com as consequências. A preocupação com os efeitos adversos ao meio ambiente materializou-se após o lançamento do livro “*Silent Spring*” (CARSON, 1962), publicado nos EUA, durante a década de 60 do século XX, um feito para a revolução denominada ambientalista e o “*startar*” da consciência ecológica no mundo.

Conforme Sachs (1986) os limites do crescimento defendidos pelo Clube de Roma e a Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente Humano, em Estocolmo no ano de 1972 deu força para o surgimento da utopia do conceito denominado desenvolvimento sustentável. Segundo a clássica definição de desenvolvimento sustentável: “[...] aquele que atende às necessidades do presente, sem comprometer a possibilidade das gerações futuras atenderem as suas próprias necessidades”. (Relatório de *Brundtland*, 1988, p. 430), conceito este que se originou do eco desenvolvimento e que foi disseminado a todo o mundo, presente inclusive em discursos e documentos oficiais relativos a questões ambientais e que envolvem a qualidade de vida em geral.

Sachs (1986) ainda acrescenta que, não é possível resolver as questões do desenvolvimento e da qualidade de vida de forma local ou regional, o problema é mundial no qual deve inclusive ser decorrente de modelos econômicos seguidos pelos setores que detêm os meios de produção. O autor ainda cita que o desenvolvimento é compreendido pela busca de alternativas para a utilização de recursos específicos em cada eco região com o objetivo de satisfazer as necessidades de subsistência da população (SACHS, 1986).

Conforme Kiperstok (2002) confrontar-se com o desafio da minimização do impacto ambiental do processo produtivo não depende somente de uma correção dos problemas já existentes, mas sim, que sejam tomadas providências no sentido de evitar ou reduzir a ocorrência dos mesmos. Portanto torna-se então o divisor de águas na mudança do paradigma do desenvolvimento econômico/industrial para a visão da sustentabilidade ambiental, no qual visa principalmente não impor barreiras ao crescimento, e sim a melhoria do desempenho ambiental. Segundo o autor o paradigma da sustentabilidade, que engloba as esferas ambiental, social, econômica, cultural e política, visa a adequação dos padrões da vida humana (KIPERSTOK, 2002).

2.1.2 Água

Cunha (2008) primeiramente traz que um dos problemas da escassez é a má distribuição hídrica, no qual algumas regiões são privilegiadas com o elevado quantitativo de volume de água, como no caso do Brasil a região do Amazonas, já outras localidades, como alguns países da África, apresentam graves problemas decorrentes da falta de água. Contudo vale ressaltar o levantamento realizado pela Agência Nacional de Águas (ANA, 2011), no qual as regiões Norte e Nordeste do Brasil são as que têm, relativamente, os maiores problemas nos sistemas produtores de água. No Nordeste, inclusive o percentual do potencial hídrico do país é de 18% e a região também concentra os maiores problemas com disponibilidade de mananciais, por conta da escassez de chuvas. Segundo Rebouças *et al.* (2006) a escassez da água acarretará em problemas nas esferas política, econômica, sanitária, podendo até originar conflitos análogos aos causados pelo domínio do petróleo.

Ainda conforme Cunha (2008) a disponibilidade de água decresce cada vez mais, elevando a necessidade de se rever o sistema de consumo bem como o estabelecimento de

políticas que alavanquem o uso sustentável. Contudo, as fontes alternativas de abastecimento de água devem contemplar a necessidade de garantia da água em quantidade e qualidade necessárias a cada fim, garantindo inclusive a saúde pública dos usuários. A autora sinaliza a importância da conservação e do reúso para a promoção da sustentabilidade dos recursos hídricos.

Cunha (2008) sinaliza a importância também ao uso irracional da água, como a falta de conscientização, levando ao desperdício e a poluição dos mananciais, acarretando no aumento da gravidade do problema da escassez. Gómez *et al.* (2017) corroboram citando inclusive que além da expansão da população, a atividade econômica traz consigo mais esgotos, principalmente resíduos industriais. Hespanhol (2015) complementa que uma primeira solução para a problemática da escassez de água é a quebra do paradigma que se estabeleceu no Brasil de abundância desse bem natural. Faz-se necessário que o ser humano compreenda que a água é um recurso limitado, que depende de processos naturais para sua autodepuração, no qual a velocidade dos seres humanos de gerar poluição é superior quando comparados aos processos. Martins (2015) ressalta que a realidade é que a maioria dos moldes econômicos no Brasil não valoriza favoravelmente os serviços essenciais que os ecossistemas de água doce proporcionam, e com frequência dirigem a um uso insustentável dos recursos hídricos e à deterioração do ecossistema.

Segundo Gasparotto (2011) a água ocupa destaque entre os recursos naturais, por possuir papel fundamental no meio ambiente, na vida humana e por nada a substituir, nesse sentido a água é a forma de energia efetiva à vida e à manutenção dos ecossistemas. Portanto, equacionar a distribuição de água necessária para o atendimento da demanda humana e simultaneamente manter e preservar as funções dos ecossistemas e dos seres vivos integrados é um desafio que depende de práticas sustentáveis de gestão dos recursos hídricos (GASPAROTTO, 2011).

De acordo com os dados da *Organization for Economic Cooperation and Development* (OCDE, 2012), para 2050, mais de 40% da população mundial irá viver em bacias hidrográficas com escassez de água, principalmente no Norte de África, na África Subsaariana, no Sul da Ásia e na Ásia Central. Atualmente cerca de um quinto da população mundial vive em zonas com escassez física de água, e um quarto da população mundial vive em locais com escassez econômica de água, no qual os países não têm as infraestruturas necessárias para conseguirem captar a água (ONU, 2014).

Uma pesquisa recente do Fórum Econômico Mundial (WEF, 2015) sobre riscos globais diagnosticou a segurança hídrica como um dos grandes desafios mundiais da atualidade. Na pesquisa intitulada como “*WEF Global Risks Report*”, especialistas de diversas áreas avaliaram os riscos globais com maior probabilidade de ocorrer ao longo dos próximos 10 anos bem como os que teriam maior impacto, e a temática da água surgiu entre os cinco mais importantes nas duas perspectivas. Na assembleia geral da ONU (2015) foram deliberados os planos da agenda para 2030, na qual fazem parte 17 objetivos de desenvolvimento sustentável e 169 metas a atingir nos próximos 15 anos.

Dos 17 objetivos principais, em sexto lugar consiste no objetivo de assegurar acesso e uma gestão sustentável da água e saneamento para toda a população do planeta, o que demonstra a grande importância e preocupação dada à preservação e ao uso sustentável deste recurso precioso para a vida no planeta, para o bem-estar e desenvolvimento social e econômico. Inclusive porque os objetivos anteriores (cinco) estão relacionados na totalidade, direta ou indiretamente, com o acesso a água segura e ao saneamento (ONU, 2015).

2.1.3 Ecotoxicidade

Newman & Unger (2003) trazem que os estudos destinados à avaliação da qualidade dos ecossistemas, com destaque nas respostas biológicas dos organismos, levaram ao desenvolvimento de uma ciência designada como Ecotoxicologia, que estuda os efeitos dos contaminantes sobre os seres vivos e os ecossistemas. É uma ciência multidisciplinar e holística por abordar questões como efeitos tóxicos nos níveis celular, individual, e até níveis mais elevados de organização, como populacional, de comunidade, ecossistema e biosfera (NEWMAN & UNGER, 2003). Conforme Rand *et al.* (1995), a Ecotoxicologia pode ser considerada um dos recentes e dinâmicos campos da ciência, atentada em estudar como os ecossistemas metabolizam, transformam, degradam, eliminam, **bioacumulam** e sofrem ação da toxicidade dos produtos químicos que nele penetram, ao mesmo tempo que auxilia nos estudos sobre efeitos e transporte de substâncias químicas no meio ambiente.

Bioacumulação é um termo que descreve a tomada de um contaminante químico, do ambiente, por uma ou todas as rotas possíveis (respiração, dieta, via dérmica, etc.), a partir de qualquer fonte no ambiente onde tais substâncias estão presentes. Por exemplo, os peixes assimilam algumas substâncias químicas procedentes de sua

alimentação, ou ainda através da ingestão de material particulado adsorvido nos sedimentos ou presente em suspensão nas águas. Em muitos casos, tais substâncias não são metabolizadas pelo peixe, ou seja, acabam se acumulando nos tecidos adiposos, nos quais sua concentração aumenta com o tempo. Aves predadoras que se alimentam destes peixes, por consequência, apresentarão concentrações ainda maiores destas substâncias no organismo. Por isso, os animais que se encontram no topo da cadeia apresentam concentrações mais altas dessas substâncias no corpo que os organismos do início da cadeia alimentar (BIRKETT e LESTER, 2003).

De acordo com Sanderson *et al.* (2004), os produtos farmacêuticos são fabricados com a intenção de causar um efeito biológico, por conseguinte, muitas vezes eles têm tipos semelhantes de comportamento físico-químico que são prejudiciais e característicos dos xenobióticos, além de serem relativamente persistentes, pois são produzidos para serem ativos até alcançarem o seu efeito terapêutico. Colaço *et al.* (2014) complementam ressaltando a necessidade do conhecimento a respeito da presença, do comportamento, do tempo de permanência, do destino e dos efeitos isolados e sinérgicos de micropoluentes emergentes no ambiente, especialmente os resíduos dos fármacos, por serem produtos essenciais à vida e de elevado consumo, em especial no Brasil, que se encontra entre os maiores consumidores de medicamentos do mundo.

Segundo Ferreira (2011), foram os avanços da tecnologia e do desenvolvimento de novas técnicas analíticas nos últimos quinze anos que permitiram a quantificação de poluentes orgânicos, como os fármacos, em baixas concentrações e em todos os tipos de água (esgotos, águas superficiais, águas subterrâneas e água potável) e em matrizes sólidas (lodo de esgoto, estrumes, solos e sedimentos). Os poluentes emergentes podem ser definidos como qualquer substância química natural ou sintética que historicamente não eram monitoradas nem consideradas como poluentes, mas que mesmo em baixas concentrações podem causar riscos à saúde humana e ao meio ambiente (BILA & DEZOTTI, 2006; HOMEM & SANTOS, 2011).

Homem & Santos (2011) citam que há uma crescente preocupação da comunidade científica com a presença de compostos químicos emergentes, ou denominados micropoluentes emergentes, principalmente em ambientes aquáticos (principal rota de potencial contaminação) e seus possíveis impactos ambientais, pois pouco é conhecido sobre o efeito dessas substâncias no meio ambiente. Portanto, grande ênfase tem sido dada a avaliação de impacto no meio ambiente através de dados ecotoxicológicos. Segundo Ternes *et al.* (2006) e Reemtsma *et al.* (2008), o desenvolvimento adequado de pesquisas poderá determinar que alguns destes

poluentes emergentes sejam incluídos nos programas de monitoramento e até mesmo tenham seus limites legais estabelecidos no futuro.

2.2 Micropoluentes emergentes

2.2.1 Contextualização

Diversos estudos têm relatado a presença de micropoluentes emergentes em níveis de traços em diversas partes do mundo, sendo encontrados em esgotos sanitários, efluentes hospitalares, efluentes industriais, águas superficiais, ambientes marinhos e sedimentos (PAL *et al.*, 2010). Muitos destes compostos são denominados como “*Endocrine Disrupting Chemicals*”, mais conhecidos pela sigla EDC ou genericamente: perturbadores, disruptores ou desreguladores endócrinos (DE)´s. Bila & Dezotti (2007) salientam que os desreguladores endócrinos, cujos efeitos ou a presença no meio ambiente são ainda pouco conhecidos, não estão incluídos em normativas ou legislações de controle ambiental, necessitando de estudos para a promoção de proteção da saúde pública e do meio ambiente.

Recentemente, o Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA, 2013), alertou que os efeitos desses compostos na saúde humana podem levar décadas para serem manifestados, sendo difícil a identificação das correlações de causa e efeito. O Instituto ainda salienta que, como são inúmeros os compostos, cada região do planeta tem o seu problema, a exemplo dos países em desenvolvimento, que geralmente apresentam contaminações ambientais por pesticidas em função da vocação agrícola e contaminações por fármacos pela falta de saneamento básico.

Na verdade, conforme Filho *et al.* (2007), diversos desses micropoluentes emergentes não são “novos”, somente não eram detectados pelos métodos, ou se tornaram/tornarão potencialmente prejudiciais à saúde humana, em função de novas condições ambientais de origem antropogênica, portanto, alguns grupos de compostos que não são considerados problemáticos no presente podem se manifestar-se altamente indesejáveis no amanhã. As substâncias em questão podem ser encontradas no ambiente aquático e mesmo apresentando-se em concentrações muito baixas, na ordem de microgramas por litro ou nanogramas por litro (ng.L^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$), podem apresentar inúmeros efeitos deletérios (LEITE *et al.*, 2010).

Estudos acerca dos micropoluentes emergentes surgiram devido a acontecimentos que estiveram relacionados aos efeitos da exposição de seres humanos e animais aos compostos em questão em todo o mundo (AQUINO *et al.*, 2013). Como a incidência de câncer no sistema reprodutor de filhas de mulheres que utilizaram o dietilestilbestrol entre os anos de 1940 a 1970, composto destinado a redução do risco de aborto em gestantes, declínio da qualidade do sêmen em homens nos anos de 1938 a 1990, em animais silvestre destaca-se o episódio onde foram observadas anomalias no sistema reprodutor de jacarés devido à contaminação com o pesticida DDT (2,2 bis-p-clorofenil-1,1,1-tricloroetano) e seu metabólito DDE (2,2 bis-p-clorofenil-1,1-dicloroetileno) e vários eventos foram observados também na feminização de peixes oriundo à presença de hormônios naturais femininos ou substâncias que as mimetizam, como o 17 β -estradiol e dos alquilfenóis, presentes nos efluentes das ETE (AQUINO *et al.*, 2013).

Um dos primeiros registros de resíduos de medicamentos evidenciados no Brasil foi no final do século XX, Stumpf *et al.* (1999) encontraram antilipêmicos, anti-inflamatórios e alguns metabólitos em esgotos sanitários bruto e tratado e em rios no estado do Rio de Janeiro, a concentração média da maioria dos fármacos investigados nos esgotos tratados esteve na faixa de 0,1 a 1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Nos rios, as concentrações médias situaram-se entre 0,02 e 0,04 $\mu\text{g.L}^{-1}$, como consequência da remoção incompleta dos fármacos durante sua passagem pela ETE e pelo descarte de esgoto *in natura*. Já Peron (2007) detectou, na cidade de Araraquara, no estado de São Paulo, a presença de diclofenaco em concentrações variando de 2,12 a 22 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Brenner (2009), na cidade de Santa Maria, localizada no estado do Rio Grande do Sul, constatou concentrações de sulfametoxazol e de trimetropina em efluente hospitalar na faixa de 12,5 a 37,3 e 3,65 a 11,30 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

Ghiselli & Jardim (2007) trazem que a exposição aos DE's pode ocorrer através do contato com o solo, a ingestão de água, ar ou alimentos. Contudo a mais importante forma de contaminação para o homem é a alimentação ou pela ingestão de água potável contaminada pelo fato de inúmeros destes micropoluentes não serem totalmente destruídos ou degradados durante os processos empregados nas estações de tratamento convencionais, tanto de água como de esgoto.

Segundo Souza (2011), os micropoluentes emergentes envolvem uma cadeia de substâncias presentes em medicamentos, desinfetantes, detergentes, surfactantes, pesticidas, corantes, tintas, conservantes, aditivos alimentares e produtos para cuidados pessoais, que podem ser encontrados em matrizes ambientais como esgoto, corpos hídricos receptores, lodo

biológico e mesmo em águas de abastecimento público. Hespanhol (2015) complementa enfatizando que tais substâncias adentram o mercado consumidor continuamente tendo o destino final em corpos hídricos que, por sua vez, se constituem nas fontes de abastecimento de água.

A situação passa a ser mais preocupante quando se constata que diariamente milhões de toneladas de efluentes, sem tratamento adequado, são despejados nas águas em todo o mundo, acarretando na degradação e contribuindo com a contaminação dos recursos hídricos (PROSAB, 2009). Além disso, o programa ressalta que os serviços de coleta e tratamento de esgotos no Brasil, ainda se apresentam sob forma precária e as atividades agrícolas são intensas, podendo-se concluir que além da presença de compostos orgânicos da classe dos micropoluentes emergentes nos mananciais de água, os níveis de concentração podem ser significativamente mais elevados do que os observados nos países desenvolvidos.

De acordo com os dados do Instituto Trata Brasil (2013), dos esgotos gerados no país, apenas 37,5% recebem algum tipo de tratamento, em considerando somente as capitais, foram lançadas cerca de 1,2 bilhão de metros cúbicos de esgotos no meio ambiente no referido ano. No relacionado à capital de Sergipe, Aracaju, no mesmo ano o percentual de coleta bem como de tratamento foi de 33,74%, no qual se faz importante destacar a involução de 0,84% nos últimos cinco anos, ou seja, apresentando uma situação preocupante, pois são serviços essenciais para a saúde e ao bem-estar das pessoas.

Souza (2011) destaca entre os micropoluentes, um grupo de produtos farmacêuticos que nas últimas décadas teve um significativo aumento de produção para serem empregados na promoção da saúde de seres humanos e animais. Após sua utilização, amplas quantidades de produtos farmacêuticos podem ser lançadas no meio ambiente aquático, podendo estar presentes em águas residuárias e superficiais em concentrações variando de ng.L^{-1} a mg.L^{-1} . Já Sim *et al.* (2010) ressaltam que, os medicamentos podem proporcionar possíveis riscos para o ecossistema aquático, bem como desregulação endócrina e efeitos colaterais graves, já que são originalmente produzidos para ocasionarem efeitos biológicos específicos. Por estas razões, a poluição emergente por compostos fármacos se tornou um problema ambiental em todo o mundo.

Gil & Mathias (2005) detalham que os micropoluentes emergentes apresentam várias vias de contaminação ambiental, e os sítios de ocorrência ambiental podem ser provenientes de águas subterrâneas, por infiltração de linhas de esgoto ou efluente, de águas superficiais:

despejos de esgoto doméstico, industrial ou rural, quando transportadas do solo pelas chuvas; de águas oceânicas: por despejo de esgoto doméstico ou dos próprios rios; e pelo solo: pelo despejo urbano inadequado ou do uso rural. Contudo Santos *et al.* (2010) destacam que o caminho mais observado para a contaminação do meio ambiente por medicamentos é através da excreção na urina e fezes na forma inalterada, e chegam por meio de esgotos sanitários, assim como esgotos industriais ou laboratoriais.

Souza (2011) ressalta que as rotas oriundas pelas indústrias farmacêuticas, como a disposição consiste em aterros sanitários, contaminam as águas de subsolo nas adjacências do aterro, mas, os resíduos são sujeitos a maior fiscalização e usualmente devem ser tratados de forma diferenciada em ETE's, conforme a legislação vigente. Uma outra rota percorrida pelos medicamentos residuais no ambiente aquático ocorre através do esterco, devido ao seu uso como fertilizantes, ocorrendo à contaminação do solo e, posteriormente, das águas subterrâneas e superficiais. Por conseguinte, os fármacos que são empregados como aditivos de alimento e promotores de crescimento na pecuária, avicultura e piscicultura podem contaminar águas subterrâneas, superficiais e o solo (BILA & DEZOTTI, 2003; GIL & MATHIAS, 2005).

Segundo Ternes (2006) os micropoluentes orgânicos emergentes são compostos que apenas recentemente receberam a atenção da comunidade científica, principalmente pelo avanço tecnológico na área da analítica ambiental, permitindo que estes compostos pudessem ser quantificados em diversas matrizes ambientais em quantidades na ordem do baixo ng.L^{-1} e também pela identificação de potenciais estrogênicos e toxicológicos destes contaminantes. Também foi identificado em estudos, que o caminho principal de entrada da grande maioria destes micropoluentes no meio ambiente é através dos lançamentos de efluentes das ETE's (ALDER *et al.*, 2006, REEMTSMA *et al.*, 2006; BESTER, 2007). Não obstante, ainda não foram publicados instrumentos legais em todos os países, que instituem quaisquer tipos de parâmetros ou limites de lançamento destes micropoluentes emergentes por efluentes de ETE's, em águas naturais ou mesmo em águas para abastecimento público (FERREIRA, 2011).

2.2.2 Legislação

No continente europeu existem diversas leis de controle de poluição das águas. Alemanha e França, por exemplo, possuem leis específicas para limites permissíveis de

toxicidade estabelecidos para as diferentes categorias industriais e corpos receptores, embora em alguns países como Holanda, Inglaterra, Itália, Portugal e Suécia, o nível de implementação dos ensaios de ecotoxicidade no controle da poluição industrial seja baixo, todos possuem programas de monitoramento ambiental no qual utilizam testes ecotoxicológicos com peixes, microcrustáceos e algas (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006).

No Brasil, a preocupação com as questões ambientais é relativamente recente. Na década de 80, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), responsável pela formulação de resoluções que representam importantes instrumentos normativos para a gestão ambiental em busca do crescimento sustentável, publica a resolução que estabelece os padrões de qualidade das águas no território nacional e classifica o recurso em classes de acordo com seu uso e nível de qualidade (CONAMA, 1986). Em 2005 os ensaios de ecotoxicidade ganharam importância nacional, ao serem introduzidos na revisão da Resolução CONAMA N.º 20/1986, a Resolução CONAMA N.º 357/2005, que passou a exigir os ensaios ecotoxicológicos no controle de efluentes líquidos e na avaliação dos corpos hídricos.

Pode-se encontrar uma elevada variedade de substâncias e compostos químicos, orgânicos e inorgânicos, algas e microrganismos, além de propriedades físicas da água na relação de variáveis de qualidade na Resolução do CONAMA N.º 357/2005 (CASTRO, 2010). Ainda o autor traz que, nas variáveis são abordados 54 substâncias e compostos, com destaque nos agroquímicos e solventes orgânicos, no qual alguns apresentam uma potencial interferência no sistema endócrino, contudo a resolução não retrata substâncias e compostos químicos que na atualidade enquadram-se na categoria dos desreguladores endócrinos, como os resíduos dos medicamentos. Conforme o PROSAB (2009), a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) informa que os produtos farmacêuticos utilizados no Brasil são agrupados em 49 categorias, com aproximadamente 200 formulações específicas, na qual estão incluídos princípios ativos empregados como analgésicos, antibióticos, anti-inflamatórios, antiepilépticos, antineoplásicos e antidepressivos, entre outros.

No entanto, para os próximos anos, acredita-se que alguns destes micropoluentes emergentes venham a ser incluídos em planejamentos nacionais de monitoramento ou até mesmo que tenham limites e critérios de lançamento estabelecidos por instrumentos legais. Portanto, para que se atinja este patamar, se faz necessário avançar nas pesquisas relacionadas a ocorrência dos micropoluentes emergentes no meio ambiente, os seus potenciais efeitos

negativos a biota aquática e aos seres humanos e também o uso de técnicas para remoção dos contaminantes durante os tratamentos de águas residuárias (REEMTSMA *et al.*, 2006).

2.2.3 Fármacos

Os fármacos, ou drogas médicas, compreendem desde princípios-ativos utilizados na formulação de medicamentos, tanto de aplicação veterinária quanto em seres humanos e até plantas, além do uso em drogas quimioterápicas, anti-inflamatórios não esteróides, agentes utilizados em diagnósticos (meios de contraste para raios X), estimulantes e, em sua maioria, não prescritos (SOUZA, 2011). Já Tambosi *et al.* (2010) ressalta que esses compostos químicos são moderadamente solúveis em água, lipofílicos e biologicamente ativos e que os fármacos podem ser administrados topicamente (inalação e aplicação na pele), internamente (administração oral), ou parenteralmente (injeções e infusões) em hospitais e clínicas.

Segundo Fent *et al.* (2006), na União Européia (UE), cerca de três mil substâncias distintas são empregadas na medicina humana, incluindo os analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, e muitas outras. Nos EUA, conforme Brown *et al.* (2006), mais de 20.000 toneladas são produzidas por ano somente de antibióticos, no qual cerca de 60% para uso humano e 40% para uso veterinário.

A Federação Nacional dos Farmacêuticos (FENAFAR) apresenta que os índices do crescimento do setor farmacêutico no Brasil demonstram de forma inequívoca a aguda expansão do consumo de medicamentos no país, entre 2007 e 2013 o Brasil apresentou um faturamento no último ano citado na ordem de cinquenta e oito bilhões de reais. Já conforme a Associação da Indústria Farmacêutica de Pesquisa (2016) o mercado farmacêutico brasileiro se posiciona mundialmente na oitava posição, com projeção para 2021 alcançar a quinta posição. A Associação ainda apresenta que no ano de 2016 houve um crescimento de vendas de medicamentos de 13,10%, somando R\$ 85,35 bilhões a partir de dados fornecidos da *IMS Health*.

Zhang *et al.*, (2008) e Bottoni & Caroli (2018) citam que as ETE's agem como um portal de entrada dos fármacos usados por humanos nos corpos d'água. Os fármacos entram no esgotamento sanitário através da urina e das fezes e da disposição inadequada de produtos não utilizados ou vencidos em pias ou em vasos sanitários, no qual são descarregados na rede

coletora através das residências alcançando os sistemas de tratamento de esgotos (FERREIRA, 2011). A ANVISA (2013) ressalta que não existem dados precisos sobre a quantidade de medicamentos que perdem a validade anualmente no Brasil, porém estima-se que o valor pode alcançar 34 mil toneladas anuais, cabendo destacar que estes fármacos não são submetidos a nenhum processo de metabolização, possuindo então o potencial de uma elevada quantidade do composto ativo.

Rodrigues (2015) ressalta que a presença de compostos farmacêuticos em águas residuárias está diretamente relacionada com o fato do ser humano eliminar os fármacos através da urina e/ou outras excreções em estado inalterado, uma vez que parte das dosagens administradas não são completamente metabolizados. De acordo com Ikehata *et al.* (2006), depois da utilização dos medicamentos, as moléculas são absorvidas, distribuídas, parcialmente metabolizadas, e finalmente expelidas do corpo. Inclusive, para que sejam utilizados com segurança, a maior parte dos fármacos contemporâneos são fabricados de uma forma a serem metabolizados em órgãos tais como fígado ou rim. Depois de atingirem efeitos farmacológicos desejados, o metabolismo elimina moléculas da droga em excesso, assim como outros compostos tóxicos xenobióticos, via uma série de biotransformações enzimáticas que os converte em compostos mais polares e hidrofílicos (IKEHATA *et al.*, 2006).

Portanto, Rodrigues (2015) apresenta que a existência de fármacos em águas residuárias é uma problemática de saúde pública, razão pela qual se torna necessário a remoção dos compostos, estudos apontam que os mesmos podem alterar o *habitat* de organismos vivos. Cabe inclusive ressaltar que a maior parte dos antibióticos são metabolizados pelos seres humanos em uma pequena fração, acarretando em cerca de 25% até 75% dos compostos serem excretados pelos organismos na forma de metabolitos corpóreos e também em forma inalterada ao meio ambiente (Rivas *et al.*, 2011).

Ferreira *et al.* (2014) destacam a necessidade de estudos dos antibióticos devido à representatividade do consumo no país bem como apresentarem efeitos adversos sobre o meio ambiente, especificamente contaminando a água e conseqüentemente comprometendo a saúde humana. MICHAEL-KORDATOU *et al.*, (2018) complementam com a preocupação das águas residuárias contendo antibióticos por destacar ser fonte chave da promoção da resistência bacteriana.

A Organização Mundial da Saúde (2014) divulgou um relatório enfatizando uma temática de relevante importância à toda a população mundial, com dados de 114 países, o

“*Antimicrobial resistance: global report on surveillance*” (“Resistência aos antimicrobianos: um relatório global sobre a vigilância”), apesar do assunto estar em pauta há décadas, o relatório evidencia a possibilidade de toda população se deparar com uma era denominada “pós-antimicrobiana”. No contexto, implicará que, pequenas lesões e infecções comuns poderão acarretar a indivíduos a óbito por não haver mais a possibilidade da eliminação dos microrganismos antes susceptíveis aos medicamentos, sobretudo as bactérias. A organização, portanto, denomina a era pós-antibiótico devido que a resistência adquirida atualmente aos antimicrobianos deixou de ser uma possibilidade e sim uma realidade e preocupação em todo o planeta (WHO, 2014).

A resistência aos antimicrobianos¹ surge sobretudo devido a mutações que ocorrem nos microrganismos e pela seleção induzida ocasionadas pela utilização excessiva dos medicamentos, no qual as mutações adquirem vantagens em relação aos demais microrganismos, resultando na redução da eficácia do tratamento, tornando-o complexo no sentido do prolongamento da doença e acréscimo de mortalidade (CORREIA & SILVA, 2008). Pode-se destacar também outros fatores contribuintes para a resistência antimicrobiana, como prescrições desnecessárias por médicos e pacientes que não finalizam os tratamentos por completo. Currie *et al.* (2014) estimam que aproximadamente 25 mil pessoas vão a óbito a cada ano na Europa devido a infecções ocasionadas por bactérias resistentes a antibióticos. Nos Estados Unidos, bactérias classificadas como “*Staphylococcus aureus*” (resistente à meticilina – MRSA²) conduziram a 94 mil hospitalizações, no qual foram associadas a 19 mil óbitos no ano de 2005 (LAXMINARAYAN *et al.*, 2013).

Já no Brasil, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2011), medidas vêm sendo tomadas desde 2011 no Brasil para reverter esse quadro. Primeiramente no combate da venda indiscriminada de antibióticos, a agência estabeleceu por meio de uma resolução a obrigatoriedade de apresentação de receita médica na venda de antibióticos e a retenção do documento, que passou inclusive a ter que apresentar uma data de validade para impedir a venda do antibiótico após esse prazo. Em 2013, as farmácias também passaram a ser

¹ Os antimicrobianos são substâncias naturais (antibióticos) ou sintéticas (quimioterápicos) que agem sobre microrganismos, inibindo seu crescimento ou causando sua destruição (SÁEZ-LLORENS, 2000).

² Superbactéria mais conhecida no mundo (OMS).

obrigadas a informar detalhes da receita e do tratamento, além do nome do médico e do paciente para que se possa formar uma base de dados (ANVISA, 2013).

Conforme a Organização Pan-Americana de Saúde (2017), a OMS ressalta e alerta a necessidade do desenvolvimento de novos antibióticos para o combate de doze famílias de bactérias, descrevendo os “agentes patogênicos prioritários” como as maiores ameaças para a saúde humana, no qual, diversas das bactérias listadas pela organização já se encontram em um patamar de superbactérias mortais por possuírem a capacidade de encontrar novas formas de resistência aos tratamentos, inclusive disseminando o material genético a outras bactérias, permitindo que também tornem-se resistentes aos medicamentos. A OMS ressaltou que a publicação da lista visa alertar sobre a necessidade da aplicação de políticas pelos governos no sentido de investimentos à investigação científica e ao desenvolvimento de pesquisas na área farmacêutica (OPAS, 2017).

Segundo Kummerer (2009), as tetraciclina (TC) são uma família de antibióticos de uso extensivo para controle de doenças por várias décadas, devido sobretudo aos elevados valores terapêuticos, no qual além de serem antimicrobianas, apresentam atividades anti-inflamatórias, imunossupressivas, dentre outras. Cabe salientar que além da utilização em seres humanos, as tetraciclina se estendem à terapia animal para tratamento de infecções, na promoção do crescimento e também utilizadas na agricultura. Balsalobre *et al.* (2014) complementam que as TC além de se destacarem pelo índice terapêutico, possuem baixo custo e a maioria estão disponíveis para uso oral, fazendo com que estas drogas tenham se tornado as principais opções em tratamentos de pacientes.

Pereira-Maia *et al.* (2010) citam que estas drogas foram desenvolvidas no ano de 1945 a partir de metabólitos produzidos por bactérias do gênero *Streptomyces aureofaciens*, no qual as primeiras tetraciclina foram a clortetraciclina e a oxitetraciclina, também ressalta que na terapia animal as tetraciclina são utilizadas, sendo as famílias mais utilizadas a oxitetraciclina, clortetraciclina e doxicilina. Atualmente, dentre os antibióticos mais consumidos, tem destaque a tetraciclina, no qual conjuntamente com a clortetraciclina, demeclociclina, oxitetraciclina, dentre outros, compõem a família das tetraciclina (KUMMERER, 2009).

2.3 Processos de identificação de fármacos em água residuária

Inúmeras técnicas analíticas são apresentadas em estudos visando a identificação e quantificação de micropoluentes emergentes nas matrizes de água de abastecimento público ou em matrizes mais complexas como águas residuárias.

Em pesquisa recente, Silva *et al.* (2015) discutem a importância do desenvolvimento de técnicas para o controle e quantificação destes analitos em formulações farmacêuticas e urina dos pacientes. Dentre as várias técnicas encontradas na literatura para a determinação da TC podemos destacar a cromatografia, eletroforese capilar, luminescência, espectrofotometria e voltametria.

2.3.1 Cromatografia

Leite (2014) apresenta que a cromatografia foi originada em meados de 1906. O método cromatográfico consiste basicamente na possibilidade da separação de diversas substâncias presentes em uma mesma amostra, desde que os componentes presentes sejam solubilizados em um meio líquido denominado de fase móvel e que todos os componentes se movimentem em uma mesma direção, ao longo do percurso as substâncias teriam contato com a segunda fase, a estacionária, não suscetível de mistura. A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1993), denomina “a cromatografia como um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados estão distribuídos entre duas fases, uma sendo denominada fase estacionária e a outra fase móvel”.

Conforme Miranda (2014), a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (LC-MS ou LC-MS/MS) e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS ou GC-MS/MS) são na atualidade as técnicas mais largamente empregadas para a quantificação de compostos farmacêuticos em matrizes ambientais. As técnicas citadas apresentam elevadas eficiências na separação de componentes de matrizes complexas, como as amostras ambientais e a capacidade de que as técnicas têm de agrupar os componentes, acrescentando a sensibilidade dos métodos.

Leite (2014) conceitua que a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou em inglês *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) é a técnica predominante para o controle de qualidade de produtos farmacêuticos por apresentar alta sensibilidade e seletividade na análise de métodos analíticos e elevada robustez e eficiência de separação, porém utiliza instrumentos muito sofisticados que podem ser totalmente automatizados. Schultz (2012) traz que a maioria dos métodos para a determinação de micropoluentes em águas residuárias são a CLAE ou HPLC ou até cromatografia gasosa, acoplado a esses equipamentos é comum adicionarem um detector de espectroscopia de massa (EM ou MS – “*mass spectrometry*”), por auxiliar na detecção de substâncias ativas de compostos farmacêuticos mesmo em concentrações muito baixas.

Portanto Miranda (2014) e Leite (2014) sinalizam que a combinação da separação cromatográfica e a detecção por MS é uma das técnicas analíticas mais poderosas das atualmente disponíveis, contudo, os métodos têm os inconvenientes por serem fundados no emprego de equipamentos onerosos e de utilização complexa, consumir solventes orgânicos a nível econômico e ambiental desfavoráveis, e ainda abrangerem procedimentos intensivos de preparação de amostras, restringindo a utilização, limitando sua aplicação a análises simultâneas, onde a complexidade do método é compatível com a análise de vários analitos em uma única corrida cromatográfica.

2.3.2 Espectrofotometria UV-visível

Conforme Miranda (2014), as técnicas da espectrofotometria são técnicas analíticas antigas, constituindo-se em um dos métodos instrumentais fundamentais para a quantificação. Nos dias atuais continuam apresentando-se com grande popularidade, devido ao baixo custo e acessibilidade da instrumentação quando comparado com diversos outros métodos instrumentais, a simplicidade de procedimentos, a sua precisão e praticidade, bem como a questão ambiental (a técnica não utiliza solventes orgânicos) são características que tornam os métodos espectrofotométricos bastante atrativos. A autora ainda traz que, na espectrofotometria faz-se análise a espécies que absorvem na gama de radiação de ultravioleta próximo (190 – 380 nm) e visível (380 – 800 nm) (MIRANDA, 2014).

De acordo com Silverstein *et al.* (2006) a espectrofotometria pode ser definida como um método analítico espectrofotométrico de absorção, no qual as espécies absorventes de uma amostra a serem analisadas são colocadas num recipiente chamado de cubeta, e ao passar um feixe de radiação monocromática através dela, uma parte da energia radiante é absorvida e a outra é absorvida pelo meio. Esta energia medida é expressa em % de transmitância ou em absorvância. A técnica pode ser empregada em determinações qualitativas e quantitativas, na qual é extremamente usada em laboratórios de controle de qualidade, pesquisa e desenvolvimento de análises clínicas e toxicológicas (SILVERSTEIN *et al.*, 2006).

Segundo Araújo (2011), para a determinação espectrofotométrica na região ultravioleta é imprescindível empregar células de quartzo que não absorvem nesta zona do espectro, a espectrofotometria consiste em um método de análise fundamentado na característica das espécies químicas iônicas ou moleculares absorverem radiações na região do ultravioleta e visível. A quantificação é fundamentada nos princípios teóricos da lei de *Lambert-Beer*, os quais correlacionam a absorção da luz com a espessura do meio e a concentração do analito. A lei de *Lambert-Beer* estabelece uma relação logarítmica entre a intensidade da luz incidindo na solução (I_0), e a intensidade da luz saindo da solução (I) (Equação 01):

$$\text{Log} (I_0/I) = A = \epsilon c l \quad \text{Equação 01}$$

Onde:

A = absorvância;

ϵ = absortividade molecular ou coeficiente de extinção;

c = concentração do material absorvedor;

l = espessura do compartimento da amostra através da qual a luz passa.

Os espectrofotômetros são os instrumentos capazes de registrar dados de absorvância ou transmitância em função do comprimento de onda, o espectro é o registro dos dados, sendo denominado espectro de absorção ou espectro de transmissão, conforme o dado registrado, se absorvância ou transmitância (ARAÚJO, 2011).

2.4 Reuso de água

2.4.1 Contextualização

A EPA – Agência de Proteção Ambiental (2004) define reuso de água como a utilização de águas servidas para aplicação em outro uso em que possa ser benéfico. A agência complementa que o reuso, como uma atividade planejada, deve estar conforme com as normas vigentes para uso de água nas diversas aplicações possíveis: paisagismo (irrigação de parques), irrigação agrícola, recarga de aquífero e usos industriais.

Segundo a OMS (WHO, 2006), o reuso pode ser classificado, quanto ao ciclo da água, em reuso indireto e reuso direto. O reuso indireto ocorre quando os efluentes tratados de esgotos, de qualquer origem, são lançados em um sistema natural (rio ou aquífero superficial) antes de voltar a ser captado e inserido em outros usos da água, já o reuso direto é a aplicação direta do efluente tratado em outra utilização.

Ainda a OMS (WHO, 2006) classifica que o reuso pode ser potável, quando é destinado ao abastecimento humano, ou não potável, quando tem outras aplicações. As aplicações que mais se destacam são o reuso urbano, voltado à irrigação de parques e jardins públicos ou privados, lavagem de veículos, espelhos d'água e fontes, sistemas contra incêndios e descargas em banheiros públicos; o reuso agrícola, voltado à aplicação de efluentes tratados para irrigação de diferentes culturas; a recarga de aquíferos, na injeção de efluentes tratados para recarga de aquíferos com a finalidade de promover reuso indireto potável e o reuso industrial, na aplicação de efluentes tratados em múltiplos usos industriais.

Conforme Asano *et al.* (2007), a ideia de reutilização da água não é nova e tem sido praticada em diversos países, em diferentes setores. Souza (2011) complementa que a alternativa de reusar água é reconhecida pela Organização das Nações Unidas (ONU) e pela União Europeia (UE) como estratégica na conservação dos recursos hídricos e que as práticas de reutilização de água têm sido fortalecidas e incentivadas com o passar dos anos. Uma das pautas de debates durante as Conferências das Nações Unidas sobre Ambiente e Desenvolvimento é referentes às questões de proteção dos recursos de água doce no sentido de uso e gestão, com apelo a implementação da reutilização de águas residuárias na agricultura,

como instrumento de prevenção, controle da poluição e combate a degradação dos recursos hídricos (MONTE & ALBUQUERQUE, 2010).

Asano *et al.* (2007) destacam que o reuso de águas residuárias tratadas para fins não potáveis apresenta um grau de aceitação cada vez maior, uma vez que essa prática repercute na redução da coleta de água de rios e córregos, os autores informam ainda que, em países na qual elevados volumes de águas são preservados, como Singapura e Israel, a viabilidade do reuso tem sido comprovada. Contudo no Brasil a consciência sobre a importância do uso racional da água ainda não foi despertada. O país dá poucos passos sobre registros de utilização direta de águas residuárias, tratadas ou não, controle de perdas e desperdícios, necessitando urgentemente introduzir a reciclagem da água na agenda nacional (CASTRO, 2010).

Sandri *et al.* (2014) ressaltam a importância da utilização de fontes alternativas de água de menor qualidade, tanto do ponto de vista científico, como para os seus gestores, para a adequação da irrigação de culturas agrícolas e de áreas paisagísticas etc. Os autores ainda citam que, em um futuro não muito distante, a água de reuso poderá ser a única fonte para o abastecimento a vários setores, inclusive o agrícola e o industrial em diversas regiões do Brasil, por ser uma das poucas alternativas capazes de aumentar o suprimento de água após o esgotamento de fontes naturais deste recurso.

De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA, 2002), o Brasil apesar de ser enquadrado, no sentido de volume, um país com reservas de água doce abundantes, contudo a desigualdade de distribuição do recurso é uma realidade. Levando em consideração a heterogeneidade climática, relevos, centros de economia e condições socioeconômicas e culturais, a questão do recurso hídrico no Brasil adquire contornos muito variáveis, abrangendo regiões ricas em água potável e regiões semiáridas, de baixa pluviosidade, incluindo áreas urbanas ou zonas rurais com dificuldades de sobrevivência (ANA, 2002).

Conforme Souza (2011), os projetos para implantação de sistemas para obter água para reuso são sempre levados à tona com a expectativa de uma alternativa à escassez de fontes de água, no entanto, ainda são desproporcionais à seriedade do problema e as principais causas apontam para a inexistência de legislação pertinente, a falta de conhecimento, o preconceito e divulgação deficiente das tecnologias. Ainda o autor cita que as regulamentações que contemplam alguns parâmetros de qualidade para uso e reuso de águas ou águas residuárias no Brasil ainda não estão adaptadas a realidade brasileira, no sentido que, são adotados padrões e referenciais internacionais ou orientações técnicas produzidas por instituições privadas.

2.4.2 Reuso de água na agricultura

Sandri *et al.* (2009) pontuam que o uso de águas residuárias voltado à agricultura teve início nas áreas rurais da Europa, América do Norte e Austrália, sendo vastamente utilizada no final do século XIX e início do século XX, contudo, a técnica não avançou devido ao surgimento de novas e avançadas tecnologias de tratamento, bem como pelos riscos inerentes a esta prática, a qual retornou às vias de discussão devido aos problemas de escassez de água em regiões áridas e semiáridas aliados às demandas cada vez maiores.

Lacerda *et al.* (2011 *apud* Sousa & Leite, 2003) trazem que a utilização de águas residuárias domésticas para a irrigação de culturas tem crescido consideravelmente nos últimos 20 anos, principalmente, em razão da dificuldade crescente de identificação de fontes alternativas de águas para irrigação, do custo elevado de fertilizantes e a segurança de que os riscos de saúde pública e impactos sobre o solo são mínimos, quando utilizados adequadamente. Cuba *et al.* (2015) complementam que, a busca por fontes alternativas de água para a irrigação de culturas torna a utilização de águas residuárias tratadas uma estratégia importante para atingir a sustentabilidade, por beneficiar a disponibilidade de água potável para o consumo humano e contribuir para a garantia de água para gerações futuras.

Bertoncini (2008) cita que o uso de águas residuárias na agricultura é de extrema importância para a gestão dos recursos hídricos, sendo que o poder depurador do solo é superior do que o poder depurador das águas, porque o solo trabalha como um filtro, além de ser responsável pela decomposição da matéria orgânica ainda presente em águas residuárias tratadas. Vale destacar que, o tipo de irrigação utilizando águas residuárias pode ser aplicado a partir de várias técnicas, no entanto, Caovilla (2005 *apud* Schuval, 1977), afirma que a irrigação por gotejamento é a que apresenta menores riscos de contaminação, Braga & Lima (2014) corroboram, devido que a água é aplicada diretamente ao solo próximo as raízes da cultura, de forma a não ter contato direto com a parte aérea das plantas e evitar a formação de aerossóis característico da irrigação por aspersão.

2.4.3 Vantagens e desvantagens do reuso de água na agricultura

Ferraciolli (2016) cita que a técnica do reuso pode proporcionar benefícios sociais, econômicos e ambientais expressivos, como por exemplo, o acréscimo da disponibilidade de água, a utilização integrada dos recursos hídricos, a substituição da água potável em usos menos restritivos, a diminuição na captação superficial e subterrânea de água potável, a redução da carga de nutrientes nos corpos receptores, no auxílio do processo de manutenção e expansão da agricultura e a diminuição de aplicação de fertilizantes sintéticos. Já Winpenny *et al.* (2010) e Pletsch (2012) citam que os principais tipos de benefícios no reuso de água na agricultura são: a diminuição de custos com captação, adução, tratamento e distribuição de água, a diminuição de custos com adubação do solo, a diminuição de custos com tratamento de esgoto e benefícios ambientais, pela potencial diminuição das vazões captadas e dos lançamentos de águas residuárias nos corpos d'água.

Barbosa (2012) denomina que o reuso é considerado uma técnica capaz de reciclar água e nutrientes, colaborando para uma segurança alimentar, especialmente em regiões carentes. A autora também cita que se deve adotar métodos que proporcionem a maior utilização desses recursos, diminuindo os riscos inerentes à prática, que podem ser associados a: riscos à saúde pública, riscos ambientais e riscos econômicos. A autora detalha que a irrigação com água de reuso representa alguns riscos potenciais à saúde humana pelo consumo ou exposição a microrganismos patogênicos, metais pesados, produtos químicos e farmacêuticos. Segundo Bonini *et al.* (2014), o risco ambiental está interligado à possibilidade de acréscimo no solo e na água de sais, nutrientes e metais pesados que possam estar presentes na água residuária, que a longo prazo acarretará em uma série de efeitos fisiológicos nas culturas irrigadas e em decorrência, redução de produtividade. Portanto, para Barbosa (2012), qualquer tipo de reuso necessita de um monitoramento dos indicadores de qualidade da água e do solo, bem como de análises periódicas das culturas irrigadas.

Já os riscos econômicos retratam sobre os eventos negativos relacionados aos riscos à saúde pública e ao meio ambiente, cabe ressaltar que, o principal risco do reuso agrícola, pode ser analisado conforme o tipo de contato que todos os envolvidos no processo têm com a água de reuso e os microrganismos, desde os consumidores até aos trabalhadores do setor agrícola, suas famílias e comunidades vizinhas (BARBOSA, 2012; CUBA *et al.*, 2015). Telles & Góis (2013) enfatizam que a utilização da água residuária na agricultura deve ser devidamente

administrada e tecnicamente planejada, com atenções, não só no sentido da constituição do efluente utilizado, mas no método de irrigação aplicado, os mecanismos, as condições de segurança à saúde dos trabalhadores, assim como no controle de impactos e viabilidade técnica.

Hespanhol (2015) corrobora e complementa que a prática do reuso não proporciona somente benefícios, dentre as desvantagens do reuso de águas residuárias na agricultura podem ser citados os microrganismos patogênicos (bactérias entéricas, vírus e parasitas) e a presença de “novas” substâncias, os micropoluentes emergentes.

Segundo Hespanhol (2015),

“O cenário do abastecimento de água, principalmente nas grandes regiões metropolitanas e em áreas de estresse hídrico, é, atualmente, caracterizado por restrições relevantes, particularmente as relativas à dificuldade em atender às demandas atuais, à crescente ocorrência de produtos químicos refratários e, recentemente, aos poluentes emergentes, nos quais se incluem fármacos, cosméticos, disruptores endócrinos e seus metabolitos, nanopartículas, *Cryptosporidium spp.*, etc.” (HESPANHOL, 2015, p. 81-82).

O autor ainda assinala que na atualidade, são cada vez mais escassas as fontes de água disponíveis que não estejam submetidas a condições críticas de poluição, com poluentes tanto tradicionais como os denominados emergentes. Faz-se importante salientar que os sistemas convencionais de tratamento para produção de água potável e de águas residuárias não acompanharam as características extremamente agressivas dos mananciais e efluentes existentes, portanto é ressaltada a necessidade de que a prática do reuso deverá empregar tecnologias modernas de tratamento e sistemas avançados de gestão de riscos e de controle operacional, para que se torne a alternativa mais adequada para fornecer água segura para a determinada finalidade (HESPANHOL, 2015).

2.4.4 Legislação aplicada ao reuso de água

Diversos países têm desenvolvido seu próprio conjunto de leis e regulamentações para conduzir as atividades de reuso, na maioria das vezes tomando por base as recomendações da USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), da EPA (Agência de Proteção

Ambiental) e da OMS, que são organizações com prática reconhecida na formulação de diretrizes e leis na área ambiental e da saúde (BARBOSA, 2012).

A OMS (2006) considera como “risco aceitável” associado à prática de reuso o equivalente a 10^{-6} DALY por pessoa por ano, que deve ser atendido pela adoção de diversas medidas de proteção à saúde e tratamento de águas residuárias aplicadas na agricultura e na aquicultura (criação de peixes ou crustáceos), portanto, a organização estabeleceu critérios de segurança conforme o tipo de cultivo, o nível de risco associado e também as concentrações máximas de elementos químicos e compostos orgânicos toleráveis na água de reuso. É importante dar destaque às verificações, devido que estes compostos químicos não são eliminados com o cozimento dos vegetais e podem conceber um grave risco à saúde humana e ambiental (WHO, 2006).

As recomendações da OMS para utilização de efluentes de esgoto, águas cinzas e excretas humanas foram publicadas inicialmente em 1973, no qual foram revistas e reeditadas em 1989 e 2006. Estas recomendações têm composto os embasamentos da maioria dos normativos para o reuso da água em todo o planeta, contudo existem os conservadores critérios do reuso da água californiana, baseado na filosofia de “risco nulo”, no qual podem adaptar-se às suas condições sociais, ambientais e econômicas (BRISAUD, 2008). Ferraciolli (2016) complementa que o EUA possui tradição na tecnologia do reuso, por desde o ano de 1918 desenvolver regulamentações na temática, bem como por formular um manual que sugere diretrizes para o desenvolvimento de um programa de reuso baseada nas experiências de diversos estados americanos.

Segundo Ferraciolli (2016), a Europa não possui regulamentos a nível de UE (União Europeia), contudo, diversos Estados membros e as regiões autônomas têm produzido os seus próprios regulamentos na temática do reuso. Dos membros da UE, se destacam a Grécia e a Espanha por serem portadores de normativos que se aplicam a um expressivo número de utilizações, incluindo uma descrição precisa dos requisitos de qualidade para cada aplicação. Os padrões gregos inclusive aplicam limites rigorosos para alguns usos, dentre eles, a irrigação irrestrita e se baseiam nas recomendações sobre qualidade de água para irrigação da FAO (*Food and Agriculture Organization*) com algumas modificações (AYERS & WESTCOT, 1989).

Portanto basicamente são utilizadas duas abordagens no mundo, a do “risco calculado”, baseada em informações epidemiológicas existentes e considera a irrigação uma fase de tratamento adicional, assim, a OMS (1989) recomendou uma diretriz de 1.000 coliformes fecais

por 100 mL de irrigação irrestrita de todas as culturas, com especial destaque na remoção de ovos de helmintos (não mais do que um ovo por litro) durante o tratamento de efluente e a segunda abordagem de “risco nulo”, ou seja, adota a melhor tecnologia disponível (BARBOSA, 2012).

Em termos de legislação brasileira, o primeiro regulamento voltado ao reuso foi a norma técnica NBR N° 13.969/1997 (ABNT, 1997), no qual trata de tanques sépticos, apresenta em um item os limites de concentração dos poluentes para a realização do reuso e quatro classes de água de reuso definidas com os respectivos padrões de qualidade. Já em 2005, estabeleceram-se no Brasil as modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, pela Resolução N° 54/2005, as modalidades foram: reuso para fins urbanos, reuso para fins agrícolas e florestais, reuso para fins ambientais, reuso para fins industriais e reuso na aquicultura (BRASIL, 2005).

Sousa & Duarte (2014) relatam que diversos países, incluindo o Brasil, não disponibilizam de uma legislação abrangente para a utilização de água de reuso e o que está disponível são resoluções do Conselho Nacional de Recursos Hídricos, que estabelecem alguns padrões para os efluentes e caracterizam para a Política Nacional de Gestão de Recursos Hídricos, mas não estabelecem padrões como, em que setor pode ser usada essa água de reuso.

A Resolução N° 430/2011, dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução N° 357/2005. Portanto, a referida resolução de 2011 trata na seção III, das Condições e Padrões para Efluentes de Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários, no qual o artigo N° 21 delimita as condições quanto a pH, temperatura, DBO, material sedimentável, material solúvel em hexano e ausência de material flutuante. A Resolução N° 357/2005 do CONAMA trata da classificação das águas doces, salobras e salinas estabelecendo padrões e destinos recomendados (BRASIL, 2011). Já a ANVISA em sua Resolução RDC N° 12/2001, regulamenta o padrão microbiológico para alimentos, utilizando-se de parâmetros microbiológicos que garantam a segurança alimentar. Sendo os parâmetros padronizados nesta resolução, os mais utilizados para análises de alimentos irrigados com a prática do reuso de águas residuárias (BRASIL, 2001).

Portanto, conforme Cunha *et al.* (2011), a deficiência de legislação no país aplicada ao reuso traz como consequências, riscos de contaminação ambiental e à saúde dos seres humanos, bem como a dificuldade de reconhecimento e autorização por parte de órgãos públicos. A autora complementa que, as práticas equivocadas são decorrentes da deficiência de informações e

também acontecem pela falta de aplicabilidade legal. Carvalho *et al.* (2013) corroboram citando a necessidade de pesquisas e ações na direção do reuso controlado, no sentido de auxiliar a regulamentação da temática.

2.4.5 Aceitabilidade e conscientização sobre o reuso de água

Um dos pontos fundamentais para que a tecnologia do reuso de água obtenha êxito é a existência do compromisso na construção da confiança da população, delineando um processo de participação equitativo, no qual proporcione canais de comunicação eficientes, recebendo e oferecendo demandas e respostas entre sociedade e às autoridades de uma forma clara e honesta (BARBOSA, 2012). A autora apresenta a importância da participação da população, citando inclusive um exemplo clássico ocorrido nos EUA, no qual projetos não prosseguiram devido à rejeição pública, a despeito de garantias sólidas de segurança e qualidade. O fato ocorreu na Califórnia, quando um projeto para acrescentar a disponibilidade de água para abastecimento usando água residuária foi desacreditado e não pode ser implementado, por causa de uma campanha publicitária que demonstrou a força da comunicação e da opinião pública no assunto.

Barbosa (2012) afirma que a oposição pública sobre reuso é resultante de atitudes, crenças, preconceitos, falta de conhecimento, medo e desconfiança, que na maior parte das vezes, podem ser justificados pelos maus resultados de sistemas de saneamento implantados construídos em todo o mundo. Tavares (2016) sinaliza que medidas devem ser tomadas no Brasil, que devem permear desde a mudança e evolução do olhar crítico, da conscientização, até a implantação de mecanismos que propiciem a racionalização da água na perspectiva sustentável. O reuso é uma tecnologia importante para a racionalização da água, por possibilitar a aplicação de água de qualidade inferior como alternativa para utilização menos restritiva, podendo destacar o reuso voltado à irrigação de culturas, por acrescentar vantagens como a incorporação de nutrientes, aumento significativo na produtividade agrícola, além de ser uma opção de baixo custo para a disposição de efluentes, inclusive outra problemática encontrada no país (TAVARES, 2016).

A autora ainda traz que o reuso apresenta alguns entraves a serem ultrapassados no país, dentre eles destaca a aceitação pública, um fator limitador para a implantação de projetos de reutilização de água na agricultura. Cabe ressaltar que, Santos (2015b) em seus estudos com

produtores de arroz, destaca a extrema importância no conhecimento da opinião dos agricultores envolvidos no reuso bem como a conscientização da população.

Tavares (2016) complementa que a população faz parte do processo de viabilidade de implantação da tecnologia e para que haja a integração “população-projetos” se faz necessárias aplicações de ferramentas, como a Educação Ambiental (EA), que possibilitem processos educativos, de compreensão e sensibilização para a prática do reuso para a promoção da sustentabilidade socioambiental. A EA é uma metodologia responsável por sensibilizar e até transformar uma população quanto à preocupação e cuidados com o meio ambiente, a EA possibilita a interação do ser humano com a natureza, auxiliando inclusive a visão crítica de um processo social e ambiental.

Por fim, Carvalho *et al.* (2013) cita que para que o reuso possa ser desenvolvido na agricultura é necessário à realização de ações conjuntas governamentais, nas esferas federais, estaduais e municipais, bem como, planejamento prévio e adequado para a implantação da infraestrutura de coleta e tratamentos dos esgotos, além de programas de sensibilização e incentivo para a sua utilização na irrigação. A problemática poluidora e agressiva dos esgotos pode ser transformada em uma alternativa econômica em que, vencidas as barreiras de cunho cultural e estabelecida uma política criteriosa do reuso, possibilitará uma solução sanitária segura, economicamente viável e ambientalmente sustentável (CARVALHO *et al.*, 2013).

2.5 Remoção/degradação de contaminantes

As tecnologias de tratamento avançados de efluentes que nos últimos anos estão sendo estudadas e em alguns casos sendo aplicadas para a remoção de micropoluentes emergentes são: a ozonização, os processos oxidativos avançados (POA)´s, os processos de remoção com membrana e os processos de adsorção em carvão ativado (FERREIRA, 2011).

Souza (2011) cita que a partir da década de setenta que os POA´s foram aplicados para tratamento de águas e efluentes, e a partir de então passaram a ser difundidos na comunidade científica. Segundo o autor até o final do século XX, diversos trabalhos se bifurcavam enfatizando a avaliação e a aplicação real dos processos oxidativos ou com uma preocupação de utilização adequada na degradação de contaminantes orgânicos, a técnica do processo citado obteve relevância e destaque após publicação do *Handbok of Advanced Oxidation Processes*

pela *United States Environmental Protection Agency* - USEPA (2009), reconhecendo a importância dos processos oxidativos avançados.

Ainda a autora ressalta que os POA's também são denominados de tratamentos terciários, ou seja, podem ser utilizados na sequência de um tratamento biológico ou, em outros casos, como um pré-tratamento, localizados então, a montante do processo biológico. De fato, os POA's são vigorosos o suficiente para serem aplicados em distintos efluentes provenientes de diferentes etapas de processamento de uma estação de tratamento de efluente (ETE) doméstica ou industrial (SOUZA, 2011).

A osmose reversa (OR) e a nanofiltração (NF) são técnicas de filtração por membranas que permitem uma retenção de micropoluentes por meio de uma triagem molecular. Resultados descobertos na literatura comprovam que as técnicas citadas possuem teor de remoção eficiente para a ampla maioria dos micropoluentes emergentes, sendo inclusive encontradas concentrações remanescentes destes microcompostos frequentemente abaixo do limite de quantificação (SNYDER *et al.*, 2007).

Segundo Ferreira (2011), os resultados empregando técnicas com membranas de NF e OR em esgotos tratados ainda são escassos, apesar de que os processos não se apresentem economicamente competitivos com outros processos avançados, um exemplo para aplicação em larga escala de osmose reversa é a dessalinização de água do mar que apesar dos avanços tecnológicos ainda apresenta considerável custo energético. Ainda o autor cita que, na ozonização, as reações de oxidação podem incidir tanto na reação direta com o ozônio ou nos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que representam o mais intenso oxidante em água. As hidroxilas são formadas com a decomposição espontânea do ozônio e é também um oxidante de alta seleção que reage principalmente com ligações duplas, sistemas aromáticos ativados e aminas não protonadas. O procedimento da ozonização é um processo que tem apresentado eficiência na remoção de inúmeros dos micropoluentes emergentes, sendo encontradas eficiências entre 90% a 99% para vários fármacos, com exceção dos compostos usados como contraste de raios X, que mostraram baixa oxidação (HUBER *et al.* 2005).

2.5.1 Adsorção

Mohan & Pittman (2006) definem o processo de adsorção como o acúmulo de uma substância ou composto na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. O adsorvato é o material que se acumula na interface, o adsorvente é a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula. Veras (2006) acrescenta que, no processo também simultaneamente ocorre a reação inversa, denominada dessorção, no qual ao se igualarem (adsorção e dessorção) são estabelecidos o equilíbrio e a acumulação do adsorvato finaliza. O processo de dessorção pode ser originado, por exemplo, por modificações de outros compostos ou por uma concentração do adsorvato no afluente (VERAS, 2006).

Macedo (2012) ressalta que o fenômeno da adsorção pode classificar-se como física ou química, na qual a adsorção física consiste nas forças entre o adsorvato e a superfície do adsorvente que são relativamente fracas, parecidas com as forças de atração que prevalecem na condensação de vapores, conhecida como adsorção de *Van der Waals*. A adsorção química ou quimissorção ocorre quando elétrons são compartilhados ou transferidos entre o adsorvato e a superfície do adsorvente formando uma ligação química entre ambos sob forma mais intensa.

Duarte-Neto *et al.* (2014) citam que o conceito fundamental em ciência da adsorção é denominado de isotermas de adsorção, por descrever o equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração da solução contendo o adsorvato, em pressão e temperatura constante. Os autores explicam as formas que as isotermas podem adotar, que para a isoterma linear, a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio e não apresenta um limite máximo para a capacidade do adsorvente, a isoterma extremamente favorável é côncava para baixo por ser possível a obtenção da capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorvato na solução.

Já o inverso ocorre para as isotermas que apresentam a concavidade para cima, por apresentar a capacidade de remoção satisfatória só em condições de alta concentração de adsorvato. Por fim os autores salientam o caso limite das isotermas favoráveis, a irreversível, por ser independente da concentração, apresenta valores muito baixos de concentração para excelentes capacidades de remoção, ainda os autores trazem que as isotermas de adsorção têm por base dois aspectos, o equilíbrio e a cinética, no qual as derivações matemáticas obtidas adaptam-se à uma vasta faixa experimental de sistemas de adsorção (DUARTE-NETO *et al.* 2014).

Tagliaferro *et al.* (2011) citam que para a construção de uma isoterma de adsorção se faz necessário colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio, determinando-se de tal modo a quantidade de material adsorvido. Com a finalidade da descrição do comportamento dos processos de adsorção, são propostos diversos modelos para ajuste das isotermas de adsorção, tais como as isotermas mais difundidas: de Langmuir e Freundlich.

O modelo de isoterma de Langmuir foi um dos precursores e mais utilizado no estudo da adequação matemática as informações da adsorção (DUARTE *et al.*, 2014). A isoterma pode ser adquirida a partir de uma simples abordagem, considerando os seguintes pontos: no equilíbrio, as velocidades de adsorção e dessorção são iguais; a superfície do adsorvato possui todos os sítios de adsorção com a mesma energia de adsorção; as moléculas adsorvidas não se movem na superfície e também não interagem com as moléculas adjacentes, em outras palavras, formam monocamadas que estão adsorvidas na superfície (DUARTE *et al.*, 2014 *apud* LANGMUIR, 1916).

Conforme Febrianto *et al.* (2009), o modelo de *Langmuir* é descrito pela Equação 02:

$$Q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad \text{Equação 02}$$

As constantes $Q_{m\acute{a}x}$ e K_L podem ser determinadas a partir da linearização da expressão matemática da equação de Langmuir (Equação 03), no qual ao representar C_e/Q_e em função de C_e , resulta-se uma linha reta no qual a declividade e a ordenada na origem são utilizados para a determinação dos parâmetros K_L e $Q_{m\acute{a}x}$, respectivamente.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x} \times K_L} + \frac{C_e}{Q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação 03}$$

Onde:

Q_e = massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1})

C_e = concentração no equilíbrio do adsorvato em solução depois da adsorção (mg.L^{-1})

$Q_{\text{máx}}$ = constante empírica que indica a capacidade de adsorção (mg.g^{-1})

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L.g^{-1})

Febrianto *et al.* (2009) ainda citam outro modelo clássico em estudos de adsorção, o modelo de Freundlich. Esse modelo é largamente utilizado devido à sua capacidade de ajuste aos dados de adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado e continua sendo usado pela comunidade científica até hoje para superfícies heterogêneas. A equação pode ser descrita (Equação 04):

$$Q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 04}$$

A Equação do modelo de Freundlich pode ser também expressa na forma logarítmica linearizada (Equação 05), no qual ao representar $\log(Q_e)$ em função de $\log(C_e)$ resulta-se uma linha reta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para a determinação dos parâmetros n e K_F , respectivamente.

$$\log(Q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Equação 05}$$

Onde:

Q_e = quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg.g^{-1}).

C_e = concentração de adsorvato no equilíbrio (mol L^{-1}).

K_F, n = coeficiente a serem determinados empiricamente.

Conforme já citado anteriormente, Jesus (2016) ressalta a importância de estudos de equilíbrio da adsorção, contudo para se comprovar a eficácia da adsorção se faz necessário a identificação e investigação do tipo de mecanismo de adsorção em um determinado sistema, a cinética da adsorção. Segundo Duarte *et al.* (2014), a cinética da adsorção apresenta a velocidade de remoção do soluto, do meio solvente, sendo dependente das características físicas

e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental, já Nascimento *et al.* (2014) citam que a velocidade de remoção do soluto está relacionada com a transferência de massa de um ou mais componentes presentes da fase líquida para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão transitar através dos macroporos até as localidades mais internas da partícula.

Rodrigues (2015) acrescenta que, a cinética de adsorção delinea a velocidade de adsorção do soluto no adsorvente, no qual o tipo proporciona ter conhecimento da velocidade a que cada poluente é removido da solução, informação primordial para o planejamento dos tratamentos por adsorção. Para o estudo da cinética de adsorção existem diversos modelos cinéticos, pode-se destacar a equação de pseudo-primeira ordem e a equação de pseudo-segunda ordem. Segundo Andia (2009), a equação de pseudo-primeira ordem, definida também como a equação de Lagergren (1898), é uma das mais empregadas na avaliação dos processos de adsorção do soluto, de uma solução líquida, e fundamenta-se na capacidade de adsorção do sólido.

O modelo de Lagergren é expresso pela Equação 06:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 \times t \quad \text{Equação 06}$$

Onde:

Q_e = quantidade adsorvida do adsorbato por massa de adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

K_1 = constante da taxa de adsorção (min^{-1}).

Quanto ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, assim como o modelo cinético de primeira ordem, é fundamentado na capacidade de adsorção da fase sólida por descrever o comportamento do processo em todo o intervalo de tempo de contato, dos tempos curtos aos longos.

Segundo HO & McKay (1999) o modelo de pseudo-segunda ordem é representado pela Equação 07:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \times Q_t^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

Equação 07

Onde:

K_2 = constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Cabe ressaltar a importância de promoção da sustentabilidade do sistema, ao se pensar no processo de adsorção como alternativa de remoção de micropulentes emergentes, de analisar a possibilidade de regeneração do biocarvão para o reuso, observando os métodos que podem ser empregados. Pode-se utilizar, portanto, a regeneração térmica ou uma alternativa mais recente, no qual estudos realizados por Muranaka (2010) revelaram a possibilidade da utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA's) como uma técnica eficiente para a regeneração do carvão. O procedimento de POA's tem como princípio a degradação de compostos químicos por agentes oxidantes, mais comumente o peróxido de hidrogênio, tornando-os biodegradáveis ou até mesmo sem a formação de subprodutos quando a quantidade de oxidantes é bem avaliada (TAMBOSI *et al.* (2010).

2.6 Carvão ativado

2.6.1 Contextualização

Os materiais carbonosos ativados são utilizados em grande escala desde a Primeira Guerra Mundial, e desde então é empregado em taxas cada vez maiores devido às suas características às quais são responsáveis pela adsorção de micro e macromoléculas, os carvões ativados possuem uma estrutura microcristalina, com alto teor de poros e não grafítica (SCHULTZ, 2012).

Ferreira (2011) define que o carvão ativado, portador de uma elevada área superficial e estrutura altamente porosa, é um dos melhores adsorventes para a remoção de vários contaminantes e pode ser empregado para a purificação de efluentes em qualquer parte do

tratamento. O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais referidos em trabalhos relacionados à adsorção, devido a seu custo relativamente baixo, sendo uma alternativa na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água, é um material quimicamente inerte, e suas propriedades dependem da origem e tipo da matéria-prima, do processo e do tempo de ativação utilizados, além da apresentação final do carvão, cujas formas principais são a pulverizada (CAP) e a granulada (CAG), com as suas distintas aplicações (CALGON, 2011).

Claudino (2003) apresenta que o carvão ativado em pó é empregado com as mesmas finalidades que o carvão ativado granular, a diferença está no tamanho, aproximadamente 44 μm do pó e 0,6-4 mm do granular, no qual proporciona velocidades de adsorção mais aceleradas. Segundo Tambosi *et al.* (2010), o CAG é considerado como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos, tais como: os subprodutos derivados da desinfecção, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica. Conforme Ferreira (2011) existem diversos estudos na literatura a respeito da remoção de micropoluentes emergentes pela técnica de carvão ativado, seja através do uso CAP ou do CAG, porém, estes estudos são muito escassos quando se trata da utilização como matriz os efluentes de ETE's.

De acordo com Veras (2006) as principais vantagens do CAP são a flexibilidade no processo de dosagem e o menor custo de investimento, contudo tem como desvantagens o grande custo operacional, a impossibilidade de regeneração do produto e a dificuldade de remoção completa das partículas da água devido ao tamanho das partículas de CAP, que é um fator fundamental para a capacidade de adsorção de compostos orgânicos. No entanto deve-se atentar ao carreamento das partículas nas águas residuárias.

Conforme Calgon (2011), o carvão ativado pode ser produzido a partir de uma extensa variedade de materiais, sendo indispensável somente que a matéria-prima contenha alto teor de carbono. Os precursores utilizados na fabricação do carvão podem ser de origem vegetal (como madeira, cascas de coco e banana, bagaço da laranja), animal (como os ossos) ou mineral (como petróleo, carvões minerais, plástico e material betuminoso). Já Vieira *et al.* (2013) citam que dos fatores de maior influência nas propriedades dos biocarvões além das características do material precursor, também pode-se destacar a taxa de aquecimento, tempo de reação e a temperatura no qual ocorre a pirólise. Portanto, o tipo de matéria-prima e o método de ativação são fatores de ampla importância na preparação do carvão ativado com relação à formação da estrutura porosa do mesmo e à sua capacidade de adsorção. Todos os carvões ativados contêm

micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa altera consideravelmente conforme o precursor e o processo de fabricação empregado (CLAUDINO, 2003).

Gonçalves (2016) define biomassa como toda matéria orgânica, de origem animal vegetal ou de microrganismos, apta a ser transformada em energia, no qual é o único recurso orgânico renovável com grande disponibilidade no meio ambiente e que pode ser produzido de forma sustentável, além de possuir grande potencial econômico bem como elevada diversidade e quantidade de matérias primas. Jesus (2016) acrescenta que além da adsorção ser uma técnica amplamente voltada à aplicação da remoção de poluentes em meios contaminados, ressalta a importância do desenvolvimento de novos adsorventes que utilizem resíduos como matéria-prima para o tratamento de efluentes no qual inclusive são considerados como uma solução de baixo custo.

Macedo (2012) cita que o desenvolvimento tecnológico da produção de carvão ativado, no qual segue padrões econômicos adotados pelo mundo moderno, busca otimizar a relação custo/benefício dos materiais, de forma que se obtenha adsorventes a partir de matérias-primas de baixo custo, oriundas principalmente de resíduos urbanos e/ou industriais, ou seja, materiais que inclusive não possuem um descarte apropriado. Neste contexto, com a utilização da pirólise para o reaproveitamento da biomassa e de outros resíduos orgânicos, pode-se citar benefícios como a produção de energia, o manejo de resíduos e a diminuição da poluição do meio ambiente (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

2.6.2 Obtenção do carvão ativado

Conforme Benevides (2015), a pirólise é o mais antigo processo no qual consiste na degradação térmica de materiais orgânicos na ausência parcial ou total de oxigênio, gerando a “quebra” das moléculas mais pesadas em de menor massa molecular. O processo resulta em um carvão rico em carbono, com parte sólida (coque ou *char*), líquida (alcatrão) e uma fração volátil composta por vapores orgânicos, gases condensáveis, metano, monóxido e dióxido de carbono, no qual as proporções relativas dos componentes resultantes do processo dependem basicamente de fatores como a matéria-prima, o tempo reacional e a temperatura (BENEVIDES, 2015).

Fiorentin *et al.* (2012) mencionam a relevância do pré-tratamento de secagem da biomassa para o processo da pirólise, em especial o bagaço da laranja por apresentar um alto teor de umidade, cerca de 85% de base úmida. Espínola (2014) acrescenta que o processo de secagem está diretamente relacionado com a qualidade do produto gerado. Benevides (2015) corrobora com a importância das etapas para o processo da pirólise, desde a secagem, moagem e conversão termoquímica, principalmente citando um referencial bibliográfico sobre a pirólise da laranja.

Segundo Calgon (2011), a ativação de carbono, processo subsequente à pirólise, envolve basicamente dois processos, o de ativação térmica ou física e de ativação química. É a etapa fundamental para que se promova o acréscimo de área superficial, acarretando no aumento da porosidade do carvão e o surgimento de microporos e conforme as condições de carbonização, ativação, a própria origem do precursor carbonáceo, o carvão terá distintas características em sua estrutura, textura e propriedade superficiais (MACEDO, 2012).

Dos processos conhecidos para a preparação do carvão ativado, a ativação térmica é a mais difundida, a qual consiste na promoção da decomposição da matéria carbonácea através do aquecimento lento do material em fornos sob condições anaeróbias controladas. A ausência de oxigênio garante que o carvão não queime e se transforme num material orgânico poroso (FERREIRA, 2011). Após aquecimento, o produto é ativado, por exposição a uma mistura de vapor sob temperatura entre 900 e 1100°C no qual a difusão completa desse vapor em toda a massa do carvão é um fator importante, a estrutura resultante dos poros será de acordo com a quantidade de vapor e a temperatura empregada. Este processo de ativação gera microporos bem adaptados para a adsorção de compostos orgânicos e/ou minerais em fases líquida e gasosa. (MASSCHELEIN, 1992; KAWAMURA, 2000; CALGON, 2011).

O processo de ativação químico é o de menor frequência, consiste na desidratação inicial do material carbonáceo por meio de produtos como cloreto de zinco ($ZnCl_2$) ou ácido fosfórico (H_3PO_4) a uma temperatura entre 400 e 500°C e posterior ativação na ausência de ar, com temperatura no intervalo de 500 a 700°C. O processo de ativação gera poros mais abertos, adequados a adsorção de moléculas grandes (MASSCHELEIN, 1992; CALGON, 2011).

2.6.3 Caracterização do carvão ativado

A fundamental característica do carvão ativado é a porosidade, por avaliar o desempenho e oferecer a possibilidade de classificação do material (SCHULTZ, 2012). Conforme a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os materiais porosos podem ser classificados quanto à forma dos poros e respectivos tamanhos, quanto à forma podem ser poros abertos, denominados por terem contato com a superfície externa, mas com fim, ou então, atravessando todo o material, acarretando o transporte de compostos; os poros fechados formam um poro isoladamente. Quanto ao tamanho os carvões são classificados em macro, meso e microporos, no qual Bansal & Goyal (2005) classificam os microporos, carvões com diâmetro médio menor que dois nanômetros, mesoporos diâmetros entre dois a cinquenta nanômetros e os macroporos diâmetros superiores a cinquenta nanômetros.

Kalinke (2015) salienta que experimentos realizados pelo método de *Brunauer, Emmett e Teller* (B.E.T.) proporcionam informações relacionadas à caracterização de porosidade e área superficial das amostras. Ainda complementa que, o acréscimo da porosidade e da área de superfície estão diretamente relacionados aos processos de adsorção que ocorrem na superfície dos sólidos submetidos a tratamentos térmicos, no qual a área superficial pode ser condicionada pela perda de massa e do teor de carbono, de acordo com a variação de temperatura de obtenção em relação à biomassa *in natura* e a porosidade (volume e diâmetro de poros) ser condicionada pela origem da matéria-prima empregada para a obtenção do biocarvão, bem como as condições experimentais utilizadas no processo de pirólise, sobretudo pela temperatura (KALINKE, 2015).

Quanto à estrutura do carvão ativado, os poros são conhecidos como cilíndricos, como no carvão produzido a partir da casca de coco ou cônicos como acontece no carvão mineral. Os poros cônicos são os mais eficientes, pois adsorvem grandes e pequenas moléculas, simultaneamente, e os poros cilíndricos, devido à possibilidade de serem obstruídos por moléculas grandes e partículas coloidais na sua entrada, são pouco efetivos (MASSCHELEIN, 1992).

Segundo Ferreira (2012), a técnica da análise termogravimétrica (“*Thermogravimetric Analysis*”, TGA) que auxilia o estudo do processo de carbonização, consiste basicamente na variação de massa de uma determinada amostra em função da temperatura ou do tempo com uma programação controlada. Santos *et al.* (2012) complementam citando que a técnica permite

o registro constante da perda de massa de uma amostra submetida a um programa de temperatura, com variação de tempo ou temperatura, portanto é possível a interpretação do comportamento do material durante o processo da decomposição térmica, além do fornecimento de informações sobre as quais temperaturas a decomposição é mais pronunciada. Rowell (2005) cita que a derivada (“*derivative thermogravimetry*”, DTG) permite uma otimização na visualização dos dados obtidos pela TGA, no qual apresenta o conhecimento da taxa de perda de massa em função do tempo e da temperatura através de picos, no qual cada pico corresponde a uma determinada classe de substâncias.

Conforme Benevides (2015), a decomposição ocorre em cinco fases, no qual a primeira fase está relacionada à perda de umidade do material e ocorre em torno de 150°C. A segunda fase refere-se ao início da decomposição da hemicelulose, composta por diversos polissacarídeos ramificados que proporcionam baixa estabilidade térmica. A terceira fase refere-se à decomposição da celulose, a quarta fase é compreendida pela lignina remanescente que se decompõe a temperaturas elevadas, contudo a lignina se decompõe em uma ampla faixa de temperatura, ou seja, desde a fase da hemicelulose. E por fim, a fase da decomposição da pectina, um polissacarídeo estrutural encontrado nas camadas intercelulares das plantas terrestres, que completa seu processo até a temperatura de 400°C.

Santos *et al.* (2012) enfatizam que características como a resistência à degradação térmica deve ser investigada na eficiência e nos parâmetros cinéticos da decomposição do material para que seja possível inferir influências destes sobre a qualidade do carvão produzido, bem como sobre o rendimento gravimétrico, a análise das curvas permite a determinação da temperatura mais adequada à etapa de carbonização ou ativação dos mais diversificados tipos de materiais. Segundo Hammer *et al.* (2011), as medições, portanto são utilizadas para a determinação da estabilidade térmica e/ou oxidativa dos materiais, bem como exibir a perda de massa devido à perda de componentes, à decomposição dos polímeros, à combustão e os resíduos finais (como cinzas). Wang *et al.* (2014) complementam citando a importância da análise termogravimétrica dos materiais, por estimar as temperaturas utilizadas no processo de pirólise, principalmente quando inexitem publicações referentes ao material estudado.

De acordo com Zago (2010), a maioria dos sólidos os átomos estão ordenados em planos cristalinos e distanciados na mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda de raios X, portanto quando um feixe de raios X incide sobre os cristais, ocorre a penetração dos raios na rede cristalina interagindo com os átomos presentes, apresentando o fenômeno da difração,

técnica denominada por difração de raios X (DRX). Santos (2015a) conceitua a análise de difração de raios X, no qual consiste no espalhamento da radiação eletromagnética ocasionado pela interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos que compõe a amostra, sendo responsável pela determinação das estruturas cristalinas do determinado material.

Conforme Ramos (2014), a técnica DRX constitui um método prático e rápido, com níveis de resultados precisos configurando um dos principais métodos de caracterização microestrutural utilizado na identificação de materiais. As análises de um difratograma permitem a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, além da determinação do tamanho do cristal, da medida da distância entre os planos de átomos de uma rede cristalina e até a determinação das suas posições com exatidão (FERRAUTO e BARTHOLOMEW, 1997).

Ramos (2014) ainda complementa que a técnica é fundada na interação dos raios X com os elétrons dos átomos presentes no material a ser analisado. Os raios X após a colisão com os elétrons na amostra, altera sua trajetória e pode continuar na mesma fase e energia do raio incidente, resultando uma interferência construtiva, contanto para que ocorram, os átomos que originam o espalhamento devem encontrar-se organizados de maneira sistemática (estrutura cristalina), apresentando distanciamentos próximos aos do comprimento de onda da radiação incidente. Assim, portanto, os espalhamentos apresentam-se de forma periódica e então o efeito da difração é observado por diversos ângulos (RAMOS, 2014).

Dedavid *et al.* (2007) trazem que a microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido uma ferramenta de trabalho empregada pelos pesquisadores em várias áreas de concentração, uma vez que ela abrange um conjunto de técnicas que possibilitam a caracterização da morfologia do material, composição química e determinação da estrutura atômica, tanto de metais, cerâmicas e polímeros, como de espécimes biológicas. Costa Júnior (2014) corrobora citando que a técnica é ferramenta para diversas áreas de conhecimento, acrescentando que pode ser incluído o estudo de carvões ativados, para a promoção de detectar a existência e o tamanho dos poros do material carbonáceo.

O autor ainda ressalta que na MEV, os sinais de maior relevância para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados, conforme o feixe de elétrons primários vai realizando a varredura da amostra, os sinais vão sendo modificados de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários são responsáveis por fornecer imagem de topografia da superfície da amostra e pela aquisição das imagens de alta resolução, os retroespalhados proveem imagem característica de variação de composição. A MEV, quando

relacionado ao microscópio eletrônico de transmissão, a preparação das amostras é muito mais simples, outra vantagem é além da elevada profundidade de foco, é a possibilidade da combinação da técnica com a microanálise química, a qual identifica os elementos químicos presentes na amostra e sua respectiva proporção (DEDAVID *et. al*, 2007).

2.6.4 Biocarvão ou biochar

O biochar é a designação internacional para o biocarvão ou carvão bioativado, um termo recém-criado que é definido como “um produto rico em carbono (C) obtido quando a biomassa, como madeira, folhas e estrume, é aquecida em um compartimento fechado com pouco ou nenhuma provisão de oxigênio (O₂), e em temperaturas que variam entre 300°C a 800°C” (LEHMANN & STEPHEN, 2009). Já a *International Biochar Initiative* (IBI) padronizou sua definição como “um material sólido obtido a partir da conversão termoquímica de biomassa num ambiente limitado em oxigênio” (IBI, 2012).

A origem do biochar está associada à observação em solos habitados por índios, nos quais eram enterrados restos de vegetais e animais e com a ação da natureza os materiais beneficiavam a vida do solo e, por conseguinte a sua fertilidade. A prática de manejo foi aprimorando os solos da Amazônia, transformando-os em sustentáveis para agricultura de subsistência e foram denominados como Terra Preta de Índio - TPI (AHMAD *et al.*, 2014). Segundo os autores, a comunidade científica e agricultores em todo o mundo estão voltados com especial atenção aos segredos escondidos do biochar, por proporcionar uma excelente alteração no solo e por ser uma ferramenta significativa na gestão ambiental.

O Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA (2012) cita que o reaproveitamento da biomassa residual dos processos agrícolas/industriais proporciona uma oportunidade rumo à uma destinação sustentável dos resíduos, por contribuir para a mitigação e controle da poluição gerada pelos mesmos, além de ocasionar melhorias para as condições de saúde pública. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº. 12.305/2010) relata, dentre outras definições, sobre as diretrizes relacionadas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos. A Lei define o destino fim adequado, incluindo a reutilização, reciclagem, compostagem, recuperação e o aproveitamento energético, atentando-se a normas operacionais específicas de forma a evitar riscos à saúde pública e ao meio ambiente.

Lehmann & Stephen (2009) classificam quatro grandes áreas na gestão ambiental no qual o biochar se enquadra, é na melhoria do solo, na gestão de resíduos, atenuação das alterações climáticas e na produção de fontes renováveis de energia como gases e bio-óleo. Ahmad *et al.* (2014) complementam citando que a utilização de resíduos de biomassa para a produção de biocarvão não se restringe apenas ao econômico, contudo também como benéfica, pelo fato de que, reduz a biodisponibilidade de contaminantes, e conseqüentemente, diminui a contaminação e toxicidade no meio ambiente.

O biochar pode ser produzido a partir da pirólise da biomassa empregando o processo de decomposição térmica entre 300 e 800 °C, na ausência total ou parcial de oxigênio, comumente conhecida como pirólise, obtendo três produtos: carvão vegetal (combustível sólido ou biocarvão), bio-óleo (combustível líquido) e gás combustível contendo CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e outros hidrocarbonetos (LEHMANN *et al.*, 2009). As proporções obtidas irão depender de fatores como o tempo, a temperatura, além das características da biomassa utilizada, portanto as características do produto final estão relacionadas diretamente com a matéria prima usada e o método de processamento a que foi submetido a biomassa inicial (LEHMANN *et al.*, 2006), Jesus (2016) destaca a temperatura de preparo e a matéria-prima como os dois principais fatores que regem as propriedades do biocarvão, no qual o acréscimo da temperatura de pirólise acarreta a elevação da área superficial do biocarvão, conseqüentemente uma maior adsorção dos compostos químicos.

3. METODOLOGIA

3.1 Método e classificação da pesquisa

O método científico fornece os instrumentos para a realização da pesquisa, no qual a presente tese está baseada na dedução. Segundo Siena (2007), o método dedutivo introduz a reflexão, interpretação e conclusões do autor do estudo. O objetivo é elucidar o conteúdo das premissas, por meio de raciocínio em ordem descendente, a análise do geral para o particular.

No referido método, o pressuposto é que as premissas verdadeiras levam às conclusões verdadeiras, ainda o autor complementa que, o método dedutivo tem como ponto de partida o problema e as hipóteses que serão testadas pela observação e experiência, no qual consiste em submeter os sujeitos à ação de variáveis em condições controladas, analisando os resultados que as mesmas produzem (SIENA, 2007).

A partir do entendimento do problema a ser pesquisado, no caso é que os processos de tratamentos de águas residuárias atuais não são projetados para a retenção de micropoluentes emergentes, foi necessário definir as características essenciais à pesquisa e para atingir ao atendimento do objetivo proposto, portanto o estudo é definido como uma pesquisa do tipo experimental descritiva, sob forma quantitativa, sendo desenvolvida através de referenciais bibliográficos e dados coletados ao longo do experimento.

Matheus (2011) apresenta o seguinte entendimento sobre a pesquisa:

“A pesquisa não é apenas o desdobramento de teorias científicas. É também uma atividade na qual certos aspectos práticos precisam ser executados introduzindo assim outras questões éticas no trabalho do pesquisador. Os fundamentos teóricos da pesquisa estão relacionados com a metodologia, mas sua execução tem certos desdobramentos práticos que envolvem outros aspectos de caráter ético. Entende-se por *prático*, no caso da pesquisa, tanto o conjunto das operações experimentais como também a aplicabilidade dos seus resultados. No que se refere ao aspecto experimental, o pesquisador necessita planejar e executar um conjunto de operações que exigem uma execução cuidadosa e controlada” (MATHEUS, 2011, p. 18).

Conforme Herlinger (2012) a pesquisa do tipo experimental versa na determinação de um objeto de estudo e na seleção de variáveis que podem ser capazes de influenciar. Siena (2007) salienta que a pesquisa experimental é caracterizada pela manipulação de uma ou mais variáveis e pela designação aleatória dos sujeitos que compõem os grupos experimentais, o processo compreende basicamente em submeter o grupo experimental a algum tipo de influência (ação de uma variável independente) e acompanhar os grupos para verificar se após a interferência há diferenças significativas. Define-se também como pesquisa descritiva pelo trabalho objetivar estabelecer relações de causa e efeito dos fenômenos, relações entre as variáveis (SIENA, 2007).

Segundo Perdigão (2011), a pesquisa quantitativa almeja a solução do problema teórico ou prático, de ordem numérica, a partir do qual se formula uma hipótese e se define um plano de pesquisa que permita testar as hipóteses e extrair as conclusões, ou seja, no trabalho em laboratório para caracterização do material, foram realizados testes com dois diferentes tipos adsorventes para que os resultados direcionem às discussões e posteriores conclusões.

Quanto aos resultados, conforme a pesquisa quantitativa, Siena (2007) cita que a pesquisa quantitativa é caracterizada pela utilização da quantificação tanto nas modalidades de coleta de informações quanto no tratamento destas por meio de técnica estatística. Richardson (1999) diz que, o ponto de partida é que tudo pode ser quantificável e traduzido em números, a pesquisa quantitativa, está voltada ao descobrimento e classificação da relação entre variáveis, bem como a busca de relação de causalidade entre os fenômenos. Apresenta-se sob forma objetiva a precisão dos resultados, evitando distorções de análise e interpretações, e possibilitando margem de segurança quanto a inferências.

A pesquisa apresenta-se também sob forma bibliográfica uma vez que se apoiou em fontes teóricas e periódicos científicos que demarcaram o estudo, em geral livros, teses, artigos e materiais disponibilizados na Internet. Os procedimentos deste tipo de pesquisa são fundamentais e proporcionam ao pesquisador a cobertura de amplo leque de informações e interpretações dos fenômenos estudados (SIENA, 2007).

3.2 Produção do bioadsorvente

O Brasil é o país com maior área produtiva de laranja no mundo, no qual o Nordeste é responsável por dez por cento da produção nacional e aproximadamente 90% do percentual localiza-se nos Tabuleiros Costeiros da Bahia e de Sergipe, produtores de laranja variedade Pêra - *Citrus sinensis* (CARVALHO *et al.*, 2016).

A primeira proposta da presente tese para a produção do biocarvão visava a utilização de um reator artesanal adaptado do tipo TLUD (*Top-Lid Updraft Gasifier*) desenvolvido pela *International Biochar Initiative*. A matéria prima utilizada foi o bagaço da laranja, variedade Pêra, proveniente das lanchonetes do próprio Campus, no qual a destinação diária dos resíduos é realizada em recipientes comuns, cabe ressaltar que esse tipo de resíduo possui um elevado potencial de fermentação e desde que não destinado adequadamente, gera risco de contaminação ao meio ambiente.

Na produção do bagaço, o material coletado foi devidamente espremido, lavado e acondicionado em estufa até apresentar-se totalmente seco, por cerca de 72 horas. Antes do processo de produção do carvão, o bagaço da laranja seco foi pesado antes e após a carbonização para que pudesse obter o rendimento do processo.

O bagaço da laranja seco (Figura 01) foi previamente acondicionado no reator artesanal (Figura 02) localizado no Campus Rural, propriedade da Universidade Federal de Sergipe/UFS. O tambor externo tem a capacidade de 200 litros, com dimensões de 0,85 m de altura e 0,60 m de diâmetro e o tambor interno, no qual a matéria-prima foi depositada, tem capacidade de 100 litros, o espaço compreendido entre os tambores foi preenchido com restos de madeira da construção civil e/ou galhos secos de poda das árvores do próprio local (Figura 03).

Figura 01 - Bagaço da laranja *in natura* e após estufa



Fonte: Própria autora, 2016.

Figura 02 - Reator artesanal TLUD (*Top-Lid Updraft Gasifier*)



Fonte: Própria autora, 2016.

Figura 03 - Material para carbonização no interior do tambor menor



Fonte: Própria autora, 2016.

O tempo de carbonização da laranja foi de 55 minutos a uma temperatura média de 550°C, observado a partir de pré-testes realizados para a obtenção do bioadsorvente. Ao término do tempo foi retirado o tambor interno, sendo resfriado totalmente com adição de água no seu interior, obtendo-se o carvão do bagaço da laranja (Figura 04). O mesmo foi devidamente peneirado em malha de 2 milímetros para obtenção do CAG.

Figura 04 - Carvão do bagaço da laranja



Fonte: Própria autora, 2016.

Contudo foi observado que, após a produção em pré-teste, o sistema não teve a capacidade energética suficiente para carbonizar toda a matéria orgânica presente no bagaço da laranja, conseqüentemente foi necessária a produção do material em condições controladas em forno tipo mufla para obtenção de um produto mais uniforme em suas características físicas.

A matéria prima utilizada para carbonização via mufla foi obtida de forma similiar ao citado anteriormente, o bagaço da laranja (Figura 05) foi proveniente das lanchonetes e restaurantes do próprio Campus. O bagaço coletado foi devidamente lavado em água corrente, espremido, cortado em pedaços de 1x1 cm e acondicionado em bandejas na estufa por 48 horas à temperatura de 105°C. Após o processo de secagem, o bagaço da laranja seco foi moído em um macro moinho de facas, tipo Willey – MA340, modelo Marconi com peneira de 20 mesh e acondicionado em sacos plásticos, posteriormente todo o material produzido foi devidamente homogeneizado.

Figura 05 – Bagaço cortado *in natura* e bagaço após estufa

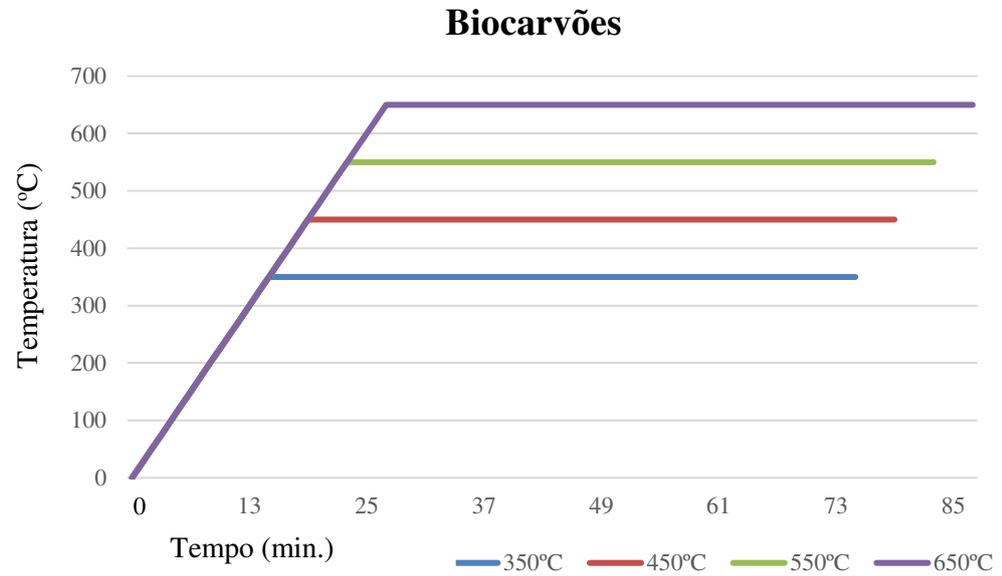


Fonte: Própria autora, 2017.

Para otimização da etapa de carbonização em mufla foram realizados quatro ensaios com o bagaço de laranja moído a diferentes temperaturas. Cada amostra foi aquecida em temperaturas de 350°C, 450°C, 550°C e 650°C (Figura 06), com taxa de aquecimento de 25°C.min⁻¹. Após atingir a temperatura determinada, permaneceram por 60 minutos em forno tipo mufla Jung (Figura 07). Foram utilizados para cada temperatura do carvão 100 gramas de

bagaço moído acondicionado em quatro cadinhos (25 gramas cada) e foram anotadas suas respectivas massas e calculados os rendimentos (Figura 08).

Figura 06 – Biocarvões com taxa de aquecimento de $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

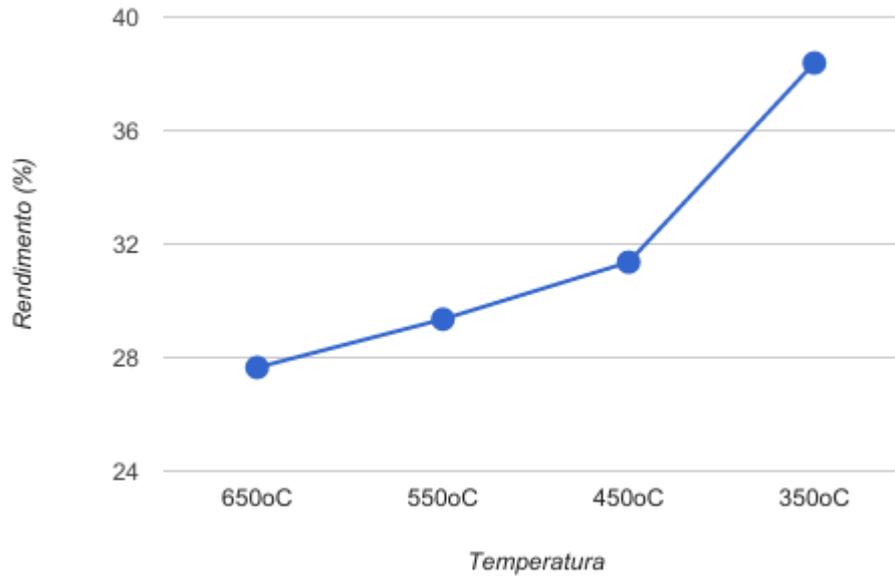


Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 07 – Mufla Jung



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 08 – Rendimento dos biocarvões em cada temperatura

Fonte: Própria autora, 2017.

Cada carvão com sua respectiva temperatura de produção e o bagaço da laranja moído *in natura* foram homogeneizados e pesados 3 gramas de cada em *beckers* no qual foi adicionado 25 mL de água destilada, agitado e filtrado com papel filtro. Após o procedimento foi adicionado 5 mL de água para medição da condutividade elétrica e posterior determinação do pH da solução. De acordo com a coloração, condutividade elétrica e pH foi selecionado o carvão produzido a 550°C.

No processo para a produção do carvão a 550°C, o bagaço da laranja seco foi pesado em balança de precisão (Figura 09) antes e após a carbonização para a obtenção do rendimento do processo. Foram utilizados 18 cadinhos de porcelana com 25 gramas cada um (Figura 10), com taxa de aquecimento de 25°C.min⁻¹, atingindo a temperatura de 550°C foi mantido em mufla por 60 minutos. Após o resfriamento da mufla, o material foi colocado em dessecador para que fosse isento de umidade para após ser pesado em balança precisão. O processo foi conduzido em atmosfera isenta de oxigênio em mufla do tipo normal.

Figura 09 – Balança de precisão



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 10 – Cadinhos de porcelana com material moído



Fonte: Própria autora, 2017.

O procedimento foi repetido até a obtenção de um quilo de carvão, no qual todo o material foi homogeneizado para utilização nas análises de caracterização do biocarvão e na composição de filtros.

3.3 Caracterização do material adsorvente

Todas as caracterizações realizadas na presente tese foram constituídas por três amostragens: biocarvão, carvão comercial ativado e bagaço de laranja *in natura*, para que

pudessem ser realizados comparativos no comportamento físico-químico entre si. Na literatura, as técnicas de maior importância e mais utilizadas para o conhecimento das propriedades físico-químicas dos materiais citados são a termogravimetria, *Brunauer-Emmett-Teller* (B.E.T.), a microscopia de varredura eletrônica (M.E.V.) e a Difração de raios X (DRX), no qual estão descritas a seguir.

As determinações da área superficial, volume do poro e porosidade média do bagaço da laranja *in natura*, do biocarvão e do carvão comercial ativado foram realizadas em um equipamento de marca *Quantachrome*, modelo NOVA 1000e (Figura 11). O método utilizado foi o desenvolvido por *Brunauer-Emmett-Teller* (B.E.T.) no qual primeiramente as três amostras foram submetidas a um processo de desgaseificação a 100°C durante cerca de 2 horas e posteriormente submetidas ao processo de adsorção física de nitrogênio gasoso nas superfícies externas e internas das amostras a 77 K e a uma pressão de vapor relativa de 0,35, a quantidade de gás adsorvido depende da sua pressão de vapor relativa e se comporta de forma proporcional às superfícies totais das amostras. As análises foram realizadas no Laboratório de Ciências de Materiais, no Departamento de Ciências de Materiais/UFS.

Figura 11 – Equipamento B.E.T.



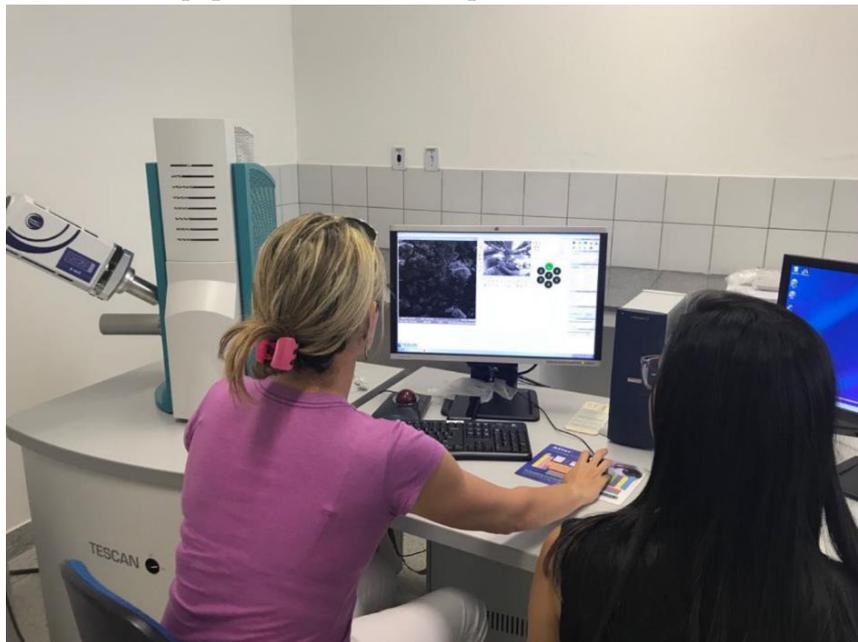
Fonte: Própria autora, 2017.

A caracterização pela termogravimetria foi realizada no laboratório de termogravimetria no departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, as análises obtidas das amostras foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, no qual consiste em uma

balança sensível, em escala de μg , acoplada a um forno programável em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 26 a 900°C em cadinho de platina.

Para o conhecimento da morfologia do material e o mapeamento da composição elementar dos sólidos, foram realizadas análises em um microscópio eletrônico de varredura – M.E.V., marca Tescan® (Vega 3) acoplado a um espectroscópio de elétrons secundários (Figura 12), no qual conferiu uma melhor visualização das superfícies das amostras, através do programa VegaTC. Segundo Dedavid *et al.* (2007), a M.E.V. utiliza um feixe de elétrons ao invés de fótons, permitindo a eliminação do problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca do microscópio óptico convencional. Para as medidas M.E.V. primeiramente a superfície das três amostras, estas fixadas com fita de carbono dupla face, passaram por um processo de metalização com uma fina camada de ouro, através de uma metalizadora e foram posicionadas no campo das lentes. Todas as medições bem como o processo de metalização das amostras foram realizadas no Laboratório de Microanálises, do Condomínio de Laboratórios Multiusuários da Geociências (CLGeo), situado no prédio da Pós-Graduação em Análises de Bacias – PGAB, UFS.

Figura 12 – Equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

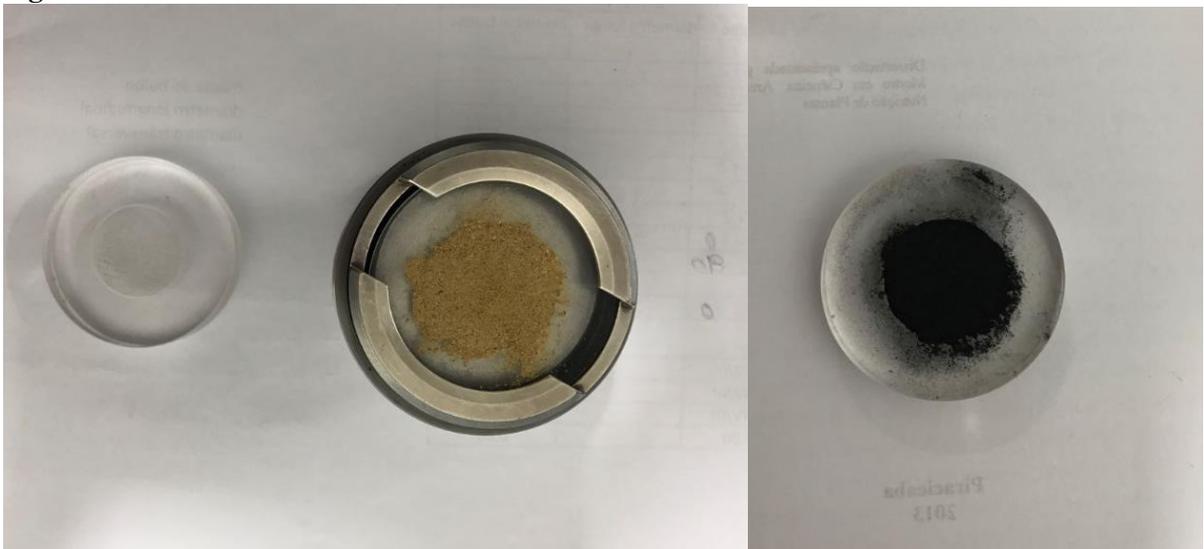


Fonte: Própria autora, 2017.

As análises por difração de raios X (DRX) foi realizado no laboratório de difratometria de raios X no departamento de física da Universidade Federal de Sergipe, no qual consistiu na preparação das três amostras (Figura 13): bagaço de laranja moído *in natura*, carvão do bagaço da laranja e o carvão comercial ativado, que foram acondicionadas e niveladas em células de acrílico separadamente e posteriormente em cápsulas metálicas no qual foram acopladas por força eletromagnética no equipamento D8 Advance modelo Bruker/BfS 02/09 VRöV (Figura 14). Com a voltagem de 40 kV e uma corrente de 40 mA, conferindo uma potência de 1600 W e proporcionando uma variação de ângulo de 5 graus a 65 graus, por 1599 segundos cada amostra foi devidamente analisada e pelo software apresentou os dados resultantes bem como os gráficos de cada amostra.

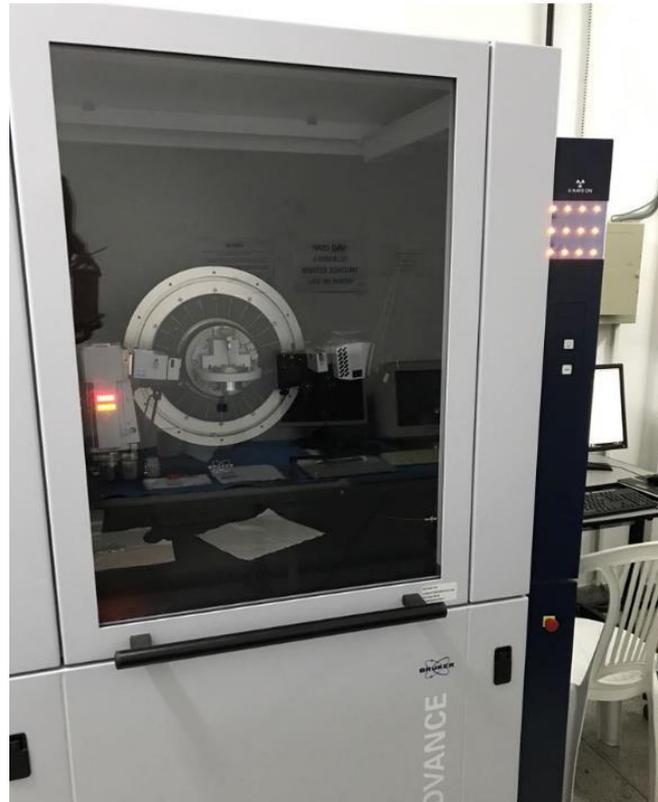
Basicamente o processo consistiu em incidir um feixe de raios X sobre os planos cristalinos do sólido, que interagiram com os átomos presentes, desencadeando o fenômeno da difração, toda substância gera um padrão conhecido e sempre gerará o mesmo padrão, portanto a análise foi utilizada para a determinação da “digital” do biocarvão, do carvão comercial ativado e do bagaço da laranja *in natura*.

Figura 13 – Amostras do DRX



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 14 – Equipamento DRX



Fonte: Própria autora, 2017.

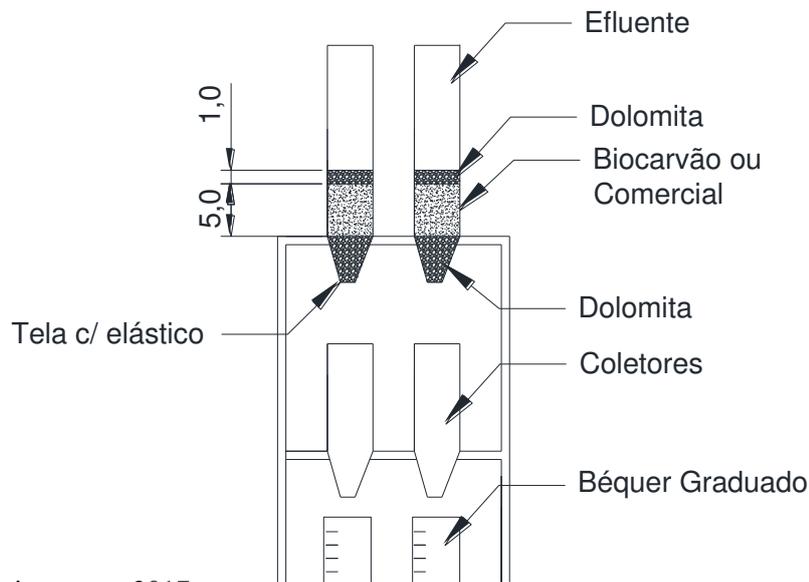
3.4 Ensaio

Para estudar o comportamento da aplicação em reuso da água pós-tratamento, foi necessária a montagem de dois filtros adsorventes (biocarvão do bagaço da laranja e carvão comercial ativado) no qual realizou-se as análises agronômicas da cultura do rabanete, bem como análises químicas da água, do efluente e do solo, estas realizadas em duplicata. Já para o estudo da capacidade de retenção do fármaco, foi necessária a montagem de um filtro adsorvente com biocarvão do bagaço da laranja e a utilização de um dos filtros adsorventes com biocarvão empregado nas análises agronômicas e química da água, do efluente e do solo.

Todas as colunas de filtração foram constituídas por garrafas plásticas acopladas de diâmetro aproximado de 5 cm e comprimento de 22 cm apoiadas em bancada de madeira (Figura 15); o biocarvão e o carvão comercial ativado foram dispostos no interior de sua respectiva coluna com altura de 5 cm e entre camadas de dolomita com altura na parte superior

de 1 cm e na parte inferior de 2 cm. A função da dolomita consistiu em promover o confinamento dos materiais adsorventes, já as propriedades de adsorção e remoção de substâncias químicas e orgânicas cabem aos carvões ativados (TEIXEIRA *et al.* 2015). Os tubos foram dispostos verticalmente e em suas extremidades inferiores foram colocadas telas presas a elásticos para a contensão de todo o sistema. Foram colocados recipientes plásticos abaixo dos filtros para as devidas coletas do efluente filtrado e medidos os volumes em *beckers*.

Figura 15 - Esquema da estrutura para a execução da filtragem da água residuária doméstica e respectiva coleta dos efluentes



Fonte: Própria autora, 2017.

Para promover a alimentação dos filtros foram adaptadas mangueiras em seringas plásticas para que não houvesse impacto da altura de queda do efluente no sistema. Para o experimento da resposta biológica, diariamente foi requerida uma coluna de efluente de 14 cm em cada filtro e após a filtragem, foram medidos os volumes filtrados e medidos pH e condutividade elétrica de todos os quatros tratamentos para irrigação da cultura.

O efluente utilizado na pesquisa foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto do bairro Rosa Elze. A ETE trata as águas residuárias geradas pelos bairros do Rosa Elze e do Eduardo Gomes, atuando com vazão aproximada de $7,6 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, composta por cinco lagoas de estabilização disposta em série, sendo duas facultativas e três de maturação perfazendo uma área total de 29.650 m^2 (CARVALHO *et al.*, 2013).

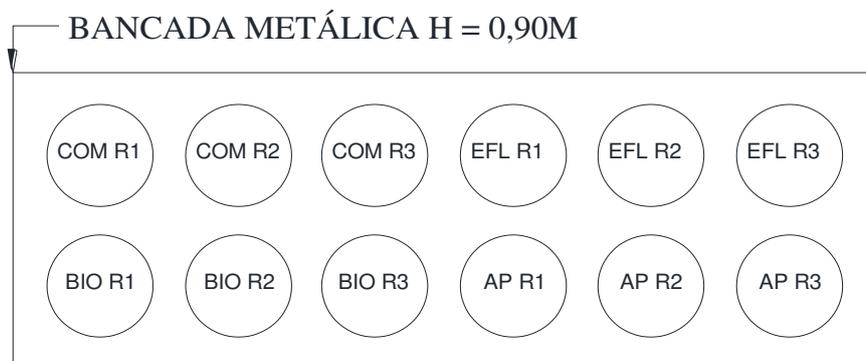
Para o direcionamento do estudo a uma classe de fármacos, foram realizadas visitas aos postos de saúde que atendem a toda a área do Rosa Elze e em entrevista com médicos,

diretoras, agentes de saúde, responsáveis na distribuição de medicamentos foi observado a utilização de antibióticos, no qual o fármaco tetraciclina estava presente na lista. Para a análise da resposta biológica dos carvões estudados, a cultura irrigada escolhida foi o rabanete devido ao fato de possuir um ciclo curto bem como a possibilidade do cultivo em vasos em casa de vegetação. Como o projeto possui o viés sustentável foi considerada na presente tese, a questão do reuso da água para fins agronômicos.

3.4.1 Análise agronômica e química da água, do efluente e do solo (resposta biológica)

Para que se analisasse a resposta biológica do bioadsorvente, foi conduzida em casa de vegetação em condições controladas a irrigação da cultura rabanete, no qual foram compostos por 12 vasos com volume aproximado de 1,5 litros, quatro tratamentos com três repetições cada (Figura 16). O solo utilizado para o cultivo do rabanete foi coletado no Campus Rural no qual foi devidamente peneirado e homogeneizado. Para tomar conhecimento da composição do solo, foi realizado um ensaio no ITPS no qual foi retirada uma amostra com aproximadamente 500 gramas. Com o perfil da composição do solo foram realizados os cálculos para a calagem por observar o baixo pH do solo bem como o índice de saturação de bases. Portanto foram introduzidas 2,4 gramas de calcário magnesiano em cada vaso contendo o solo e foi promovida a umidificação de todos os vasos por 30 dias como forma de melhorar a incorporação do material. Nos vasos testemunhos, irrigados com água potável (AP), foram homogeneizados 55,40 gramas de terra vegetal.

Figura 16 – Vista superior dos vasos da cultura do rabanete



Fonte: Própria autora, 2017.

Após o término da calagem, foi realizada a adubação de 0,4 grama de superfosfato triplo nos vasos testemunhos AP de acordo com a indicação para a cultura (FILGUEIRA, 2012) e a semeadura, no qual foram utilizadas as sementes adquiridas da empresa ISLA Sementes, Rabanete Saxa – *Raphanus sativus*. A semeadura foi feita em fileira única no centro do vaso conforme Figura 17 e então realizada a irrigação de saturação até a germinação, composta por 400 mL de água potável uma vez por dia, objetivando a possibilidade de germinações uniformes e um adequado desenvolvimento radicular das plântulas. Após 20 dias da semeadura, quando a germinação em todos os vasos ocorreu de forma satisfatória, foi feito o desbaste para que cada vaso ficasse com uma planta e foi dado início a irrigação diferenciada por tratamentos, com água potável (AP), água residuária tratada (EFL) e água residuária tratada após filtragens (BIO e COM).

Figura 17 – Vasos semeados. Detalhes: sem e com adubação



Fonte: Própria autora, 2017.

O experimento contou com quatro fontes distintas de água: água coletada diariamente em uma torneira, situada no laboratório de química ambiental – LQA/UFS, água residuária tratada, proveniente da ETE Rosa Elze (Figura 18), localizada no município de São Cristóvão - SE, água residuária tratada proveniente da filtração diária com carvão comercial ativado e água residuária tratada proveniente da filtração diária com biocarvão, a água residuária foi coletada (Figura 19) e transportada semanalmente até o laboratório em reservatório plástico de 10 litros com tampa e acondicionada em reservatórios plásticos de 5 litros com tampa em refrigerador. Cabe salientar que a UFS possui duas fontes distintas de abastecimento de água, uma diretamente fornecida pela companhia de abastecimento de água local (DESO) e a segunda fonte através de poços distribuídos ao longo do Campus.

Figura 18 – Vista frontal das lagoas da ETE Rosa Elze



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 19 – Coleta semanal do efluente



Fonte: Própria autora, 2017.

A irrigação diferenciada foi feita diariamente com provetas de 50 mL e 15 mL diretamente no solo do vaso, semelhante a uma irrigação por superfície. A quantidade a ser irrigada foi calculada de acordo com o método padrão FAO 56 utilizando a equação de Penman-Monteith, para obtenção da ET_0 , a evapotranspiração de referência, sendo multiplicada pelo coeficiente de cultivo da cultura (k_c) obtendo a evapotranspiração potencial da cultura em mm.dia^{-1} .

As variáveis meteorológicas utilizadas na equação de Penman-Monteith (temperatura, umidade relativa do ar, radiação solar e velocidade do vento) foram obtidas diariamente por meio da estação meteorológica automática (Figura 20) instalada dentro da casa de vegetação e o coeficiente de cultivo do rabanete foi definido pelo documento FAO 56 (ALLEN *et al.*, 1998).

O desenvolvimento da cultura (Figura 21) apresentou-se dentro da normalidade, não houve presença de pragas e doenças típicas da cultura, porém um vaso não apresentou germinação das sementes, contudo encontra-se dentro do percentual de sementes que não germinam conforme orientação do fabricante ISLA sementes.

Figura 20 – Estação meteorológica automática



Fonte: própria autora, 2017.

Figura 21 – Desenvolvimento da cultura



Fonte: própria autora, 2017.

A colheita foi realizada 43 dias após sementeira, portanto as plantas foram retiradas dos vasos de forma a manter a integridade das mesmas, no qual os solos foram colocados em sacos plásticos para a homogeneização dos mesmos com seus tratamentos para posteriores análises da composição de solo no ITPS obedecendo a quantidade mínima para análise de 500 gramas para cada amostra de solo. As plantas foram devidamente identificadas, colocadas em sacos plásticos e levadas ao laboratório de química ambiental para obtenção dos parâmetros de massa do bulbo em balança digital, bem como medidas dos diâmetros longitudinais (DL) e

diâmetros transversais (DT) com régua graduada. Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível de 0,05 de probabilidade no programa estatístico SISVAR.

Quanto às análises físico-químicas das fontes hídricas utilizadas para irrigação, ao longo do experimento foram coletadas duas amostras de cada filtro, de água potável e de efluente coletado direto das lagoas de estabilização, no qual foram imediatamente acondicionadas em recipientes plásticos e levadas ao Instituto Tecnológico de Pesquisas do Estado de Sergipe – ITPS, as análises constituíram na determinação de fósforo total, magnésio, manganês total, cobre, ferro, zinco. As análises de pH e condutividade elétrica foram realizadas diariamente no próprio LQA com aparelho de pH modelo Ion pHB 500 e condutivímetro modelo Lutren CD-4301 em beakers de vidro.

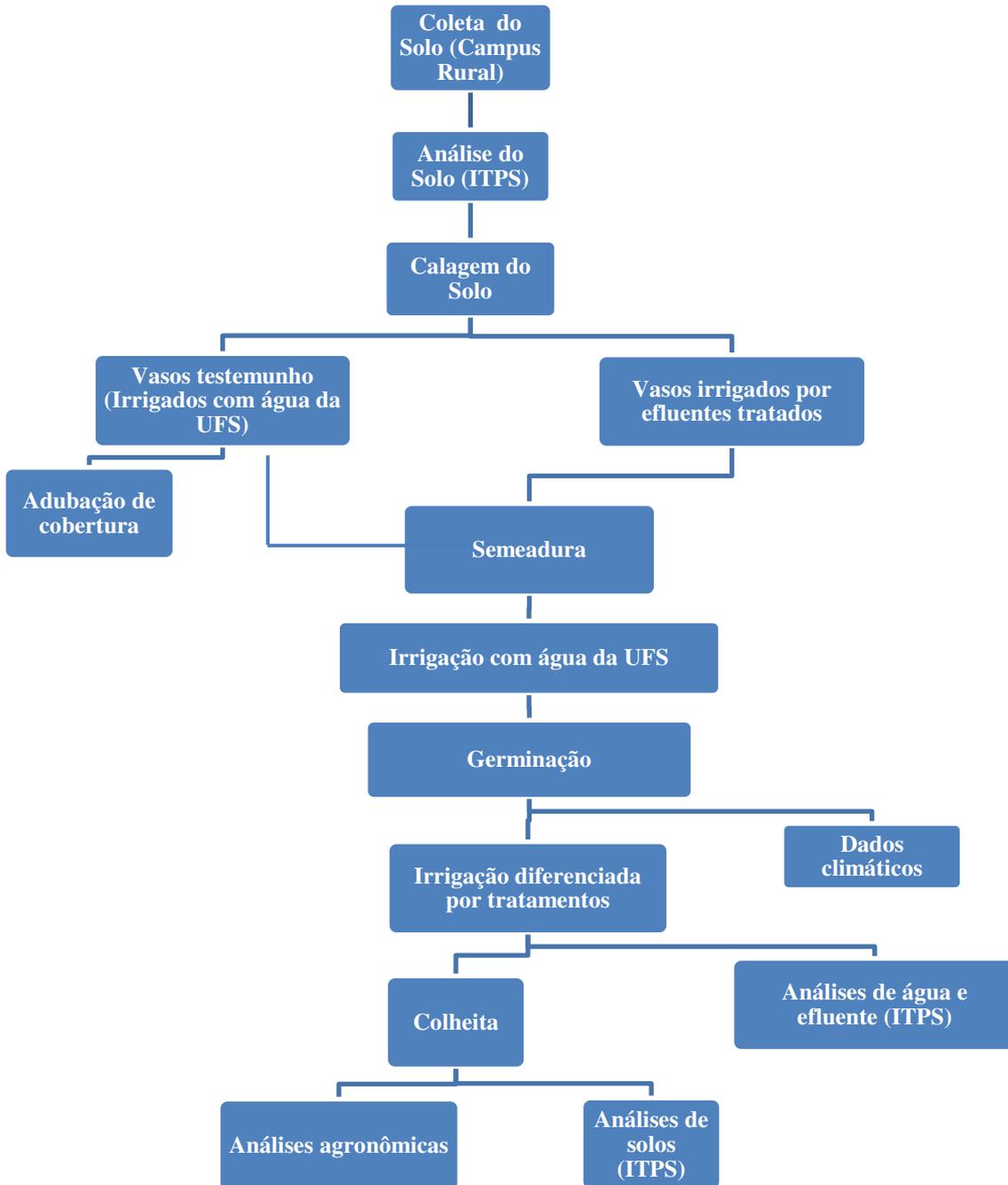
Quanto às análises microbiológicas, foram coletadas duas amostras de água/efluente de cada um dos quatro tratamentos, no qual foram imediatamente acondicionadas em recipientes de vidro fornecidos pelo ITPS e levadas juntamente com as análises físico-químicas ao ITPS em isopor com gelo no menor intervalo de tempo possível.

Quanto às análises de solo, após a colheita dos rabanetes, os solos de cada tratamento foram homogeneizados e coletados em sacos plásticos devidamente identificados contendo 500 gramas cada e levados ao ITPS para as análises de solos finais.

Para mensurar a eficiência dos adsorventes, foram realizados duas vezes o procedimento de filtragem em ambos os tipos de filtros até a observância de mudança de coloração do efluente.

O fluxograma a seguir (Figura 22) ilustra todo o caminho percorrido para a resposta biológica da tese.

Figura 22 – Fluxograma da resposta biológica

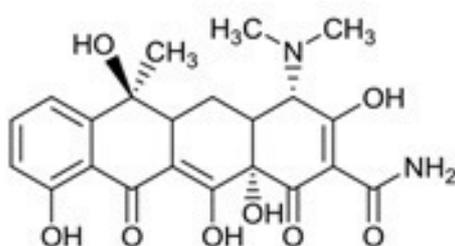


Fonte: Própria autora, 2017.

3.4.2 Interações com fármaco

Todas as análises com o fármaco tetraciclina foram realizadas através da espectrofotometria UV – Vis no Laboratório de Química Ambiental da Universidade Federal de Sergipe com o espectrofotômetro marca Biochrom. A tetraciclina produzida pela Sigma-Aldrich possui estrutura molecular conforme a Figura 23 (C₂₂H₂₄N₂O₈).

Figura 23 – Estrutura molecular da tetraciclina (C₂₂H₂₄N₂O₈; PM: 444,435g.mol⁻¹; PE: 790,622°C)



Fonte: Farmacopéia Brasileira, 2010.

Para a preparação e quantificação da solução do fármaco foi pesada a massa da tetraciclina em uma balança analítica, a massa foi dissolvida em água destilada em um balão volumétrico. A solução de tetraciclina em concentração de 0,44 mg.L⁻¹ teve espectro de absorção molecular verificado no intervalo de 300 a 800 nm em que foi observado um pico de absorção máxima em 273 nm. Foi construída, portanto, a curva de calibração da tetraciclina ao comprimento de onda de 273 nm, seguindo o método de validação de proposta pelo INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) revisado em 2016, conforme o seguinte procedimento:

- Linearidade:

A curva de calibração foi obtida em função da média de sete experimentos empregando uma série de diluição, neste caso, na ordem de 44,4 mg.L⁻¹ a 0,44 mg.L⁻¹ visando a obtenção de

um comportamento linear da concentração do fármaco em função da absorvância como definição da faixa de trabalho analiticamente válida para a quantificação.

- Precisão:

A precisão é um importante critério de validação pois representa a repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados obtidos a partir de um método de análise. Neste estudo a precisão foi expressa através do coeficiente de variação (CV) das medidas de absorvância em cada concentração, no comprimento de onda de 273 nm. O coeficiente de variação é calculado a partir dos valores de média e desvio, conforme a Equação 08:

$$CV = s/x*100$$

Equação 08

Onde:

s = desvio-padrão das medidas de absorvância

x = concentração média determinada

- Limite de Detecção (LD):

O limite de detecção foi obtido a partir do método simplificado onde o parâmetro é definido em função da Equação 09:

$$LD = 3,3s/b$$

Equação 09

Onde:

s = desvio-padrão da leitura dos brancos

b = coeficiente angular da curva analítica

- Limite de Quantificação (LQ):

Em leituras do branco com adição de concentrações variadas do analito próximas ao Limite de Detecção foram obtidos os valores do desvio padrão de sete repetições em função da concentração do analito e atribuído o valor de LQ, calculado a partir da Equação 10:

$$LQ = 10s/b$$

Equação 10

Onde:

s = desvio-padrão da leitura dos brancos

b = coeficiente angular da curva analítica

- Robustez

A robustez do método foi avaliada na medição dos valores de absorvância no comprimento de onda de 273 nm da solução de fármaco na concentração de 222,2 mg.L⁻¹ em diferentes condições de temperatura, pH e força iônica. Para as leituras de diferentes temperaturas foi empregado o método de banho maria para aquecimento e resfriamento por gelo. O pH da solução foi modificado utilizando NaOH e HNO₃ em concentrações de 0,01 mol.L⁻¹. Para a variação de força iônica na solução foi utilizada soluções de NaCl em concentrações de 0,01 a 0,10 mol.L⁻¹ e medidas de condutividade elétrica.

Na realização dos ensaios de adsorção foram utilizados aos *erlenmeyers* contendo 25mL de solução do fármaco pequenas quantidades de massa do biossorvente. Os experimentos foram conduzidos em agitador mecânico com agitação e temperatura controladas.

- Influência de pH:

O efeito de pH no processo de adsorção foi analisado nas faixas de 4, 7 e 10. Para o ajuste da fase ácida e básica foram adicionados soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, respectivamente, em *erlenmeyers* com 25 mL da solução de tetraciclina (44,4 mg.L⁻¹) e massa de carvão igual à 0,5 grama.

- **Influência da temperatura:**

Os ensaios de adsorção foram conduzidos nas temperaturas de 25, 30, 35°C. Mantendo as condições de agitação, concentração do analito no volume de 25 mL e massa de reagentes iguais à 200 rpm, 44,4 mg.L⁻¹, massa de 0,5 grama.

- **Isotermas de adsorção:**

Para avaliar a capacidade adsortiva do biocarvão e determinar a melhor isoterma para o processo em questão, ensaios de adsorção foram realizados nas condições de agitação igual a 200 rpm, volume de 25 mL da solução de tetraciclina (59,10 mg.L⁻¹), e temperatura de 25°C, variando apenas a massa de biocarvão em valores de 0,03 a 0,5 grama. Os dados obtidos foram tratados de acordo com a revisão da literatura de modo a diagnosticar a natureza do processo de adsorção.

- **Cinética de adsorção:**

Para análise da cinética do processo de adsorção foram realizados ensaios com o volume de 25 mL da solução de analito na concentração de 66,7 mg.L⁻¹ em contato com massa de carvão ativado igual à 30 mg em *erlenmeyers*. Foi observado o decaimento da concentração da solução até o equilíbrio, ao obter a absorbância de amostras retiradas em intervalos de tempo pré-determinados. Após, foi feito o ajuste dos dados aos modelos matemáticos cinéticos de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda ordem.

3.5 Aplicação em efluentes domésticos

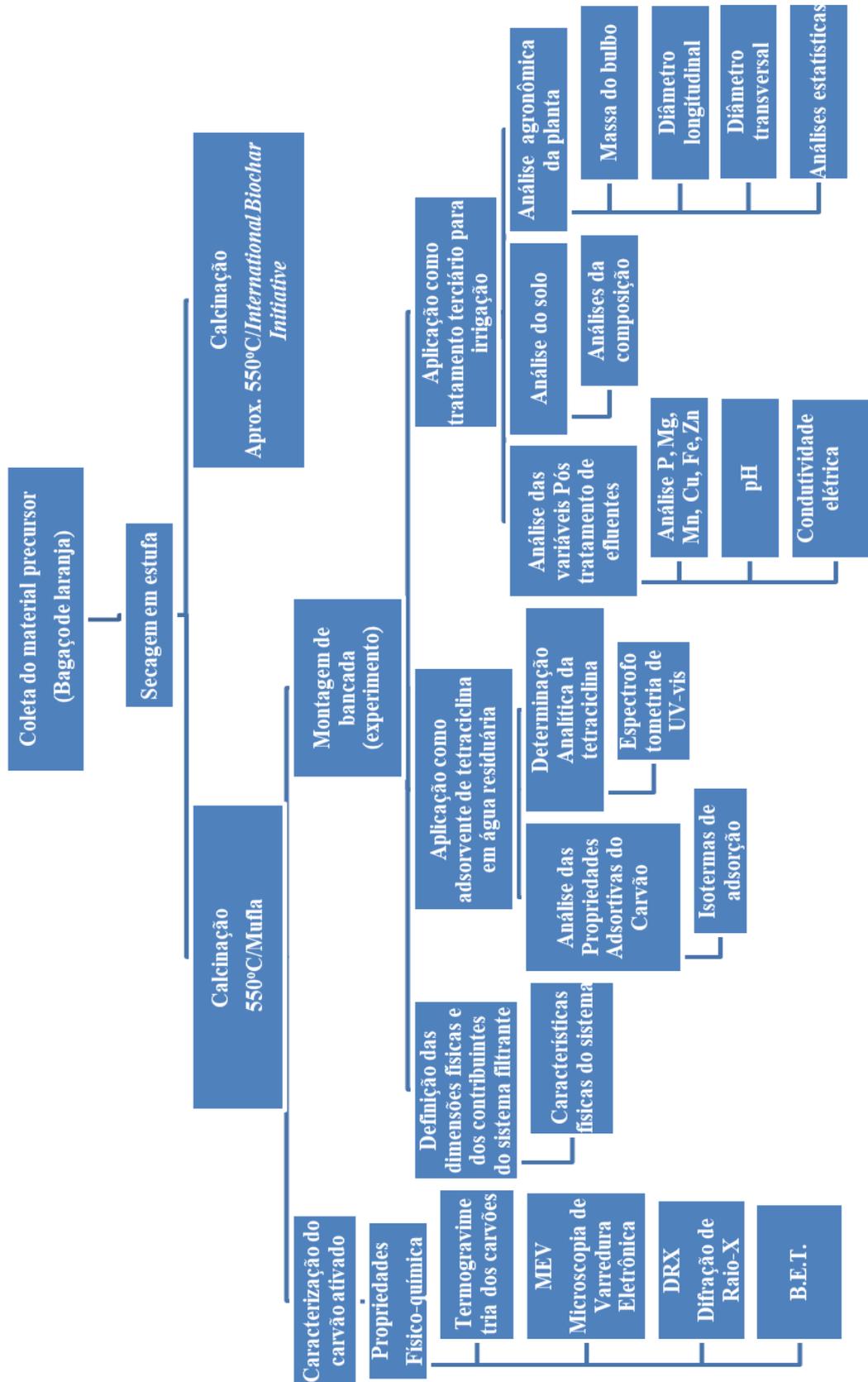
No experimento de adsorção do fármaco foi utilizada solução aquosa da tetraciclina na concentração de 44,4 mg.L⁻¹ com efluente da ETE em pH natural e promovida as devidas filtrações pelo sistema, no qual foi composto por dois filtros, o primeiro construído com o biocarvão da mesma forma que o utilizado na resposta biológica e o segundo pelo biocarvão já

utilizado no experimento da resposta biológica anteriormente, o processo de filtração finalizou até a obtenção de um volume filtrado de 50 mL de cada filtro. Após a obtenção das filtrações, foram respectivamente acondicionados em cubetas de quartzo as quatro amostras contendo: somente o efluente, somente a tetraciclina, o efluente após biocarvão novo e o efluente após biocarvão utilizado na resposta biológica.

Para cada amostra citada foram traçados espectros na faixa de UV-visível em um intervalo de varrimento entre 200 a 700 nm. O procedimento basicamente consistiu na incidência da radiação sobre as amostras, no qual uma parte é absorvida seletivamente pela amostra de acordo com a sua estrutura molecular e atômica, conferindo a presença ou não de determinada(s) substância(s) nas amostras, observados nos gráficos absorvância *versus* comprimento de onda.

O fluxograma a seguir (Figura 24) ilustra todo o caminho metodológico para a caracterização do carvão ativado bem como todas as análises a serem realizadas (adsorvente-adsorvato-matriz efluente).

Figura 24 – Fluxograma de todo o processo metodológico do estudo



Fonte: própria autora, 2016.

4. ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

4.1 Pré-testes com biocarvão

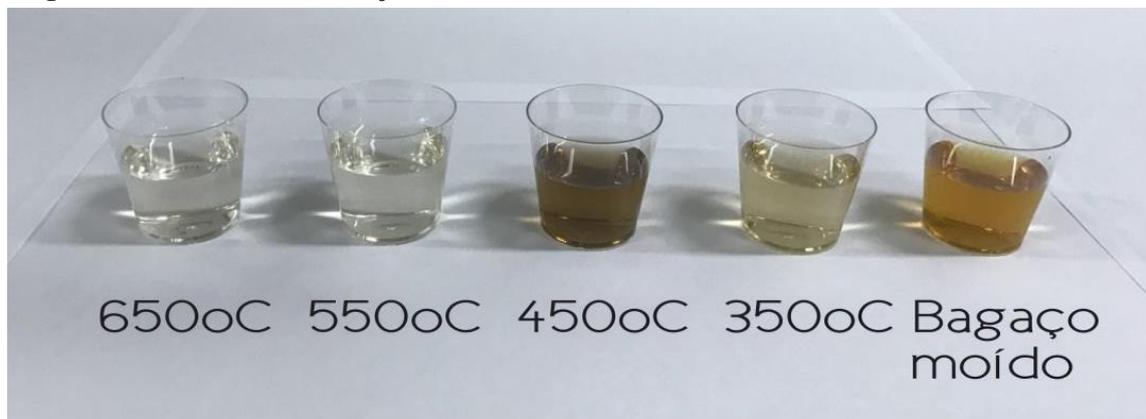
Em relação aos pré-testes para a produção do biocarvão, o critério de seleção da temperatura do biocarvão foi baseado no acompanhamento das variáveis condutividade elétrica e pH (Tabela 4.1) em conjunto com a análise da coloração (Figura 25), no qual permitiu identificar de maneira primária que a partir da temperatura de 550°C o biocarvão deixou de transferir para a água filtrada os subprodutos da queima do carvão, ou seja, não apresentando indícios visuais dessa transferência citada. Cabe ressaltar que a condutividade elétrica está relacionada ao potencial osmótico do solo que, para que não haja modificação, utiliza-se o menor valor e quanto ao pH, é necessário o valor estar mais próximo da zona de neutralidade, portanto, entre o biocarvão produzido a 550°C e a 650°C, o biocarvão a 550°C foi o que melhor atendeu aos critérios citados.

Tabela 4.1. Condutividade elétrica e pH após filtragem dos biocarvões

Material	Carvão 650°C	Carvão 550°C	Carvão 450°C	Carvão 350°C	Bagaço laranja moído	Água deionizada
Condutivida de (mS)	0,660	0,606	0,741	0,268	0,359	0,397
pH	7,80	7,79	7,91	7,97	6,76	6,71

Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 25 – Análise de coloração dos materiais



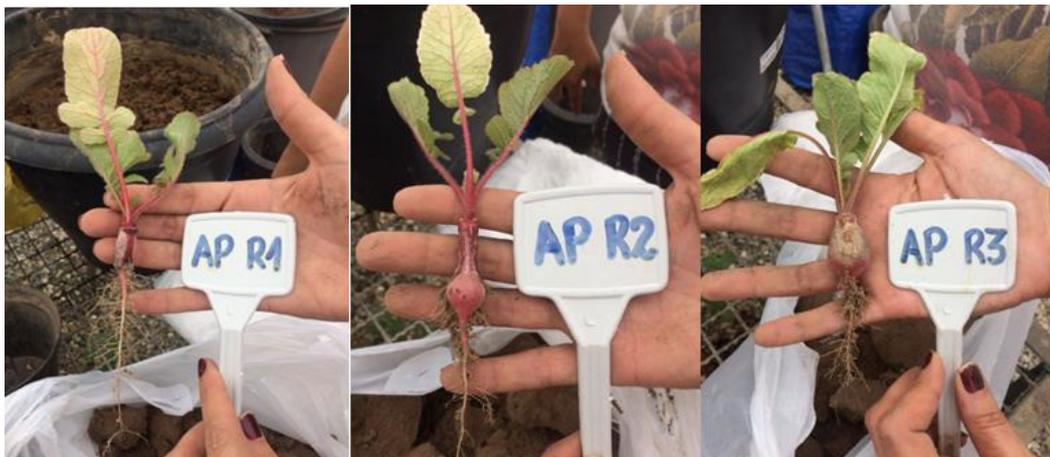
Fonte: Própria autora, 2017.

4.2 Resposta biológica dos carvões

4.2.1 Análises Agronômicas

De acordo com as análises de variância para as variáveis agronômicas: massa do bulbo, diâmetro transversal e diâmetro longitudinal das plantas (Figuras 26, 27, 28, 29 e 30) não ocorreram diferença estatística significativa de 5% de probabilidade, portanto a utilização do efluente bem como dos efluentes após filtrações com carvão comercial ativado e o biocarvão não provocaram alterações nas variáveis.

Figura 26 – Colheita da cultura irrigada com água da UFS



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 27 – Colheita da cultura irrigada com efluente após filtração com carvão comercial ativado



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 28 – Colheita da cultura irrigada com efluente após filtragem com biocarvão



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 29 – Colheita da cultura irrigada com efluente tratado direto da ETE



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 30 – Bulbo do rabanete identificado



Fonte: Própria autora, 2017.

Os resultados obtidos no presente estudo (Tabela 4.2) apresentaram-se de acordo com os encontrados por Cuba *et al.* (2015) no cultivo de alface hidropônico com água residuária tratada, já Costa *et al.* (2014) no estudo de irrigação de milho e Oliveira *et al.* (2013) no estudo de irrigação de moranga, ambas as irrigações com águas residuárias chegaram a obter valores agronômicos e nutricionais mais elevados comparado com água da concessionária local. É importante salientar que em experimentos com duas variedades de feijão, irrigados com águas residuárias provenientes da mesma estação de tratamento, não foram observadas influências nas características agronômicas avaliadas com nível de significância de 5%, destacando a viabilidade da utilização da água residuária para irrigação de culturas (FACCIOLI *et al.*, 2017).

Tabela 4.2. Análise da variância para massa do bulbo e diâmetros longitudinal e transversal do rabanete

Tratamentos*	Massa bulbo	Diâmetro longitudinal	Diâmetro transversal
BIO	2.632500 a1**	2.700000 a1	1.500000 a1
AP	3.334000 a1	3.066667 a1	1.600000 a1
COM	4.614333 a1	3.600000 a1	1.766667 a1
EFL	6.444333 a1	4.200000 a1	1.833333 a1

*BIO: filtragem com biocarvão; AP: água potável; COM: filtragem com carvão comercial ativado; EFL: efluente tratado.

** a1 = notação do programa SISVAR. Significa que não houve diferenciação significativa na variância dos tratamentos.

Fonte: Própria autora, 2017.

4.2.2 Análises da água e de efluentes

Os resultados referentes à caracterização química da água da torneira do LQA na UFS, do efluente tratado coletado direto da ETE e efluentes após filtragem com carvão comercial ativado e biocarvão em termos de pH e condutividade elétrica (CE) foram obtidos diariamente no LQA por todo o período da irrigação da cultura do rabanete (Figura 31) e podem ser observadas as médias aritméticas na Tabela 4.3, os parâmetros: fósforo total, magnésio, manganês total, cobre total, ferro total, zinco total e coliformes termotolerantes foram obtidos em dois momentos junto ao ITPS (Figura 32) e podem ser também observadas na Tabela 4.3 conjuntamente com os parâmetros da Resolução CONAMA N°. 357/2005 (BRASIL, 2005).

Figura 31 – Amostras para análises de pH e condutividade elétrica (esq. p direita – AP, EFL, BIO e COM)*



* AP: água potável; EFL: efluente tratado; BIO: filtragem com biocarvão; COM: filtragem com carvão comercial ativado.

Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 32 – Amostras para análises físico-químicas (recipientes plásticos) e análises microbiológicas (recipientes de vidro)



Fonte: Própria autora, 2017.

Ao realizar uma análise das características físico-químicas das quatro fontes de irrigação (Tabela 4.3) com os determinados pela Resolução CONAMA N°. 357/2005 (BRASIL, 2005),

no tocante a águas de classe 1, destinadas “à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película”, podemos observar que o pH, Mn, Fe total e Zn total se enquadram no estipulado pela citada resolução, viabilizando então todos os tratamentos utilizados quanto aos parâmetros citados.

Sobre o parâmetro da condutividade elétrica, os valores obtidos são inferiores ao que determina a CETESB (2006), no qual cita que a CE das águas residuárias tratadas deverá estar abaixo de $2,9 \text{ dS.m}^{-1}$ (a 25°C) para limitar o risco de salinização do solo, contudo ressalta que as águas residuárias que apresentem condutividade elétrica entre $0,75$ e $2,9 \text{ dS.m}^{-1}$ somente podem ser utilizados para a aplicação em solos bem drenados, sendo que as espécies cultivadas deverão apresentar alta tolerância salina, a CETESB também informa que para o cobre total a concentração máxima deve ser de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$, portanto tornando aceitáveis os valores obtidos na Tabela 4.3.

Segundo Rolim *et al.* (2016), a presença de macro nutriente (P) presentes nas águas residuárias favorece a fertilização do solo, chegando a eliminar a utilização de fertilizante comercial, trazendo benefícios econômicos além de um possível aumento de produtividade. O acréscimo desse composto pode-se observar entre AP e EFL no qual após filtragem dos carvões, comportou-se de forma a conservar o teor do macro nutriente no efluente. Conforme a Resolução CONAMA nº 357/2005, o limite máximo de fósforo total para ambientes lênticos deve ser no máximo de $0,020 \text{ mg.L}^{-1}$, portanto nenhum tratamento apresentou-se dentro do parâmetro.

Porém, em estudos realizados por Carvalho *et al.* (2013) ao reutilizarem águas residuárias tratadas por um conjunto em série de lagoas de estabilização, facultativas e de maturação para a irrigação de girassol, quantificaram um valor médio de fósforo total correspondente a $2,54 \text{ mg.L}^{-1}$, valor abaixo do encontrado por Koraa *et al.* (2002) no cultivo de batatinha e alface, $2,77 \text{ mg.L}^{-1}$ no qual não houve diferença significativa nos parâmetros físico-químicos do solo após as irrigações. Duarte *et al.* (2008) citam valores médios entre $2,81$ a $1,78 \text{ mg.L}^{-1}$ do efluente bem como os diversos tratamentos estudados, portanto conforme Tabela 4.3, os valores de fósforo para efluente e após filtragens se aproximaram dos citados acima, podendo ser considerado que o parâmetro não exerceu influência no solo após filtragens.

Tabela 4.3 – Caracterização físico-química das amostras de água potável, efluente e efluente após filtrações com carvões

Parâmetro*	Unidade	AP**	EFL**	BIO**	COM**	CONAMA 357/2005
pH	-	6,71	6,99	7,68	7,48	6,0 – 9,0
CE	dS.m ⁻¹	0,397	0,802	1,285	1,107	-
P total	mgP.L ⁻¹	0,286	1,420	1,443	1,516	0,020
Mg	mgMg.L ⁻¹	4,45	4,27	5,67	3,19	-
Mn	mgMn.L ⁻¹	<0,019	<0,019	<0,019	<0,019	0,1
Cu total	mgCu.L ⁻¹	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	-
Fe total	mgFe.L ⁻¹	0,178	0,090	0,023	0,045	0,3
Zn total	mgZn.L ⁻¹	0,075	0,045	0,045	0,035	0,18

* CE: condutividade elétrica; P total: fósforo total; Mg: magnésio; Mn: manganês; Cu total: cobre total; Fe total: Ferro total; Zn total: zinco total.

**BIO: filtração com biocarvão; AP: água potável; COM: filtração com carvão comercial ativado; EFL: efluente tratado.

Fonte: Própria autora, 2017.

Conforme as diretrizes da Organização mundial de Saúde (WHO, 1989), a contagem de coliformes termotolerantes não deverá exceder um limite de 1000 coliformes termotolerantes (NMP) por 100 mililitros, portanto nenhum dos tratamentos realizados atende ao parâmetro, no entanto vale destacar conforme Tabela 4.4 que a filtração com o biocarvão além de promover a remoção mais eficaz, resultou em valores inclusive aproximados aos da água potável coletada diretamente da torneira do LQA/UFS.

Cabe ressaltar, estudos tais como de Carvalho *et al.* (2013), que reutilizam efluentes domésticos na irrigação de girassóis, Dantas *et al.* (2014) referencia na irrigação de rabanete e Faccioli *et al.* (2017) na irrigação de duas variedades de feijão-caupi, todos apresentaram resultados para coliformes termotolerantes e *Salmonella* dentro dos parâmetros da Resolução RDC nº 12 de 02/01/2001 (ANVISA, 2001), que traz no seu Anexo I, os “Padrões Microbiológicos Sanitários para Alimentos”.

Tabela 4.4 – Caracterização microbiológica das amostras de água potável, efluente e efluente após filtrações com carvões

Parâmetro*	Unidade	AP**	EFL**	BIO**	COM**	OMS (1989)
Coliformes termotolerantes	NMP/100 mL	$<1,8 \cdot 10^3$	$<2,7 \cdot 10^5$	$<2,5 \cdot 10^3$	$<2,1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$

*NMP: número máximo provável.

*BIO: filtração com biocarvão; AP: água potável; COM: filtração com carvão comercial ativado; EFL: efluente tratado.

Fonte: Própria autora, 2017.

4.2.2 Análises de solos

Segundo EMBRAPA (2002 *apud* RAIJ, 1991), a magnitude dos valores individuais de cada nutriente presente no solo, bem como as variáveis deles (SB, CTC, V) conferem uma ideia do grau da fertilidade do solo, ou seja, de seu grau de capacidade de ceder nutrientes para as culturas, portanto a Circular Técnica N.º. 63 (2002) aponta como devem ser realizadas as devidas interpretações de resultados de solos conforme parâmetros citados bem como realiza recomendações de eventuais correções do solo.

Conforme a Tabela 4.5, o solo inicialmente possuiu o valor de matéria orgânica (MO) de $19,9 \text{ g.dm}^{-3}$ no qual no final do experimento observou-se um decréscimo no valor, principalmente no solo irrigado com efluente direto da ETE, entretanto, pode-se perceber que não houve uma diferenciação significativa entre os tratamentos. Segundo a EMBRAPA (2002) o solo inicial pode ser classificado com teor médio de MO e após tratamentos como teor baixo.

Segundo Duarte *et al.* (2008) o decréscimo dos valores da matéria orgânica se deve ao fato de que os microrganismos heterotróficos do solo utilizam os compostos orgânicos no qual possuem o nitrogênio como fonte energética e são responsáveis pela mineralização da matéria orgânica, os autores ainda trazem que os efluentes são portadores de concentrações de carbono bem superiores do que as águas superficiais, o que torna positivo o desenvolvimento da biota do solo, no qual transforma o nitrogênio orgânico em nitrogênio assimilável às culturas. Portanto, a maior concentração de nitrogênio e carbono pode ter beneficiado a rápida mineralização e, por conseguinte, a diminuição dos teores de matéria orgânica dos solos desses tratamentos (DUARTE, 2008).

Realizando o comparativo do valor de sódio no solo inicial e com os demais solos após as respectivas irrigações, observou o acréscimo nos tratamentos com efluente, situação afirmada por Cromer *et al.* (1984) e Barreto *et al.* (2013) que citam a elevação de Na^+ após a aplicação de águas residuárias com destaque principal em camadas superficiais. Pode-se observar também o acréscimo significativo após irrigação com filtragem dos carvões, no qual o biocarvão apresentou-se praticamente na mesma escala comparando com o carvão comercial ativado.

A relação perpetua ao se analisar a Porcentagem de Sódio Trocável (PST), no qual os solos AP e o solo EFL apresentam um acréscimo esperado. Contudo, conforme Santos *et al.* (2013) os solos irrigados pelos efluentes filtrados pelos carvões (BIO e COM) por estarem enquadrados na faixa entre 6-15% podem ser enquadrados como solos solódicos, precisando, portanto, ter uma maior atenção à reutilização desses solos em culturas, atentando-se a um manejo adequado de irrigação e drenagem. Já para Walker & Bernal (2008), somente quando os níveis de PST do solo atingem 15% o mesmo pode ser considerado sódico, acarretando em mudanças aos atributos estruturais e hidráulicos do mesmo.

Quanto ao parâmetro do pH, os tratamentos não apresentaram diferenciação nos valores, que segundo EMBRAPA (2002) encontram-se na zona da neutralidade (acidez e alcalinidade) e os resultados comportaram-se de acordo conforme o experimento com mamona de Barreto *et al.* (2013) no qual não constatarem alterações no pH do solo irrigado com efluente. Quanto ao fósforo e potássio, segundo os mesmo autores, os resultados obtidos foram um acréscimo de ambos no solo após aplicação de efluente tratado, conforme a Tabela 4.5 pode-se perceber que para o potássio houve um decréscimo dos valores para todos os tratamentos, exceto para o solo no qual o efluente foi filtrado pelo biocarvão apresentou-se praticamente com o mesmo valor, 70 cmolc.dm^{-3} , resultado benéfico para o solo apesar de todos os resultados estarem classificados conforme a EMBRAPA (2002) como teores altos (maiores de $23,0 \text{ cmolc.dm}^{-3}$). Já o fósforo como esperado, observou-se um acréscimo no solo irrigado com água da UFS pelo fato da adubação realizada, nos demais tratamentos o solo irrigado com o efluente filtrado pelo biocarvão apresentou melhor resultado, sendo $24,7 \text{ cmolc.dm}^{-3}$, resultado que mais se aproximou para atingir teor alto conforme EMBRAPA (2002), que seria solos com teores acima de $30,0 \text{ cmolc.dm}^{-3}$.

Tabela 4.5 - Caracterização físico-química do solo inicial e solo após irrigação por distintos tratamentos

Parâmetro*	Unidade	Solo inicial	Solo AP**	Solo BIO**	Solo EFL**	Solo COM**
Matéria orgânica	g.dm ⁻³	19,9	11,3	11,3	11,1	12,2
Sódio	cmolc.dm ⁻³	0,109	0,220	0,590	0,196	0,609
PST	%	2,22	3,82	9,73	3,52	9,85
pH em SMP	-	6,5	7,0	6,9	6,8	6,9
Potássio	cmolc.dm ⁻³	74,0	47,0	70,0	25,6	36,2
Fósforo	cmolc.dm ⁻³	22,6	44,1	24,7	21,7	22,8

*PST: porcentagem de sódio trocável.

**BIO: filtragem com biocarvão; AP: água potável; COM: filtragem com carvão comercial ativado; EFL: efluente tratado.

Fonte: Própria autora, 2017.

Mendes *et al.* (2016) citam que os valores de cálcio e magnésio no solo podem se elevar ou reduzir após as irrigações com efluentes domésticos e que os fatores estão relacionados a três fatores: a lixiviação no perfil do solo, a concentração absorvida pelas plantas e a concentração no efluente empregado. Conforme a Tabela 4.6 pode-se observar segundo EMBRAPA (2002) que teores de cálcio nos solos irrigados com AP, BIO E COM resultaram na alteração de faixa de nível baixo de cálcio para nível médio (acima de 1,5 cmolc.dm⁻³). Conforme o IPNI (1998), teores baixos de cálcio no solo podem acarretar na elevação da acidez, a medida em que o cátion pode substituir em pontos de troca cátions ácidos como alumínio, quando extraídos pelas plantas, ou lixiviados, os sítios podem também ser ocupados, dificultando o desenvolvimento da maioria das principais culturas. Já para os valores de magnésio, segundo a EMBRAPA (2002) todos os tratamentos elevaram para a classificação de teor alto no solo (teores maiores ou iguais a 1,0 cmolc.dm⁻³).

Quanto aos valores relativos ao hidrogênio + alumínio (acidez potencial), conforme a EMBRAPA (2002) todas as amostras avaliadas apresentaram valores baixos, dentro da faixa de 0 a 2,5 cmolc.dm⁻³, os resultados corroboram com os encontrados por Mendes (2014), que em comparativo com a análise do solo inicial pôde-se observar a redução em todos os tratamentos, principalmente entre o efluente tratado e os após filtragem com os carvões, no qual ambos se comportaram na mesma escala. Já em relação ao alumínio (acidez trocável) observou-se que o mesmo se apresentou de forma constante, sem alterar seu teor em todos os tratamentos realizados. A EMBRAPA (2002) apresenta que teores abaixo de 0,3 cmolc.dm⁻³ são pouco nocivos, não apresentando uma possibilidade de fitotoxidez por alumínio em função dos

tratamentos com água residuária. Mendes (2014) cita que valores baixos podem ter relação à rápida estabilização do poder alcalino do solo, do efluente e dos cátions trocáveis decorrentes da aplicação da água residuária.

As somas de bases trocáveis (SB), no qual consiste no somatório dos cátions Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} e Na^{+} e as capacidades de troca catiônicas (CTC) de todas as amostras apresentaram, conforme EMBRAPA (2002), teores médios por estarem compreendidos na faixa de 2,1 a 5,0 cmolc.dm^{-3} (SB) e entre 2,6 a 6,0 cmolc.dm^{-3} (CTC), teores de AP e EFL que corroboram com o apresentado por Faccioli *et al.* (2017) em seus experimentos com irrigação de duas variedades de feijão, contudo pode-se salientar que os solos BIO e COM chegaram a se aproximar de teores classificados como altos para o parâmetro CTC, resultados benéficos por diminuir o impedimento de crescimento da planta por toxidez de alumínio (EMBRAPA, 2002).

Já o índice de saturação de bases (V%) a EMBRAPA (2002) apresenta que valores altos de V (maiores do que 50%) são desejáveis pelo fato de refletir um alto potencial do solo na nutrição para a cultura, portanto o procedimento da calagem atingiu o objetivo por melhorar esse parâmetro para o cultivo do rabanete conforme requerido pelo Boletim 100 (Raij *et al.*, 1997) e os tratamentos conseguiram conservar dentro do limite desejável ao solo.

Portanto, em termos gerais, é possível utilizar o efluente filtrado pelo biocarvão para a irrigação de culturas, atentando-se à salinidade e sodicidade do solo, bem como aos parâmetros microbiológicos das fontes hídricas utilizadas.

Tabela 4.6 - Caracterização físico-química do solo inicial e solo após irrigação por distintos tratamentos

Parâmetro*	Unidade	Solo inicial	Solo AP**	Solo BIO**	Solo EFL**	Solo COM**
Cálcio	cmolc.dm^{-3}	1,4	2,69	2,05	1,03	1,96
Magnésio	cmolc.dm^{-3}	0,97	1,41	1,78	2,64	2,09
Hidrogênio+alumínio	cmolc.dm^{-3}	2,23	1,24	1,43	1,63	1,43
Alumínio	cmolc.dm^{-3}	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
SB	cmolc.dm^{-3}	2,67	4,44	4,6	3,94	4,75
CTC	cmolc.dm^{-3}	4,90	5,68	6,03	5,57	6,18
V	%	54,5	78,2	67,3	70,7	76,9

*SB: soma de bases; CTC: capacidade de troca catiônica; V: índice de saturação por bases.

**BIO: filtragem com biocarvão; AP: água potável; COM: filtragem com carvão comercial ativado; EFL: efluente tratado.

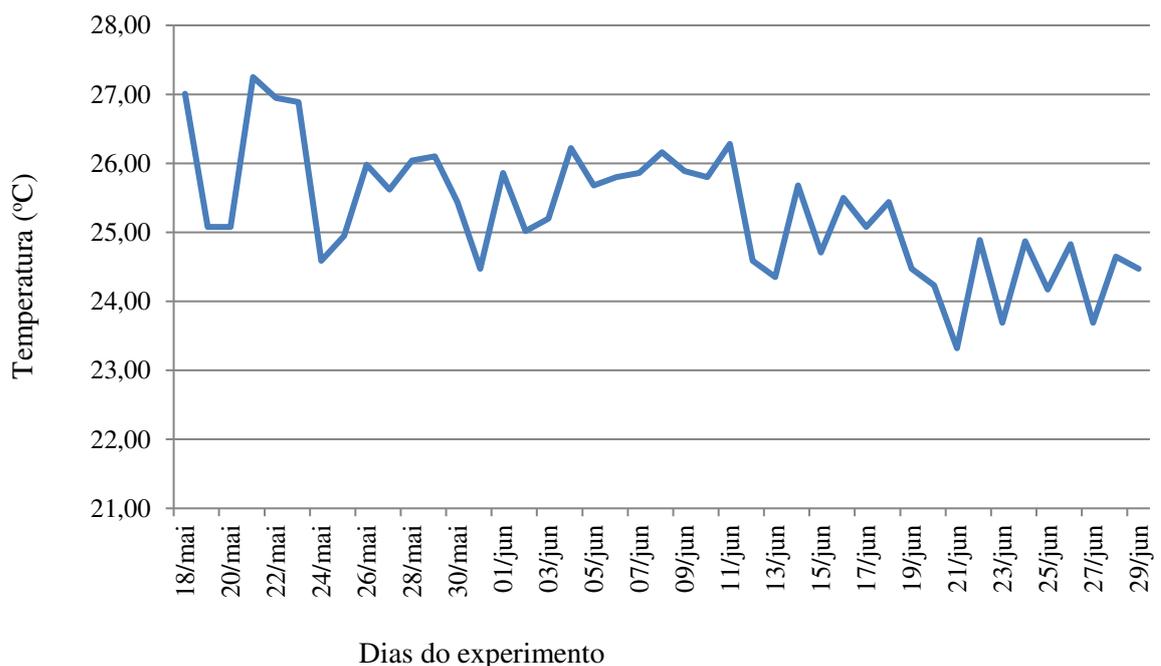
Fonte: Própria autora, 2017.

4.2.3 Análises Climáticas

Segundo Doorenbos & Pruitt (1977), os elementos meteorológicos atuam de forma conjunta no processo de evapotranspiração, contudo de uma maneira geral em uma dada região, quanto maior for a disponibilidade de energia solar, temperatura do ar e velocidade de vento, e quanto menor for a umidade relativa do ar, resultarão maiores taxas de evaporação e de evapotranspiração. Conforme Filgueira (2012) a temperatura do ar, umidade relativa do ar e radiação solar são fatores climáticos preponderantes no desenvolvimento e na produtividade das culturas no qual o rabanete, hortaliça de ciclo curto está enquadrada.

Faccioli (1998) verificou que as temperaturas observadas no interior da casa de vegetação foram superiores às observadas na parte externa, resultado já esperado no presente estudo devido que a cobertura plástica provoca o impedimento do processo convectivo formado pelo saldo de radiação positivo durante o dia, o autor cita inclusive que encontrou uma diferença de 1,2 graus para temperatura média. De acordo com a Figura 33, a temperatura durante o experimento atingiu baixa variação, entre 27,25°C até 23,32°C.

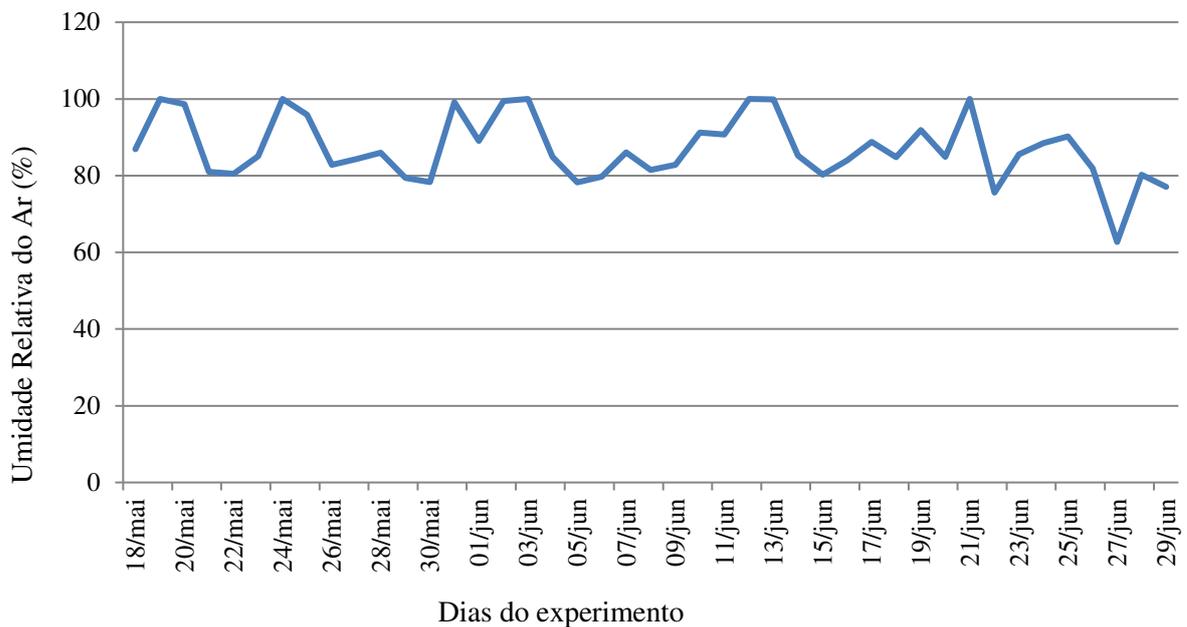
Figura 33 - Médias diárias de temperaturas no interior da casa de vegetação



Fonte: Própria autora, 2017.

A umidade relativa do ar no interior da casa de vegetação também se comportou conforme o esperado, com valores inferiores à parte externa, contudo segundo a Figura 34 pode-se observar que em algumas noites, devido à retenção de vapor de água pela cobertura plástica, a umidade relativa no interior da casa de vegetação alcançou valores 100%, que devem ter sido superiores à parte externa (FACCIOLI, 1998).

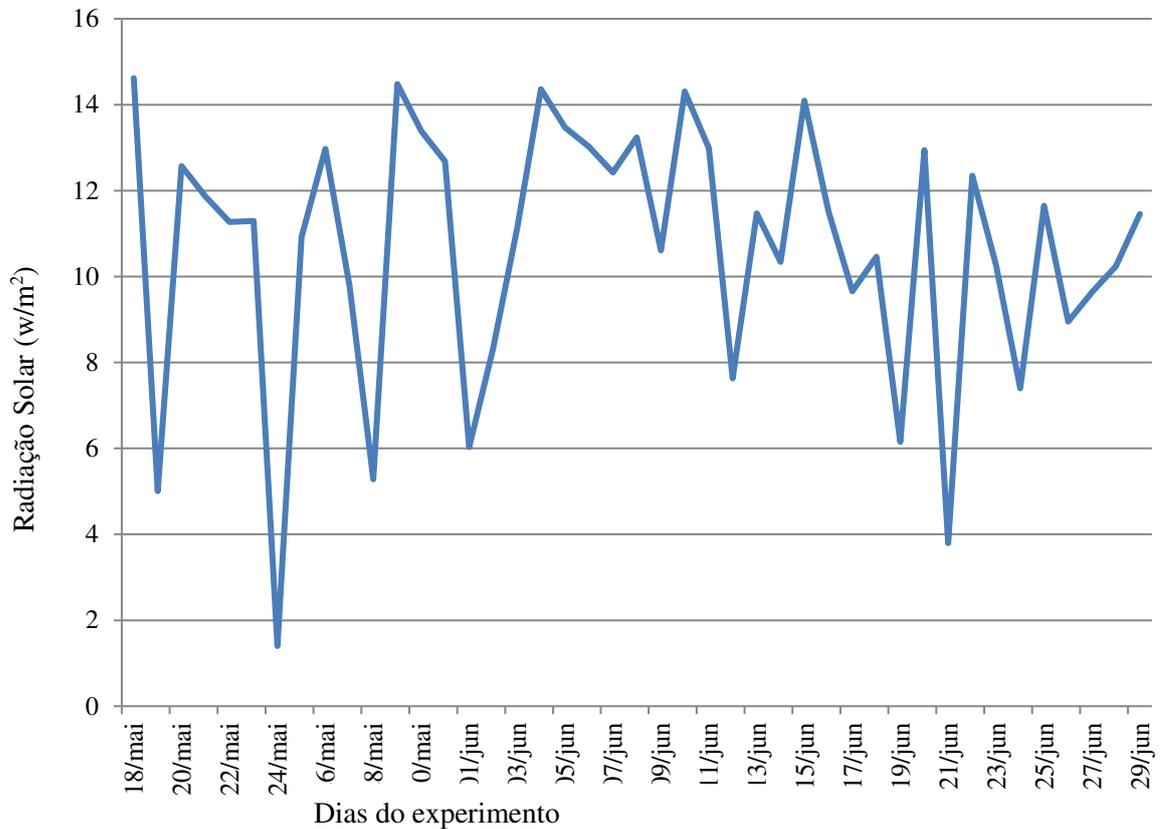
Figura 34 - Médias diárias de umidade relativa no interior da casa de vegetação.



Fonte: Própria autora, 2017.

Os valores de radiação solar foram inferiores à parte externa da casa de vegetação pelo fato da interceptação da cobertura plástica, aliado à praticamente ausência de vento, ambos os fatores preponderantes no processo de evaporação da água livre (FACCIOLI, 1998). Conforme a Figura 35, a radiação solar ao longo do experimento apresentou-se conforme o esperado, somente com um menor valor de $1,4 \text{ w/m}^2$, valor aceitável devido à época da irrigação ter sido entre os meses de maio e junho.

Figura 35 - Médias diárias de radiação solar no interior da casa de vegetação.



Fonte: Própria autora, 2017.

Portanto, conforme Facioli (1998), a evapotranspiração geralmente é menor do que a verificada na parte externa da casa de vegetação, situação que se deve basicamente à questão da cobertura plástica, resultando na diminuição da radiação solar e a praticamente à ausência da ação dos ventos, mesmo que, a umidade relativa e a temperatura do ar em alguns instantes possam apresentar-se, respectivamente, menor e maior no interior da casa de vegetação do que no seu exterior. Ainda o autor observou que o ciclo das culturas estudadas diminuiu em casa de vegetação, estudo comprovado conforme a FAO 56 (ALLEN *et al.*, 1998).

4.3 Eficiência dos filtros

Para mensurar a eficiência dos adsorventes, foi medido o volume filtrado até a observância de mudança de coloração nas filtragens, no qual nos primeiros filtros construídos foram de 3,6 litros para o carvão comercial ativado e 4,6 litros para o biocarvão, quando foi realizada a repetição das filtragens foi observado que para o carvão comercial ativado foram de 2,8 litros e 4,2 litros para o biocarvão. Portanto pode-se concluir que a média de eficiência do filtro utilizado com biocarvão do bagaço da laranja foi em média 25% maior do que o filtro utilizado com carvão comercial ativado. A massa dos carvões usados nos filtros foi de 480 gramas.

4.4 Características físico-químicas dos materiais

4.4.1 Análises B.E.T.

Segundo Porada *et al.* (2013), a IUPAC dispõe de uma classificação dos poros segundo o diâmetro, relacionado com a porosidade do material (Tabela 4.7), ou seja, um fator influente na caracterização de adsorção do sólido. Os sólidos microporosos estão associados à adsorção de moléculas de dimensões pequenas, os mesoporos com capacidade de adsorver moléculas grandes e os macroporos, que são utilizados para o transporte de moléculas gasosas. Portanto, conforme a Tabela 4.8, pode-se classificar o bagaço da laranja como um material com predominância de mesoporos e o carvão comercial ativado com predominância de microporos, o biocarvão é classificado como mesoporo, contudo se faz necessário citar que o valor médio se encontra próximo ao patamar dos microporos.

Tabela 4.7 – Classificação dos poros segundo o seu diâmetro (Å)

Classificação	Diâmetro médio (Å)
Microporo	< 20 Å
Mesoporo	Entre 20 Å e 500 Å
Macroporo	> 500 Å

Fonte: Adaptado de Porada *et al.* (2013).

Tabela 4.8 - Área superficial, volume e tamanho dos poros para bagaço da laranja *in natura*, biocarvão e carvão comercial ativado

Amostra	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume do poro (cc.g ⁻¹)	Diâmetro médio/Porosidade média (Å)
Bagaço da laranja <i>in natura</i>	0,259	0,002	32,278
Biocarvão 550°C	0,294	0,002	21,418
Carvão comercial ativado	64,023	0,117	18,859

Fonte: Própria autora, 2017.

Segundo Jesus (2016), o aumento na área superficial, volume e tamanho dos biocarvões em relação às suas biomassas precursoras se dá devido ao processo de pirólise, contudo conforme Tabela 4.8 foi observado a constância no volume do poro e diminuição dos tamanhos dos poros no material por ter passado pelo processo da pirólise, a autora ainda ressalta que o aumento na área superficial do sólido facilita a adsorção de compostos químicos. Entretanto Bruun. *et al.* (2012) citam que maior área superficial, ou seja, tamanho de partículas menores podem acarretar na maior suscetibilidade ao ataque de microrganismos devido a uma maior razão volume-superfície. Os autores ainda informam que um fator que pode influenciar nos valores da área superficial é o teor de cinzas, no qual pode preencher ou bloquear o acesso a microporos, diminuindo, portanto, os índices de área da superfície.

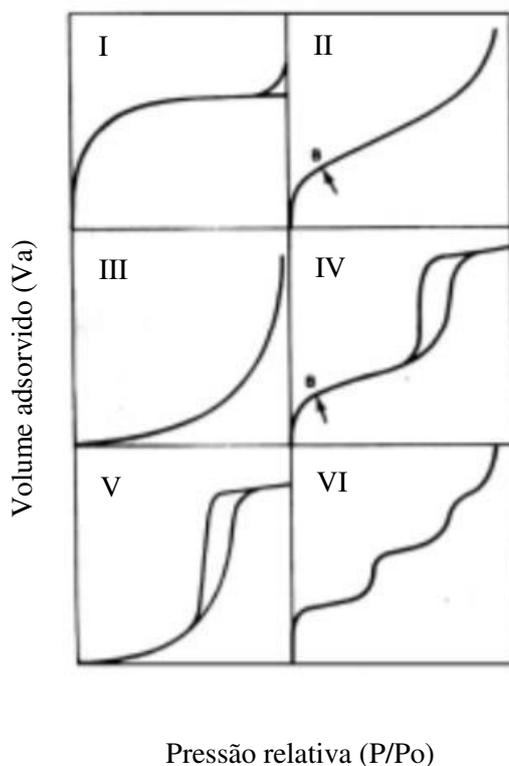
Os valores das áreas superficiais, porosidades e volumes dos poros encontrados neste estudo com sólido *in natura* e biocarvão foram inferiores quando em comparativo com a literatura. Jesus (2016) produziu biocarvão da casca de laranja a uma temperatura de 350°C e determinou área superficial de 109,971 m².g⁻¹, já Martini (2009) produziu biocarvão de bagaço de laranja a 450°C com área superficial de 39,0m².g⁻¹. Contudo, cabe salientar que, ainda conforme a Tabela 4.8, a área superficial do biocarvão foi cerca de trezentas vezes menor do que o carvão comercial ativado e mesmo assim, o filtro contendo o biocarvão obteve uma média de 25% maior de eficiência em relação ao filtro contendo o carvão comercial ativado, material este, produzido em padrões industriais.

Ramos (2014) cita que o gráfico da isoterma de adsorção B.E.T. é construído em função da quantidade de gás adsorvida pelo seu volume em condição padrão de temperatura e pressão

pela pressão relativa P/P_0 e que a forma do gráfico revela diversos detalhes sobre as características do sólido, em destaque a estrutura porosa do material. Atualmente existem seis tipos principais de isotermas (Figura 36), sendo as cinco primeiras idealizadas por *Brunauer, Deming, Deming e Teller* (BDDT) e a sexta foi adicionada mais tarde por Sing, no qual o carvão comercial ativado (Figura 37) se enquadra no tipo I, caracterizando como sólidos com microporosidade. Já o bagaço e o biocarvão (Figuras 38 e 39) comportaram-se como o tipo II teórico, a isoterma do tipo II é relacionada a sólidos não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. Contudo, o bagaço da laranja apresentou uma porosidade no qual pode-se classificar como mesoporos, já o biocarvão apresentou uma porosidade também classificada entre mesoporos entretanto bem aproximada à microporosidade, corroboradas com as análises de M.E.V.

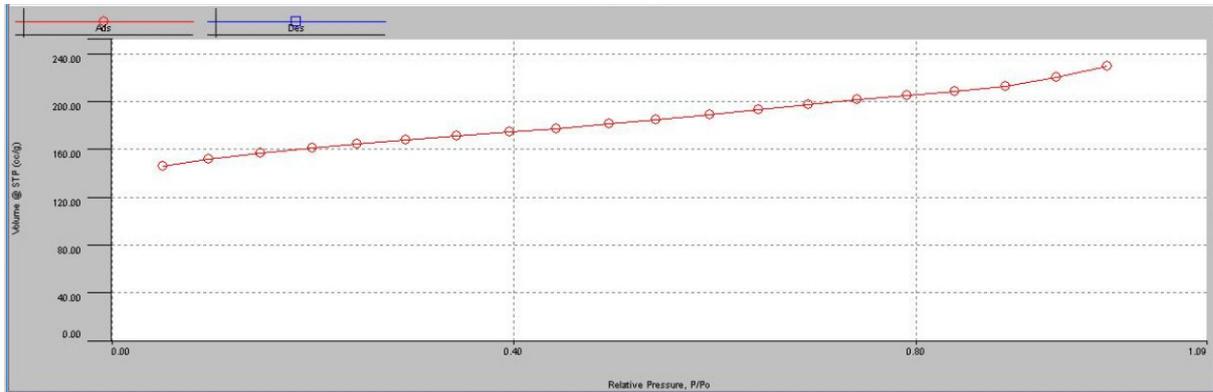
Com relação ao carvão ativado comercial, observa-se que o mesmo possui elevada área superficial em comparativo com as demais amostras, pode ser, portanto, explicado pela forma de obtenção do carvão ativado, bem como a ativação do material poder ser também mais eficiente por ter passado por um tratamento específico com este objetivo.

Figura 36 - Tipos de isotermas BET



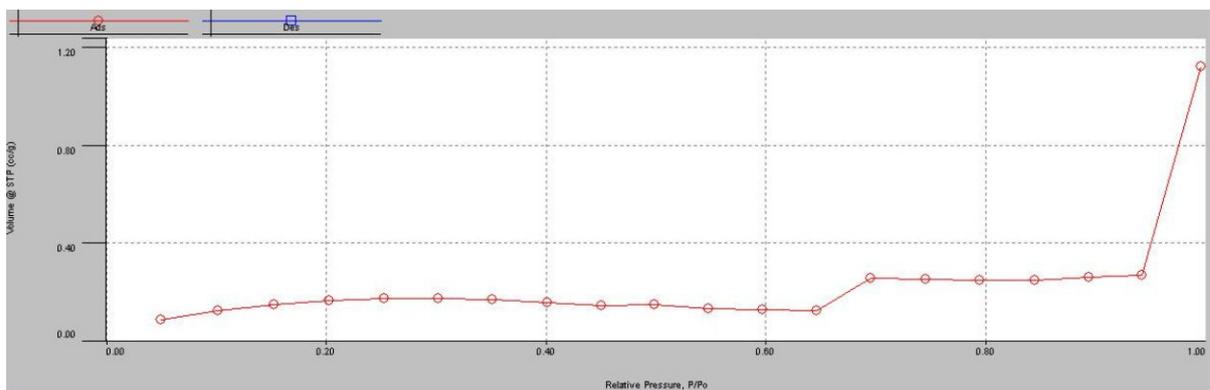
Fonte: Adaptado de TEIXEIRA *et al.*, 2001.

Figura 37 - Isoterma do carvão comercial ativado (volume x pressão relativa)



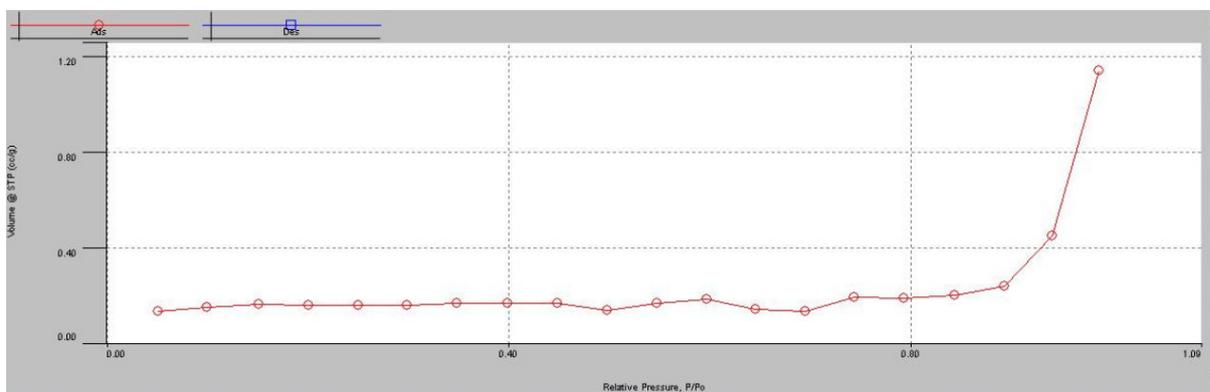
Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 38 - Isoterma do bagaço da laranja in natura (volume x pressão relativa)



Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 39 - Isoterma do biocarvão (volume x pressão relativa)



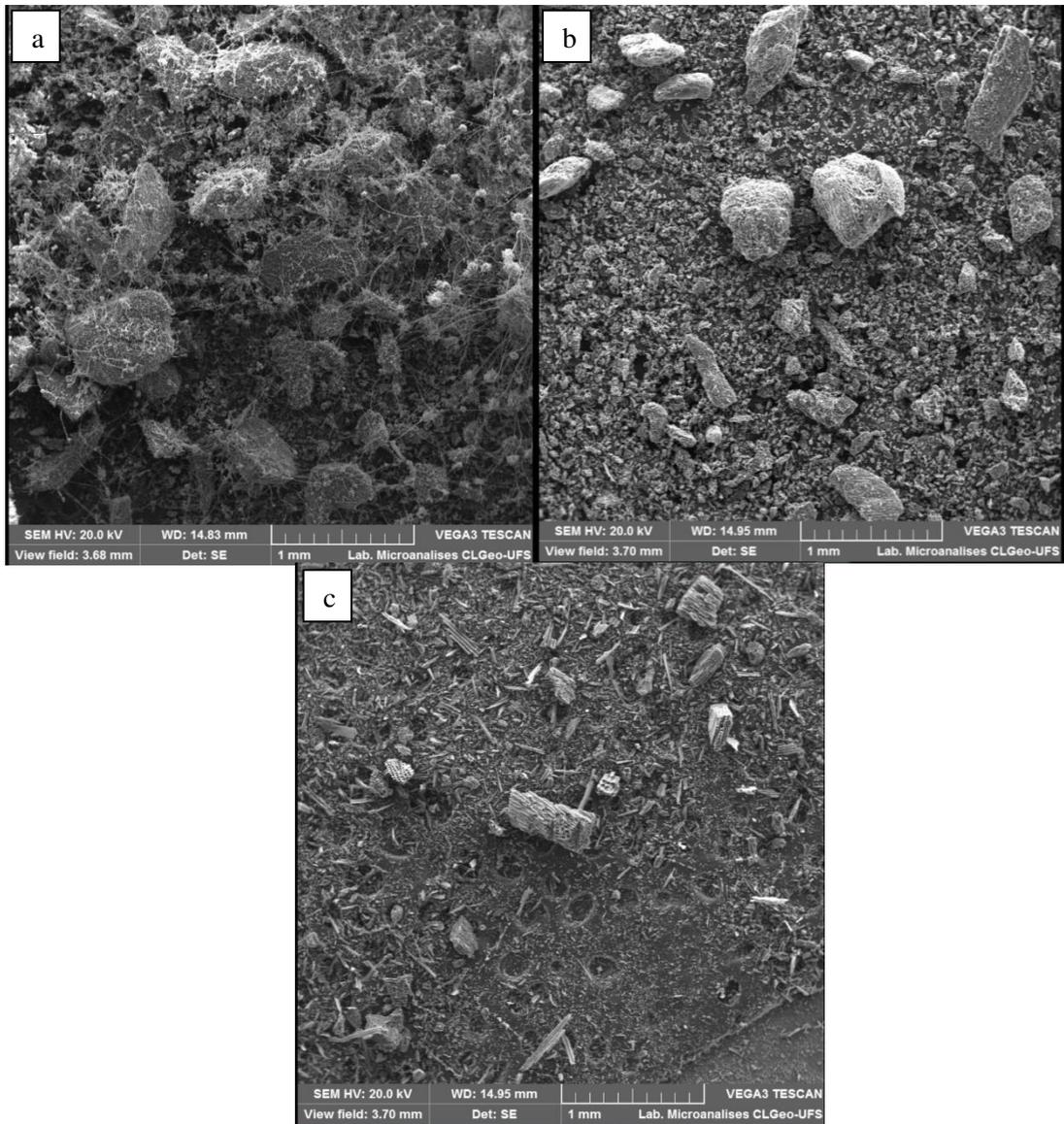
Fonte: Própria autora, 2017.

4.4.2 Análises M.E.V.

A partir da M.E.V. foi possível a observação da alteração da morfologia do bagaço da laranja *in natura* e após o processo da pirólise, bem como ter realizado um comparativo com o carvão comercial ativado.

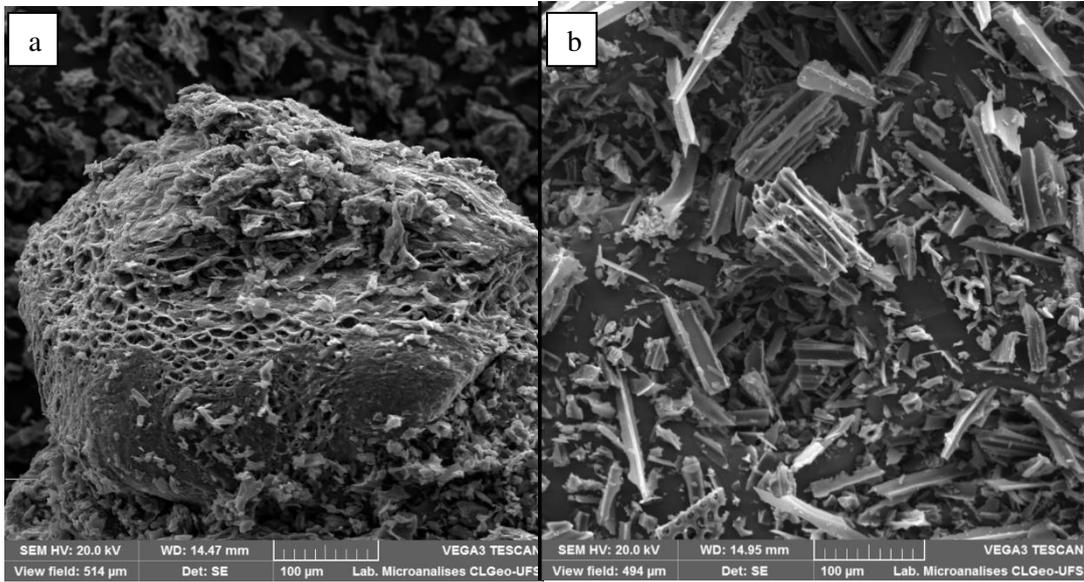
Ao observar a amostra do bagaço da laranja com o biocarvão (Figura 40) é possível verificar que os poros são heterogêneos, que parte da estrutura da biomassa foi conservada e a diminuição do tamanho das partículas após o procedimento da pirólise, resultados que corroboram com o encontrado por Santos (2015a) e Jesus (2016) com cascas de laranja e biocarvão. Em comparação do biocarvão com o carvão comercial ativado (Figuras 40, 41, 42 e 43), pode-se observar que a estrutura do biocarvão é composta por partículas com cavidades arredondadas com profundidade e abertas causadas pela liberação da matéria volátil, resultado que pode ser associado à presença de material mineral que ocasiona um acréscimo da desintegração nas partículas do biochar, corroborado por resultados encontrados por Wang *et al.* (2010) no qual especificamente pode-se observar conforme a Figura 43 a elevada porosidade do biocarvão no qual auxilia o processo de adsorção, ao relacionar ao carvão comercial, com suas partículas com formatos lamelares e pouca profundidade.

Figura 40 - Fotografias 56X SE – bagaço de laranja *in natura* (a), biocarvão (b) e carvão comercial ativado (c)



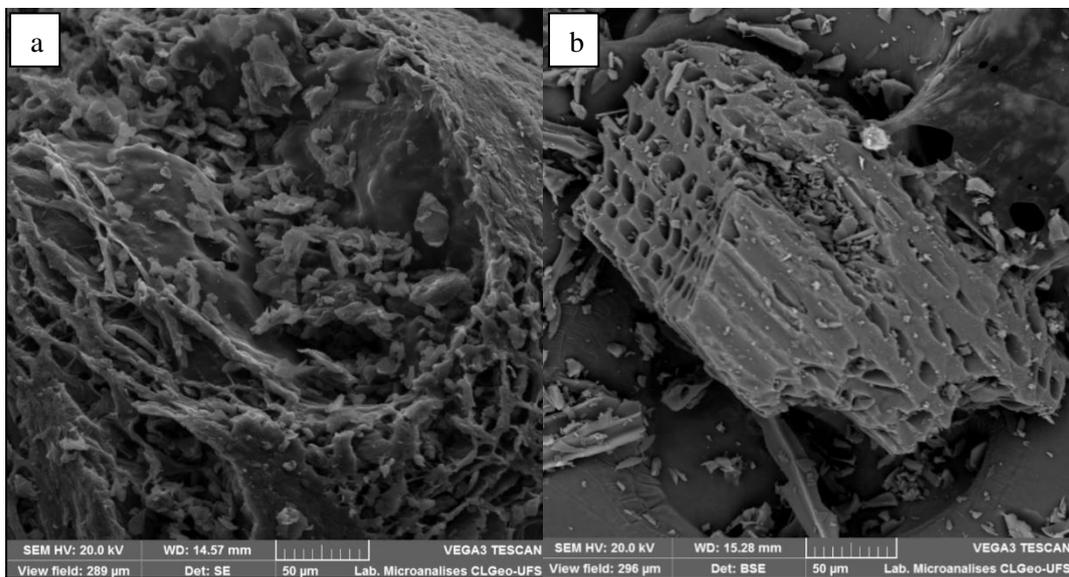
Fonte: Própria autora, 2017.

Figuras 41 - Fotografias 420X SE – Biocarvão (a) e carvão comercial ativado (b)



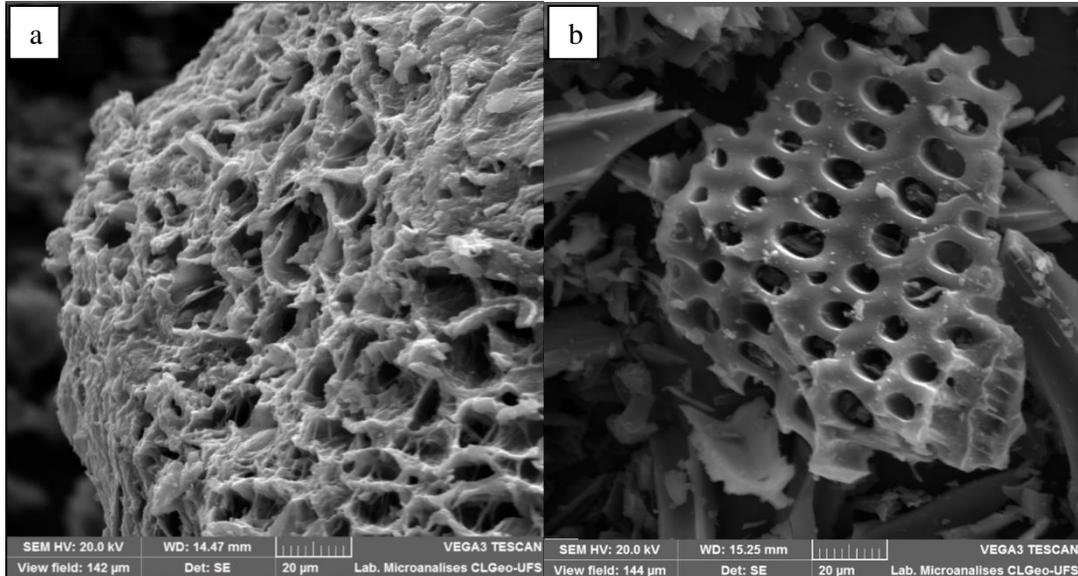
Fonte: Própria autora, 2017.

Figuras 42 - Fotografias 720X SE – Biocarvão (a) e carvão comercial ativado (b)



Fonte: Própria autora, 2017.

Figuras 43 - Fotografias 1460X SE– Biocarvão (a) e carvão comercial ativado (b)



Fonte: Própria autora, 2017.

4.4.3 Análises termogravimétricas

A pirólise das biomassas pode consistir em cinco estágios principais, no qual primeiramente acontece a perda de massa, tais como a vaporização de água, logo após a decomposição da hemicelulose, da celulose, da lignina e da pectina, sendo os quatro compostos orgânicos principais das biomassas (KIM *et al.*, 2015). Cabe destacar que deve ser considerado nas análises termogravimétricas a sobreposição dos componentes citados.

Portanto, considerando a Tabela 4.9, que traz faixas de temperaturas ao qual pode-se associar à decomposição de determinado composto presente na biomassa verifica-se que a Figura 44 na qual apresenta a TGA e a DTG do bagaço da laranja *in natura* é possível a observação de duas fases no processo de pirólise do material: a secagem (Fase I) e a devolatização (Fase II). A primeira fase compreende à diminuição de massa devido à perda de umidade do bagaço de laranja até aproximadamente 153°C, ou seja, é relativa ao processo de evaporação da água da amostra. Já a segunda fase é relativa à devolatização do material, compreendido por um processo lento de perda de massa e logo após a curva decresce

drasticamente, devido à ocorrência de reações químicas complexas e a próximo de 395°C onde os resíduos sofrem decomposição lenta.

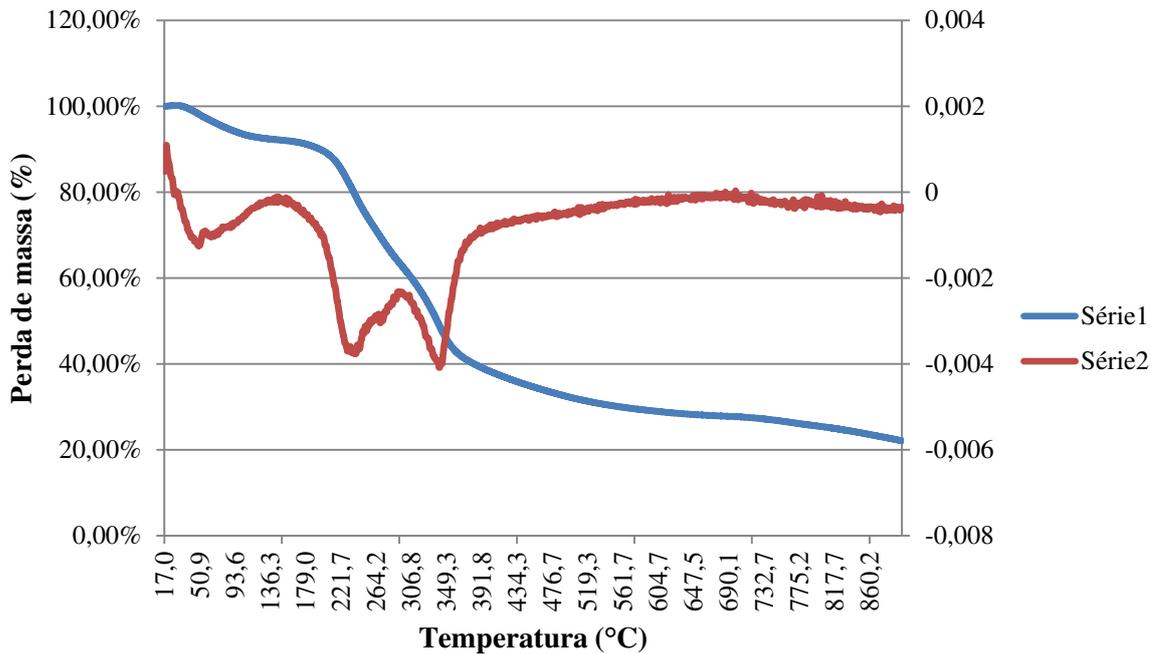
Pode-se observar quatro regiões de devolatilização no bagaço da laranja. A primeira, entre 150°C a 245°C, no qual compreende principalmente à decomposição da hemicelulose e uma perda de massa de 18%. Em decorrência, entre 250°C a 320°C há a degradação da celulose, com uma perda de massa de 16%. Após pode-se notar a lignina, componente que pode se apresentar em um extenso intervalo de temperatura na fase de devolatilização, de 320°C até aproximadamente 550°C, ou seja, possui uma lenta degradação e perda de massa de 28%, no qual pode-se inferir estar sobreposta com estágios individuais anteriormente analisados. Por fim, a pectina degrada conjuntamente com a hemicelulose e celulose, no qual evidencia-se que o processo da pirólise envolve reações complexas, múltiplas, paralelas e consecutivas, onde foi encontrada uma massa residual de aproximadamente 22%. É importante destacar que os resultados encontrados no presente trabalho estão de acordo com Santos & Morais (2015) e Benevides (2015) quando analisaram termogravimetricamente a casca da laranja.

Tabela 4.9 – Faixas de temperaturas no qual o composto é liberado

Temperatura	Composto liberado
Até 150°C	Liberação de água livre (menores temperaturas) e ligada (interação com a biomassa mais forte)
Entre 125°C e 250°C	Decomposição dos biopolímeros (principalmente hemicelulose), ocorre em temperaturas mais baixas se comparadas a da celulose.
Entre 250°C e 380°C	Intensa cisão das cadeias poliméricas da celulose, acompanhada pelo início da decomposição da lignina.
Entre 180°C e 500°C	Decomposição da lignina, com produção de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo, com formação de metanol e parte do ácido acético.
Abaixo de 500°C	Decomposição da pectina

Fonte: Adaptado de Chen *et al.* (2013).

Figura 44 - Termogravimetria do Bagaço da laranja in natura e a derivada primeira.

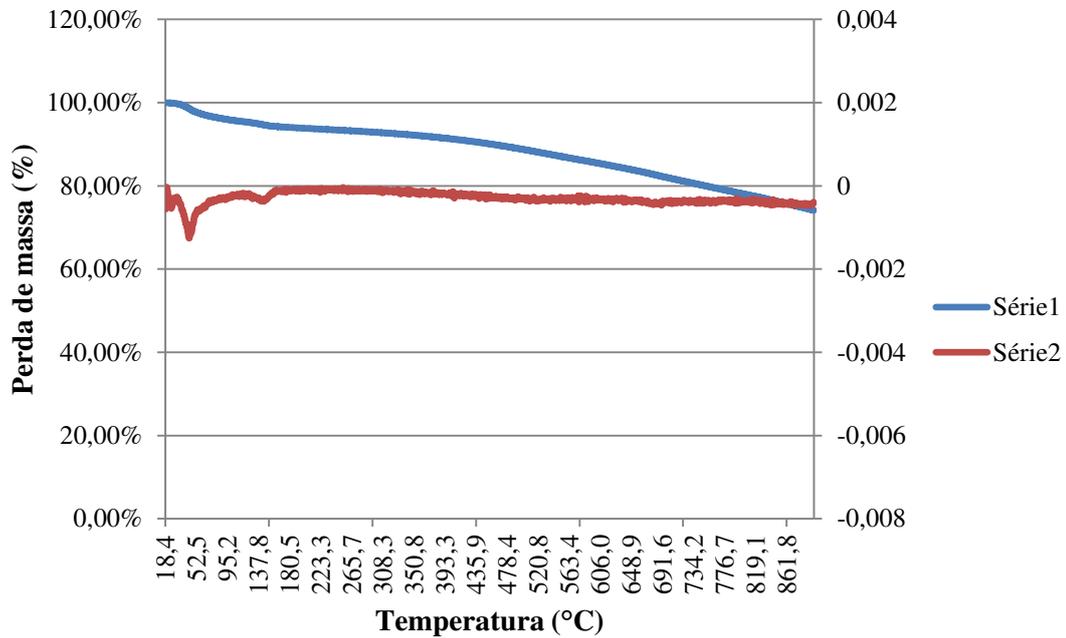


*Série 1: TGA – Análise da Termogravimetria, Série 2: DTG - Derivada primeira da termogravimetria.

Fonte: Própria autora, 2017.

Já ao se analisar a Tabela 4.9 com as Figuras 45 e 46 no qual apresentam a TGA e a DTG do biocarvão do bagaço da laranja a 550°C e carvão comercial ativado respectivamente, observou-se que a primeira perda de massa relativa ao processo de evaporação da água foi até 117°C (BC) e 125°C (COM), contudo não houve a observância representativa das demais perdas de massa para ambos os materiais. Pode-se explicar o fato conforme Martini (2009) no qual cita que o bagaço da laranja é menos estável do que o biocarvão, portanto o mesmo possui maior suscetibilidade à degradação térmica, resultando em mais estágios individuais de decomposição, o concluído pelo autor pode ser estendido ao carvão comercial ativado.

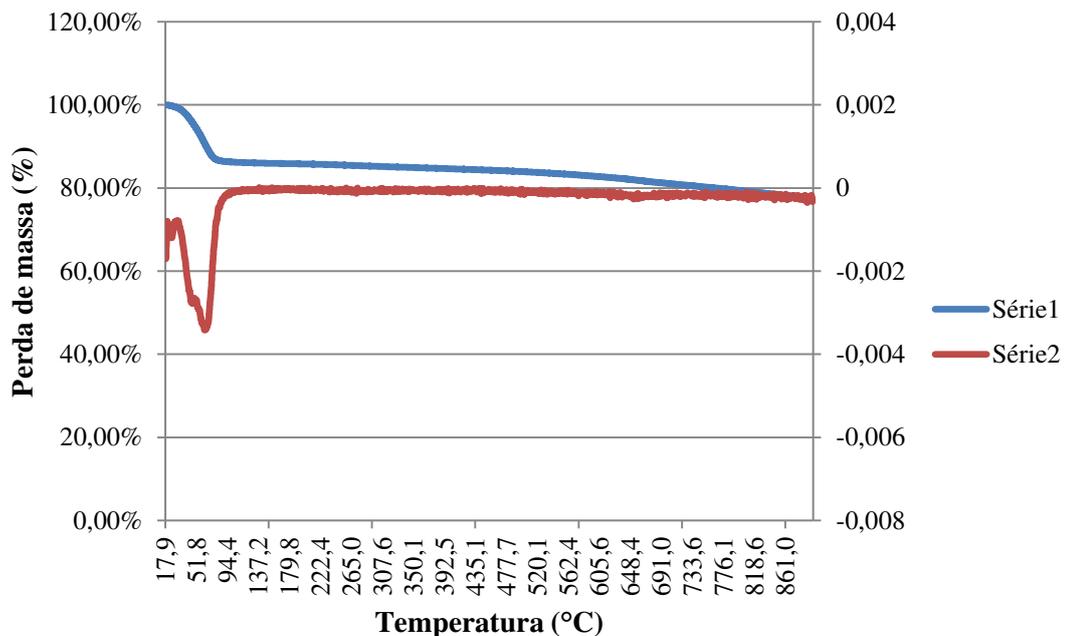
Figura 45 - Termogravimetria do biocarvão do bagaço da laranja e a derivada primeira.



*Série 1: TGA – Análise da Termogravimetria, Série 2: DTG - Derivada primeira da termogravimetria.

Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 46 - Termogravimetria do carvão comercial ativado e a derivada primeira.



*Série 1: TGA – Análise da Termogravimetria, Série 2: DTG - Derivada primeira da termogravimetria.

Fonte: Própria autora, 2017.

4.4.4 Análises de DRX

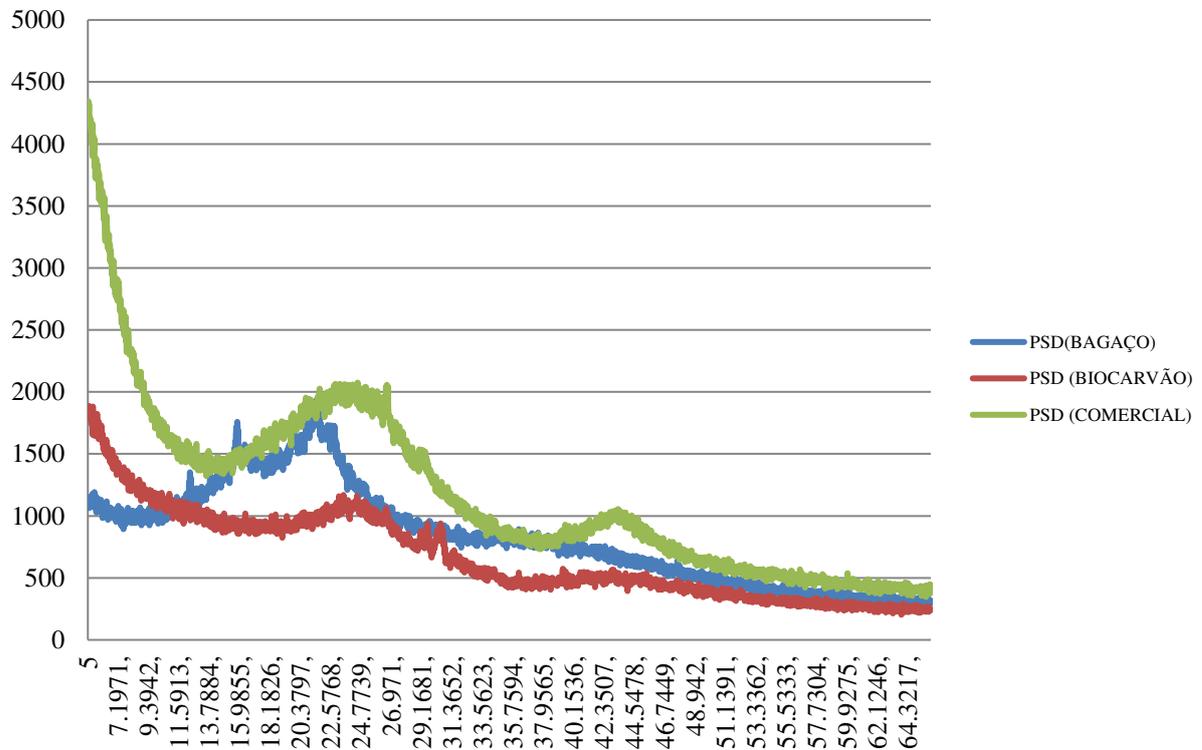
A análise objetivou na verificação da existência de estruturas cristalinas nas amostras, primeiramente pode-se observar de acordo com a Figura 47 que as amostras apresentam predominantemente regiões amorfas por serem compostas por picos largos, os materiais amorfos não produzem picos estreitos como nos materiais cristalinos, pelo fato de que os arranjos dos átomos possuem irregularidade (KAHN, 2007).

Contudo a amostra do bagaço da laranja apresentou poucos picos em (2θ) , não sendo conservados no biocarvão no qual apresentou dois picos (2θ) , Jesus (2016) nos experimentos com bagaço de coco e casca de laranja encontrou picos representativos nas amostras com o bagaço de coco, sinalizando a estrutura cristalina do cloreto de potássio, mas nas amostras relativas à casca da laranja as amostras comportaram-se com características de materiais amorfos, sendo conservada após a pirólise, corroborando com Martini (2009) no qual cita a predominância das regiões amorfas do que cristalinas em biocarvões. Mafra *et al.* (2013) complementam que se é esperado que os biocarvões apresentem estrutura amorfa predominantemente, pelo fato do material possuir origem orgânica.

Segundo Silva (2016), os resíduos da laranja apresentam altos teores dos minerais: ferro, cálcio, magnésio e valores satisfatórios de zinco. Silva Filho *et al.* (1999) encontraram em cascas de laranja elevados níveis de ferro e sódio, Santos (2015a) observa a presença de orgânicos nas amostras de casca de laranja ser superior à de inorgânicos e que após tratamentos térmicos (pirólises), há a diminuição gradativa dos compostos orgânicos conforme o acréscimo da temperatura, permanecendo os compostos de ponto de degradação superior ao da pirólise realizada (até 450°C) no qual observou-se a presença de alumínio, potássio e ferro.

Portanto conforme a Figura 47, pode-se observar que o bagaço da laranja possui pequenos picos, que podem ser relacionados à presença de ferro, alumínio, cálcio etc., no qual o processo de pirólise a 550°C (degradação dos compostos), desordenando o sistema o caracterizando como amorfo e com menores picos deslocados. Sobre o carvão comercial ativado, o gráfico apresenta característica de um sistema amorfo, similar ao gráfico correspondente do biocarvão.

Figura 47 - Gráfico da Difração Raios X (Intensidade x ângulo - 2θ)



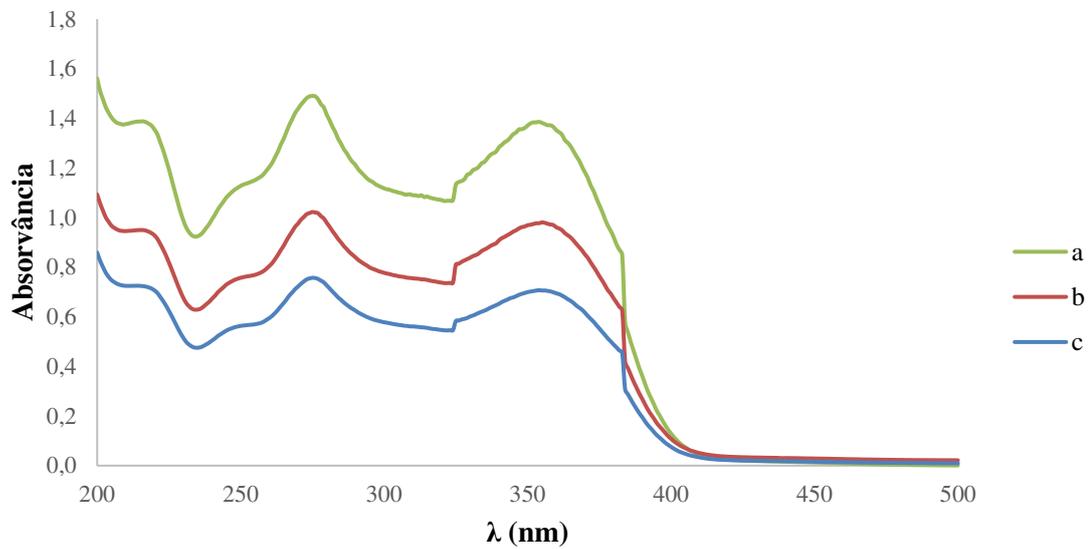
Fonte: Própria autora, 2017.

4.5 Ensaio de Adsorção

4.5.1 Determinação e quantificação da tetraciclina

A Figura 48 apresenta o espectro de absorção da tetraciclina em diferentes concentrações e demonstra a constância na diminuição da absorbância em detrimento da concentração. Essa propriedade advém da Lei de *Lambert-Beer*, em que a absorbância é diretamente proporcional à concentração da espécie e ao caminho ótico.

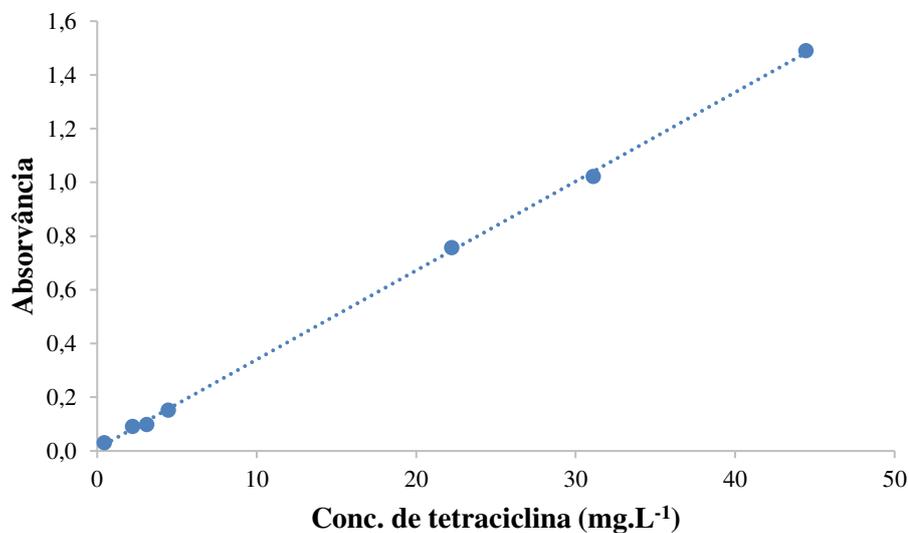
Figura 48 – Espectro de absorção da tetraciclina*



*concentrações de (a)= 44,4 mg.L⁻¹, (b)= 31,1 mg.L⁻¹, (c)= 22,2 mg.L⁻¹.
 Fonte: Própria autora, 2017.

Portanto, é possível a determinação de uma faixa de trabalho em que a resposta da absorvância em função da concentração da espécie apresenta um comportamento linear, esse gráfico é denominado de curva de calibração. Essa curva (Figura 49) obedece a equação da reta, $y = ax + b$, em que “y” é absorvância, “x” é a concentração, “a” o coeficiente angular e “b” o coeficiente linear. O coeficiente linear também é chamando de sensibilidade.

Figura 49 – Curva analítica para a tetraciclina



Fonte: Própria autora, 2017.

A curva analítica é o resultado da média de sete repetições ($n=7$) e pode ser expressa pela equação $A = 0,0322[\text{TCN}] + 0,088$ ($r^2 = 0,9996$, $n=7$). O limite de detecção (LD), para um número de sete amostras corresponde a concentração de $0,095 \text{ mg.L}^{-1}$, por sua vez o limite de quantificação (LQ) foi definido como $0,29 \text{ mg.L}^{-1}$. A precisão do método pode expressa pelo coeficiente de variação é da ordem de $0,54 \%$, o que expressa o valor de precisão aceitável para a faixa de concentração estudada.

Nos ensaios de robustez a espectrofotometria de absorção molecular mostrou a variação do valor de absorvância para uma concentração de $44,44 \text{ mg.L}^{-1}$ em função da modificação das condições de temperatura, de força iônica e de pH conforme apresentado na Tabela 4.10, onde é possível observar a diminuição da temperatura cujo coeficiente de variação é da ordem de $9,27\%$, por sua vez o aumento da força iônica estabilizou o valor de absorvância na faixa de $0,02$ a $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, teve variação em torno de $1,27\%$, já o pH indicou variação de $7,83\%$ na absorvância. Os testes indicaram que o método apresenta uma adequada robustez frente a pequenas variações das condições experimentais. Adicionalmente, de maneira preliminar, pode-se sugerir que o meio ácido, na ausência de sais e a temperaturas acima de 25°C favorecem a obtenção de um sinal analítica de maior intensidade.

Tabela 4.10 – Ensaio de robustez

T($^\circ\text{C}$)	Absorvância	[NaCl] (mol.L^{-1}) (25°C)	Absorvância	pH (25°C)	Absorvância
23,0	0,789	0,00	0,749	4,00	0,6075
23,5	0,764	0,01	0,761	7,00	0,7040
24,0	0,591	0,02	0,765	10,0	0,6905
24,5	0,683	0,04	0,767	-	-
25,0	0,659	0,06	0,766	-	-
25,5	0,716	0,08	0,768	-	-
26,0	0,629	0,10	0,745	-	-
26,5	0,646	-	-	-	-
27,0	0,701	-	-	-	-

Fonte: Própria autora, 2017.

4.5.2 Processo de adsorção

Para o teste de capacidade de remoção da tetraciclina pela adsorção no carvão ativado do bagaço da laranja foi realizado com massas de biocarvão variando entre 0,03 a 0,5 gramas em contato com 25 mL de solução de tetraciclina em concentração inicial de 59,11 mg.L⁻¹ durante 10 minutos em *shaker* com agitação de 200 rpm. A Tabela 4.11 apresenta os valores de massa do carvão correspondente a sua capacidade de remoção do fármaco.

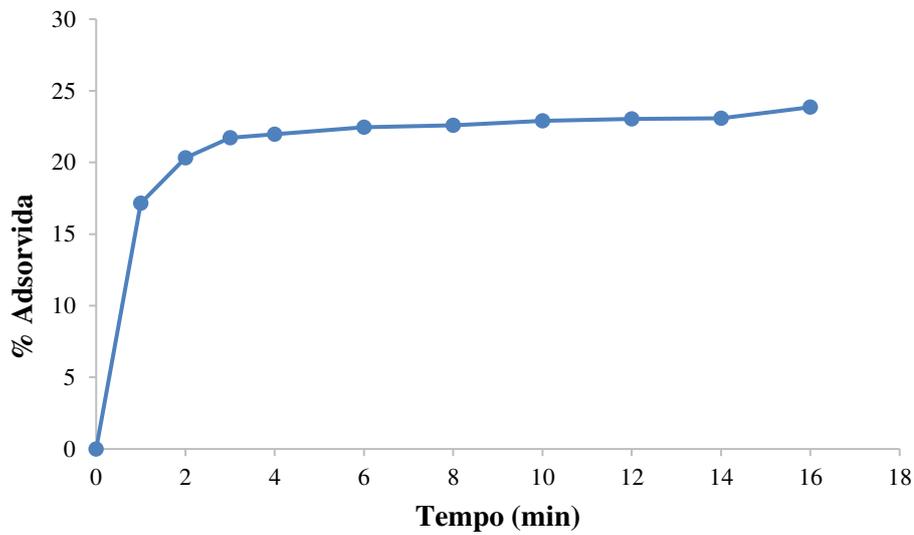
Tabela 4.11 - Porcentagem de remoção de tetraciclina e função da massa de biocarvão

Massa de carvão (g)	Remoção de Tetraciclina (%)
0,0305	24,01
0,0528	27,38
0,1017	29,13
0,3016	42,71
0,5072	57,69

Fonte: Própria autora, 2017.

De acordo com os resultados o aumento da massa de biocarvão resultou em uma maior eficiência na redução do fármaco livre em solução, fato explicado pela proporcionalidade direta entre o quantitativo de carvão e o volume de poros e/ou de centros ativos do mesmo que ficam à disposição para a adsorção (RODRIGUES, 2015). Para maior compreensão do processo de adsorção aqui estudado foi realizado o teste da cinética em condições que dificultam o equilíbrio do processo, menos massa do biocarvão e maior concentração de analito, o que possibilita a coleta de dados. A Figura 50 mostra o decaimento da concentração do analito com o tempo até o alcance do equilíbrio.

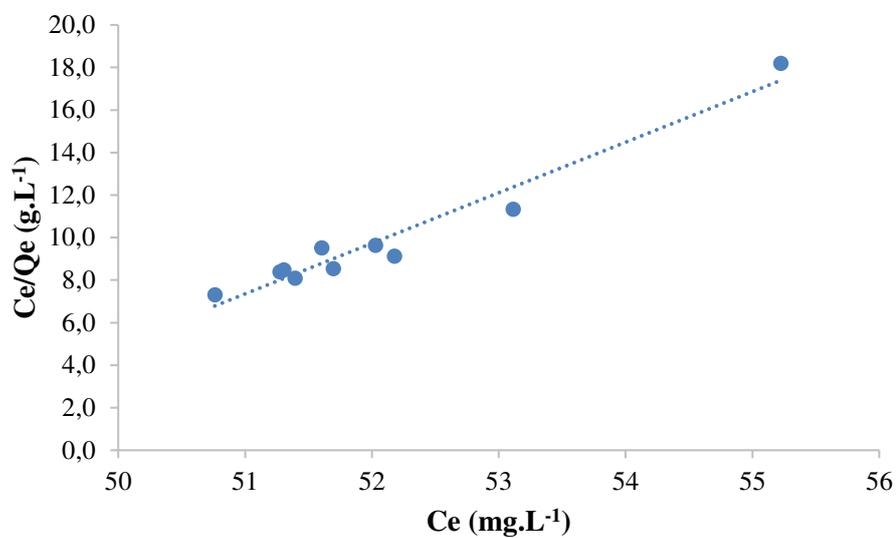
Figura 50 – Decaimento da concentração de remoção de tetraciclina devido adsorção



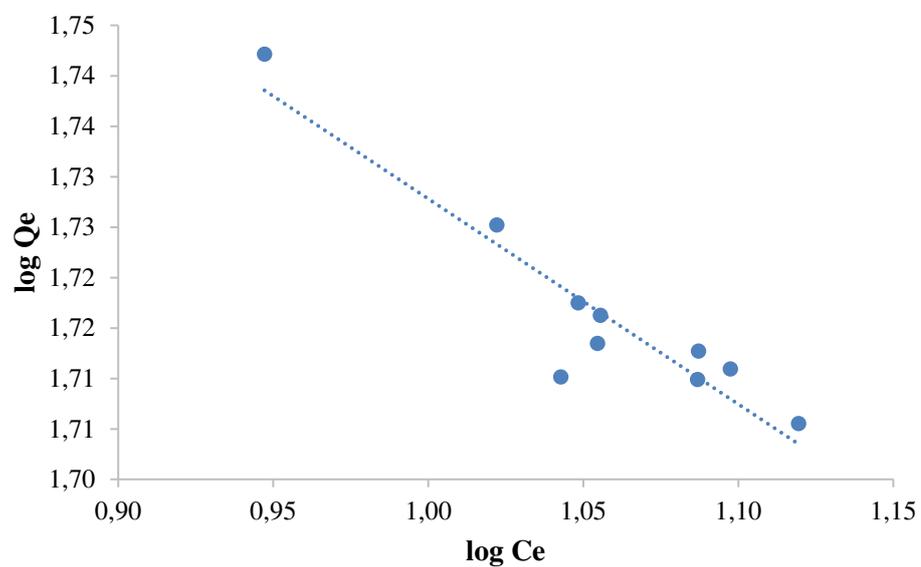
*Condições: rotação orbital: 200 rpm, concentração inicial de tetraciclina: 59,10 mg.L⁻¹, temperatura: 25°C, tempo de contato: 16 min.; m_{biocarvão}: 30mg.
 Fonte: Própria autora, 2017.

4.5.3 Isotermas de Adsorção

Ao tratar os dados do teste de capacidade adsorptiva do biocarvão do bagaço da laranja foi possível analisar qual as condições cinéticas do processo de adsorção da tetraciclina. A Tabela 4.12 apresenta os valores dos parâmetros dos modelos de isoterma *Langmuir* e *Freundlich* e as Figuras 51 e 52, os ajustes lineares para cada isoterma.

Figura 51 – Ajuste para isoterma de adsorção de *Langmuir*

Fonte: Própria autora, 2017.

Figura 52 – Ajuste para a isoterma de adsorção de *Freundlich*

Fonte: Própria autora, 2017.

Tabela 4.12 - Valores dos parâmetros para as equações da isoterma de *Langmuir* e *Freundlich*

LANGMUIR	Equação	Ce/Qe = 0,5016Ce – 21,49
	K _L (L.g ⁻¹)	0,0233
	Q _{máx} (mg.g ⁻¹)	1,99
	R ²	0,9187
FREUNDLICH	Equação	Log Qe = 0,1901logCe + 1,919
	K _F (L.g ⁻¹)	82,98
	n	5,26
	R ²	0,8296

Fonte: Própria autora, 2017.

De acordo com os coeficientes de correlação (R²) para cada ajuste, no qual obteve o valor mais próximo de 1, a isoterma que melhor representa o processo de adsorção é a de *Langmuir*. Resultado contrário aos realizados com o biocarvão do bagaço da laranja para adsorção de ácido acético (MARTINI, 2009) e corroborado com os experimentos de Santos (2015a) com biocarvão de cascas de laranja para remoção de contaminantes inorgânicos Zinco (Zn), Alumínio (Al), Cádmiio (Cd), Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Chumbo (Pb) e do orgânico Etilbenzeno. Portanto, a adsorção acontece em monocamadas, com sítios ativos do carvão com igual afinidade pelo adsorvato, em que as interferências na adsorção de sítios vizinhos são desprezadas, e uma das características importantes para a presente tese é que a isoterma de *Langmuir* indica que a adsorção é reversível (TCHOBANOGLIOUS, 2003).

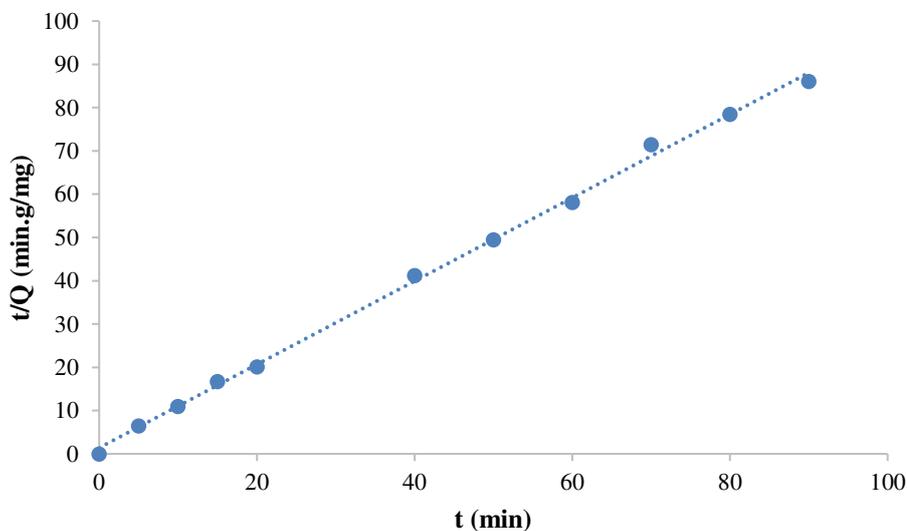
4.5.4 Cinética de Adsorção

É possível notar que o equilíbrio da reação acontece em oito minutos, e portanto a concentração de equilíbrio (C_e) é dada como 51,70 mg.L⁻¹, resultado favorável ao obtido por Costa Júnior (2014) com o biocarvão endocarpo de coco da baía para remoção de corantes que

obteve tempo de contato de 6 horas, bem como ao tempo de equilíbrio estimado por Rodrigues (2015) de 17 horas do biocarvão de casca de batata para remoção de diclofenac, Santos (2015a) de 4 horas para atingir o tempo de equilíbrio na remoção de compostos inorgânicos e etilbenzeno com a utilização de biocarvão com cascas de laranja e Jesus (2016) com tempos de equilíbrios entre o intervalo de 1 hora e 2,5 horas com a utilização de biocarvão de cascas de laranja para remoção de HPA, e portanto a concentração de equilíbrio (C_e) é dada como $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Dessa forma os dados foram tratados para analisar qual a ordem desse processo de adsorção.

Foram realizados os ajustes para os modelos matemáticos de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem, contudo o modelo de primeira ordem não apresentou um comportamento linear ($R^2 < 0,4$), sendo o modelo matemático de Pseudo-Segunda Ordem aquele que apresentou o melhor ajuste aos resultados experimentais conforme apresentado na Figura 53 e na Tabela 4.13.

Figura 53 – Ajuste para o modelo matemático de pseudo-segunda ordem



Fonte: Própria autora, 2017.

Tabela 4.13 - Valores dos parâmetros cinéticos do processo de adsorção

Pseudo-Segunda Ordem	Equação	$t/Q = 0,0962t + 1,411$
	$K_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$0,65 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$Q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$1,04 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
	R^2	0,9980

Fonte: Própria autora, 2017.

O resultado corrobora com Kalinke (2015) em experimentos envolvendo o biocarvão do farelo de mamona e com Jesus (2016) que afirma o modelo cinético de segunda ordem ser o mais apropriado para adsorção dos HPA para os biocarvões do bagaço do coco e a casca da laranja. Ahmed (2017) concluiu em sua revisão de literatura que dados da cinética foram bem descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem em antibióticos de quinolona, tetraciclina e penicilina.

Para a obtenção de mais informações sobre o comportamento do processo de adsorção da tetraciclina em biocarvão do bagaço da laranja, foram realizados testes com o volume de 25mL da concentração do fármaco igual a $44,44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em contato com massa de 0,50 grama de biocarvão em *erlenmeyers* acomodados em *shaker* sobre agitação de 200 rpm durante 30 minutos, sendo diferentes condições de pH e temperatura (Tabela 4.14). Estes estudos são necessários pelo fato das condições citadas poderem afetar a carga da superfície do biocarvão (RODRIGUES, 2015).

Roulia & Vassiliadis (2008) analisaram a influência do pH na capacidade de adsorção da bentonita em adsorver corantes catiônicos e verificaram que, por exemplo, em meio básico ocorreu adsorção máxima do corante. Já no presente estudo pode ser verificado que o processo de adsorção não sofre interferência significativa com a mudança de pH (coeficiente de variação de 1,56 %), sendo a variação consequência da alteração no processo de medição, como observado no teste de robustez.

Conforme Santos (2015a), em termos termodinâmicos, foi verificado em seus estudos o efeito da temperatura na adsorção de contaminantes no qual foram analisados os parâmetros da entalpia, entropia e energia livre de *Gibbs*, e portanto pode concluir que, quando o acréscimo

da temperatura favorece a adsorção, o processo sinaliza uma adsorção regida pela interação do tipo física, situação de acordo com os resultados encontrados no presente estudo, no qual pode-se observar o acréscimo de adsorção da TC conforme a temperatura foi aumentada, contudo em função do efeito da temperatura na qualidade do sinal analítico não pode-se afirmar qual a origem de tal comportamento. Ahmed (2017) corrobora citando a observação em seu estudo de revisão de literatura, a natureza endotérmica e espontânea da adsorção em antibióticos de quinolona, tetraciclina e penicilina.

Tabela 4.14 - Efeito do pH e da temperatura na adsorção de tetraciclina

	Redução da concentração TC (%)	
Efeito do pH (25°C)	pH=3,98	42,94
	pH=7	41,64
	pH=10,15	42,51
Efeito da temperatura (pH=7)	25°C	41,64
	30°C	42,92
	35°C	45,85

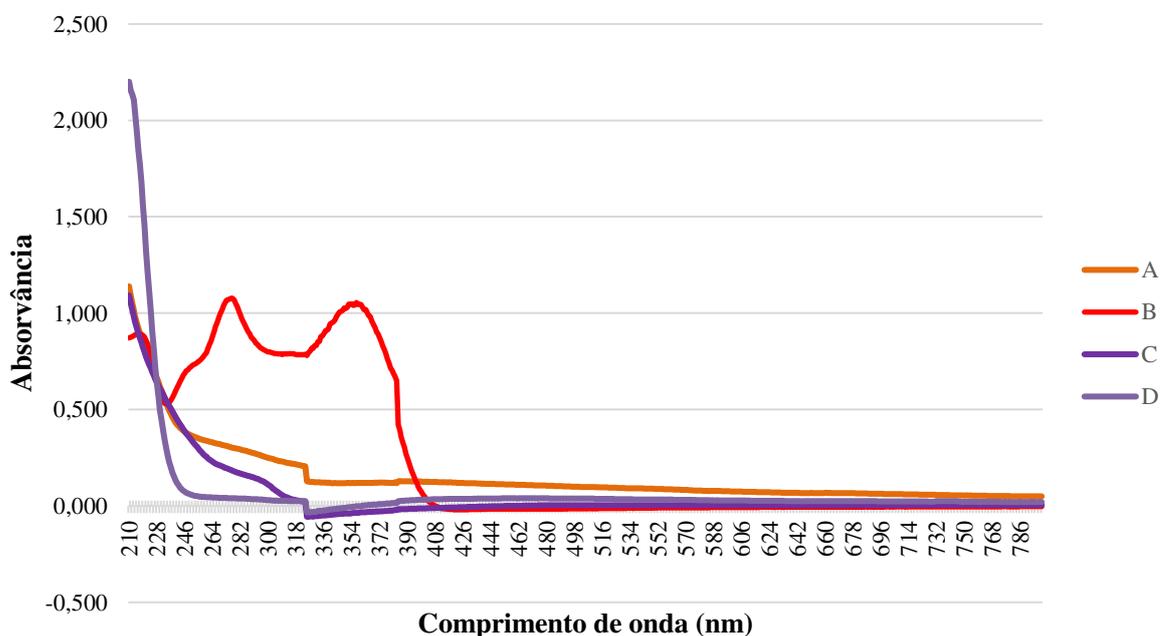
*Condições: rotação orbital: 200 rpm, concentração inicial de tetraciclina de 55,10 mg.L⁻¹, temperatura: 25°C, tempo de contato: 30 min., m_{biocarvão}: 0,5g
Fonte: Própria autora, 2017.

4.6 Aplicação em efluentes domésticos

Como as amostras de efluentes domésticos tratados da ETE Rosa Elze apresentaram concentração de TC em estudo abaixo dos limites de detecção, foi necessário para a realização dos testes, o efluente ser devidamente enriquecido para a promoção das filtragens e assim, realizadas as análises.

No espectro de absorção de UV-visível (Figura 54) das soluções A e B pode-se observar que na amostra B, há a presença de duas bandas características de máxima absorção (276 e 357 nm) em um pH médio de 6,5, configurando, portanto, a presença da substância tetraciclina de acordo com estudos realizados por Rossi (2017) para a tetraciclina com valores de 276 e 359 nm, Gul (2014) com valores de 276 e 360 nm e Skoog (1999) segundo o qual, o espectro de adsorção da tetraciclina apresenta dois picos de adsorção máxima, em 270 nm e 350 nm, sendo o pico em 273 nm associado a absorção do grupo carbonila. Já na amostra A, contendo apenas o efluente sem tetraciclina, pode-se observar a inexistência de picos, ou seja, a não detecção da tetraciclina, comportamento também observado com as soluções das amostras C e D no qual pode-se afirmar que após filtragem em ambos os filtros com biocarvão, a substância tetraciclina foi retida via adsorção.

Figura 54 – Espectros dos experimentos



*A: Efluente direto da ETE; B: Efluente com tetraciclina concentração de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; C: Efluente com tetraciclina concentração de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ após filtragem com biocarvão novo; D: Efluente com tetraciclina concentração de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ após filtragem com biocarvão utilizado na resposta biológica.

Fonte: Própria autora, 2017.

5. CONCLUSÃO

O biocarvão apresentou-se com a porosidade classificada próxima à microporosidade do carvão comercial ativado. Quanto ao M.E.V., o biocarvão e seu precursor apresentaram poros heterogêneos. Em comparativo com o carvão comercial ativado, o biocarvão é composto por partículas arredondadas com cavidades profundas, já o comercial composto por particulares com formato lamelares e cavidades superficiais. No bagaço da laranja, a termogravimetria evidenciou a decomposição da hemicelulose, celulose e a lignina, já a pectina foi decomposta conjuntamente com as fases anteriores. Quanto ao DRX, a estrutura do biocarvão apresentou-se com uma estrutura amorfa, similar ao carvão comercial ativado, com pequenos picos deslocados devido à pirólise do bagaço da laranja.

A irrigação com efluente tratado após filtração com o biocarvão e o carvão comercial ativado não influenciaram representativamente nas variáveis agrônomicas: massa do bulbo, diâmetro transversal e diâmetro longitudinal da cultura do rabanete, ou seja, não ocorreram diferença significativa de 5% de probabilidade pelo teste de *Tukey* possibilitando, portanto, ser possível utilizá-las. Quanto à microbiologia, os resultados com o efluente filtrado com o biocarvão, apesar de não ter atendido à OMS, apresentou os melhores valores entre os efluentes.

Nas análises físico-químicas da água da UFS e dos efluentes pode-se observar que todos os parâmetros foram atendidos pela referida Resolução e/ou trabalhos voltados a irrigação com reuso. Já os valores da condutividade elétrica das águas alerta ao risco de salinização do solo, fator corroborado quando se analisou os teores de sódio no solo, portanto deve-se atentar ao reuso na agricultura, no sentido de ser utilizado para a aplicação em solos bem drenados e que as espécies cultivadas deverão apresentar alta tolerância salina. Em relação às análises climáticas, as mesmas se apresentaram dentro do esperado para a cultura. O biocarvão apresentou eficiente como tratamento terciário para irrigação de culturas no sentido de que sua eficiência foi em média 25% maior do que o carvão comercial ativado.

Entre os modelos de adsorção estudados, o sistema melhor se adaptou ao modelo de *Langmuir*, ou seja, é possível que o biocarvão esteja retendo a tetraciclina via adsorção física. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram testados no estudo de adsorção e o sistema melhor se adaptou ao de pseudo-segunda ordem. O tempo de

equilíbrio estimado para o biocarvão foi de oito minutos, resultado favorável ao relacionar o material à uma alternativa para remoção de contaminantes.

Em estudos sobre o comportamento do processo de adsorção da tetraciclina foi observado a não influência do pH, contudo o acréscimo da temperatura, em termos termodinâmicos, foi verificado que favoreceu a adsorção, no qual pode-se inferir que a adsorção é regida pela interação do tipo física. Neste viés, o resultado da adsorção da tetraciclina em carvão ativado derivado de bagaço de laranja indicou a probabilidade da regeneração do adsorvente, possibilitando o seu reuso, conseqüentemente aumentando a eficiência do bioadsorvente após saturação.

Importante destacar que, ao seguir a metodologia para acreditação de métodos analíticos sugeridos pelo INMETRO, o método espectrofotométrico empregado nessa pesquisa para a determinação e quantificação da Tetraciclina se mostrou seguro, econômico e viável, podendo ser utilizado em trabalhos futuros principalmente pelo fato da simplicidade da utilização, bem como possuir custo baixo para operacionalização. O biocarvão teve capacidade de adsorção da tetraciclina de 100% em águas residuárias domésticas.

Diante do exposto, os resultados obtidos ao longo do presente trabalho permitiram concluir a possibilidade de conversão de um resíduo da agroindústria de baixo valor e sem destinação apropriada pelas indústrias de suco, convertendo em um produto de valor agregado, um biocarvão, portador de um potencial de ser utilizado como tratamento terciário para o reuso de água voltado à irrigação de culturas e como adsorvente para a remoção do fármaco tetraciclina em águas residuárias domésticas. O biocarvão apresentou características comparáveis ao de um carvão ativado comercial, sendo assim, o biocarvão pode representar uma alternativa aos carvões comerciais, portadores de um elevado custo.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a complementação do trabalho, sugere-se:

- ➔ Análise da viabilidade econômica da produção do biocarvão;
- ➔ Estudos de outros resíduos da agroindústria para a produção do biocarvão;
- ➔ Aplicação de efluente filtrado em culturas com ciclo mais longo;
- ➔ Diagnóstico do grau de aceitabilidade da tecnologia da população local e promover a conscientização dos envolvidos.

REFERÊNCIAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Tanque sépticos – Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes- Projeto, construção e operação – NBR 13969. Rio de Janeiro, 1997.
- ABREU, I. **Ambiente e Pobreza**. Artigo de divulgação. Disponível em: <<http://www.naturlink.pt>. 2007>. Acesso em: 13 out. 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. **Campanha “Água é vida e vida não se desperdiça”**. Disponível em <<http://www.ana.gov.br/SalaImprensa/aguavida/aguavida.asp>>. Acesso em: 22 ago. 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **A Anvisa e a implantação da logística reversa de resíduos de medicamentos**. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/6e3f64004b32b1b3bf7ebfa337abae9d/LOGISTICA_REVERSA_SEMANA_VISA+\(final\)%5B1%5D.ppt?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/6e3f64004b32b1b3bf7ebfa337abae9d/LOGISTICA_REVERSA_SEMANA_VISA+(final)%5B1%5D.ppt?MOD=AJPERES)>. Acesso em 17 set. 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Resolução -RDC nº. 20, de 5 de maio de 2011**. Dispõe sobre o controle de medicamentos à base de substâncias classificadas como antimicrobianos, de uso sob prescrição, isoladas ou em associação. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/sngpc/Documentos2012/RDC%2020%202011.pdf>>. Acesso em 17 jun. 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Resolução -RDC nº. 54, de 10 de dezembro de 2013**. Dispõe sobre a implantação do sistema nacional de controle de medicamentos e os mecanismos e procedimentos para rastreamento de medicamentos na cadeia dos produtos farmacêuticos e dá outras providências. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2724161/RDC_54_2013_COMP.pdf/96e4684d-e243-4577-95b3-dad90ea94730>. Acesso em: 17 jun. 2017.
- AHMAD, M. *et al.* *Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review*. **Chemosphere**, n. 99, pp.19 – 33, 2014.
- AHMED, M. J. *Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons*. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 50, p. 1-10, 2017.
- ALDER, A. C. *et al.* Consumption and Occurrence. In: TERNES, T. A.; JOSS, A. **Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management**. London: IWA Publishing, 2006.

- ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009. 43-58 p.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. de L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, set. 2013.
- ARAÚJO, E. M. P. de. **Técnicas espectroscópicas e quimiométricas como ferramentas na confirmação da estrutura de substâncias isoladas de produtos naturais ou obtidas por síntese**. 131 p. Tese (Doutorado em química). Universidade Federal da Bahia (2011). Salvador.
- ASANO, T. *et al.* **Water reuse: issues, technologies and applications**. Mc Graw Hill, 2007.
- ASSOCIAÇÃO DA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA DE PESQUISA. **Dados do setor**. Disponível em: < <https://www.interfarma.org.br/guia/guia-2017/dados-do-setor> >. Acesso em: 01 dez. 2017.
- AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. *Salinity problems. Water quality for agriculture*. FAO, Rome, Italy, p. 1-32, 1989.
- BALSALOBRE, L. C.; DROPA, M.; MATTE, M. H. An overview of antimicrobial resistance and its public health significance. **Braz. J. Microbiol.**, São Paulo, v. 45, n. 1, p. 1-6, 2014.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 497p.
- BARBOSA, M. S. A percepção de agricultores familiares e formuladores de políticas—o reúso da água no semiárido baiano. 2012. Tese (Doutorado em Administração), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- BARRETO, A. N. *et al.*, *Changes in chemical attributes of a Fluvent cultivated with castor bean and irrigated with wastewater*. **Revista Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 17, n. 5, p. 480-486, 2013.
- BENEVIDES, L. C. **Pirólise do bagaço de laranja: Análise cinética dos estágios de secagem e devolatização**. 2015. Dissertação (Mestrado em Energia), Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, ES, 2015.
- BENSTOEM, F. *et al.* *Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—A meta-analysis of pilot-and large-scale studies*. **Chemosphere**, v. 185, p. 105-118, 2017.
- BERTONCINI, E. I. Tratamentos de efluentes e reúso da água no meio agrícola. *Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária*, v.1, n. 1, p. 152-169, 2008.

- BESTER, K. *Synthetic Fragrance Compounds in the Environment*. In: BESTER, K. **Personal Care Compounds in the Environment Pathways, Fate and Methods for Determination**. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, pp. 651-666, 2007.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química nova**, v. 26, p. 523-530, 2003.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Presença de Poluentes Emergentes no Meio Ambiente. **Revista de Ciência & Tecnologia**. vol 6 – nº 1 – Jun/2006.
- BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N., Eds. **Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes**. LLC: USA: Lewis Publishers CRC Press, 1 ed. 2003.
- BONINI, M. de A. *et al.* Alterações nos atributos químico e físicos de um latossolo vermelho irrigado com água residuária e vinhaça. **Revista Biociências**, Taubaté, v. 20, n. 1, p. 78–85, jan. 2014.
- BOTTONI, P.; CAROLI, S. *Presence of residues and metabolites of pharmaceuticals in environmental compartments, food commodities and workplaces: A review spanning the three-year period 2014–2016*. **Microchemical Journal**, v. 136, p. 2-24, 2018.
- BRAGA, M. B.; LIMA, C. E. P. **Reúso de Água na Agricultura**. Brasília-DF: Embrapa, 2014.
- BRASIL. Agência Nacional de Águas - ANA. **Disponibilidade de demandas de recursos hídricos no Brasil**, Brasília: 2011, Proágua Semi-Árido: *Achievements and Results*. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/>>. Acesso em 02 fev. 2015.
- BRASIL. **Farmacopeia Brasileira**, volume 2 / Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, 2010. 904p., 2v/il.
- BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Coordenação geral de acreditação. **Orientações sobre validação de métodos analíticos**. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE_8_03.pdf > Acesso em: 05 abr. 2017.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria MS n.º 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Brasília: Ministério da Saúde, 32 p., 2011.
- _____. Resolução Conselho Nacional de Recursos Hídricos n.º 54, de 28 de novembro de 2005 - **Estabelece critérios gerais para reúso de água potável. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e dá outras providências**.

- _____. Resolução RDC nº 12 de 02 de janeiro de 2001 - **Estabelece os Padrões Microbiológicos Sanitários para Alimentos especificados no Anexo I e determinar os critérios para a Conclusão e Interpretação dos Resultados das Análises Microbiológicas de Alimentos Destinados ao Consumo Humano especificados no Anexo II.**
- _____. Lei n. 12.305 de 02 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos.** Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/lei/112305.htm. Acesso em: 12 out 2015.
- _____. Ministério do Meio Ambiente - Lei n. 6.938, de 31 de agosto de 1981 - **Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.** Brasília/DF: MMA, 1981.
- BRENNER, C. G. B. **Antimicrobiais sulfametoxazol e trimetoprima em efluente hospitalar: determinação, degradação através de eletrocoagulação e identificação de subprodutos e metabólicos.** 2009. 93 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria: UFSM, 2009.
- BROWN K.D. *et al.* **Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico.** *Sci. Total Environ*, v.366, p.772-783, 2006.
- BRUUN, E. W. *et al.* **Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics.** *Soil Biology & Biochemistry*. 46, p. 73-79, 2012.
- CAHILL, M. **The implications of consumerism for the transition to a sustainable society.** *Social Policy & Administration*, 35, p. 627-639, 2003.
- CALGON. **Activated Carbons Principles; Activated Carbon What it is, How it Works.** Disponível em: <<http://www.calgoncarbon.co/solutions/literature.html>>. Acesso em: 17 fev. 2015.
- CAOVILLA, F. A. **Dinâmica e lixiviação de íons em coluna de solo de uma área irrigada com água residuária.** 2005. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Paraná: UEOP, 2005.
- CARSON, R. ***Silent Spring*.** Boston: Houghton Mifflin, 1962.
- CARVALHO, L. M. *et al.* **Porta-enxertos promissores, alternativos ao limoeiro ‘Cravo’, nos Tabuleiros Costeiros de Sergipe.** **Pes. Agropec. Bras.** Brasília. V. 51, p. 132-141, fev. 2016.
- CARVALHO, R. S. *et al.* **Influência do reuso de águas residuárias na qualidade microbiológica do girassol destinado à alimentação animal.** **Ambi-Água**, Taubaté, v. 8, n. 2, p. 157-167, 2013.
- CASTRO, C. M. B. **Ocorrência de Desreguladores Endócrinos em cultura de milho irrigada com efluentes urbanos tratados.** 2010. 106 f. Tese (Doutorado em Recursos

Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: UFRGS, 2010.

CHEN, D.; ZHENG, Y.; ZHU, X. *In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass, Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages*. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 40–46, China, 2013.

CLAUDINO A. **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina: UFSC, 2003.

COLAÇO, R.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GOMES, E. C. Poluição por resíduos contendo compostos farmacologicamente ativos: aspectos ambientais, geração a partir dos esgotos domésticos e a situação do Brasil. **Rev. de Ciênc. Farm. Básica e Apl.**;35(4):539-548.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Orientação para apresentação de projeto visando a aplicação de água de reuso proveniente de estação de tratamento de esgoto doméstico na agricultura. Aplicação de água de reuso de ETE na agricultura**. São Paulo, 2006. 11 p.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução Conama nº 20, de 18 de junho de 1986. **Estabelece a classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional**. Brasília, 1986.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 publicada no dou nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Brasília, 2005.

CORRÊA, L.; SILVA, E.U. **Uso racional de antimicrobianos e a resistência microbiana**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/servicosau/controle/rede_rm/cursos/atm_racional/modulo1/objetivos.htm> Acesso em: 31 out. 2014.

COSTA JUNIOR, S. S. da. **Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (Coccus Nucifera) aplicado no tratamento de efluente têxtil**. 2014. 117 f. Dissertação (Mestrado em engenharia urbana e ambiental). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa: PB, 2014.

COSTA, Z. V. B. da *et al.* *Effect of primary sewage application on corn production at the settlement of Milagres (Apodi-RN)*. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [S.l.], v. 9, n. 4, p. 737-751, oct. 2014. Disponível em: <<http://www.ambi-agua.net/seer/index.php/ambi-agua/article/view/1417>>. Acesso em: 27 jul. 2017.

- CROMER, R.N. *et al.* Irrigation of monterey pine with wastewater: effect on soil chemistry and groundwater composition. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.13, n.4, p.539-542, 1984.
- CUBA, R. da S. *et al.* Potential of domestic sewage effluent treated as a source of water and nutrients in hydroponic lettuce. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [S.l.], v. 10, n. 3, p. 574-586, jun. 2015. Disponível em: <<http://www.ambi-agua.net/seer/index.php/ambi-agua/article/view/1575>>. Acesso em: 27 jul. 2017.
- CUNHA, A. H. N. *et al.* O reúso de água no Brasil: A importância da reutilização de água no país. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.7, n.13, p. 1225-1248, 2011.
- CUNHA, V. D. **Estudo para proposta de critérios de qualidade da água para reúso urbano**. 2008. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade São Paulo. São Paulo: USP, 2008.
- CURRIE, C. J. *et al.* Antibiotic treatment failure in four common infections in UK primary care 1991-2012: longitudinal analysis. **BMJ.**; 349: 1-13. 2014.
- DANTAS, I. L. de A. *et al.* Viabilidade do uso de água residuária tratada na irrigação da cultura do rabanete (*Raphanus sativus L.*). **Rev. Ambient. Água**, Taubaté, v. 9, n. 1, p. 109-117, Mar. 2014.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Ed. C. de M. E. e M (CEMM) do IDEIA-PUCRS - EDIPUCRS. Porto Alegre (2007).
- DOORENBOS, J., PRUITT, J. O. **Guidelines for predicting crop water requirements**. Rome: FAO, 1977, 179 p. (FAO Irrigation and Drainage, 24).
- DUARTE, A. S.; *et al.* Efeitos da aplicação de efluente tratado no solo: pH, matéria orgânica, fósforo e potássio. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.12, n.3, p.302-310, 2008.
- DUARTE, P. A. F. **Novos poluentes. Principais impactes de compostos desreguladores endócrinos na saúde pública**. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia do Ambiente) - Universidade Nova de Lisboa. Lisboa: UNL, 2008.
- DUARTE-NETO, J. F. *et al.* Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014.
- EMBRAPA. **Adubação e Correção do Solo: Procedimentos a serem adotados em função dos resultados da análise do solo**. Rio de Janeiro, RJ. 2002.
- EPA. **Guidelines for Water Reuse**. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 2004.

- ESPINDOLA, J. S. **Desenvolvimento de catalisadores a base de HZSM-5 modificada por metais para o processo de pirólise rápida**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2014.
- FACCIOLI, G. G. **Determinação da evapotranspiração de referência e da cultura da alface em condições de casa de vegetação, em Viçosa, MG**. 1998. 83 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa: UFV, 1998.
- FACCIOLI, G. G. *et al.* Análise das características agronômicas e microbiológicas do feijão-caupi (*Vigna unguiculada* (L.) Walp.) brs novaera e brs guariba com aplicação de água residuária tratada. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada-RBAI**, v. 11, n. 5, 2017.
- FEBRIANTO, J. *et al.* *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies*. **Journal of Hazardous Materials**. 2009, 162, 616 – 645.
- FENTON K., WESTON A.A., CAMINADA D. *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*. **Aquatic Toxicol.**, v.76, pp.122-159, 2006.
- FERRACIOLLI, L. M. R. V. D. Estratégias auxiliares ao gerenciamento hídrico em indústrias processadoras de pescado: minimização do uso da água e possibilidade de reciclo e/ou reuso de efluente. 2016. 87 f. Dissertação (Mestrado Ciências do Ambiente) - Universidade Federal do Tocantins. Palmas: UFT, 2016.
- FERRAUTO, R. J.; BARTHOLOMEW, C. H. *Fundamentals of Industrial Catalytic Process*, **Chapman & Hall**, London, p. 119, 1997.
- FERREIRA *et al.* **Degradação do fármaco cloridrato de tetraciclina utilizando o processo Fenton**. COBEQ. Florianópolis, SC. 2014.
- FERREIRA, D. F. *Sisvar: a computer statistical analysis system*. **Ciência e Agrotecnologia** (UFLA), v. 35, n.6, pp. 1039-1042, 2011.
- FERREIRA, J. C. R. **Remoção de micropoluentes emergentes em efluentes sanitários através de carvão ativado**. 2011. 162 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Meio ambiente urbano e industrial) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba: UFP, 2011.
- FERREIRA, R. A. R. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2012.
- FERREIRA, A. P. **Degradação do fármaco cloridrato de tetraciclina via processos oxidativos avançados**. 2015. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife: UFP, 2015.
- FILGUEIRA, F. A. R. **Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças**. Viçosa: UFV. 2012. 421 p.

- FILHO, W. R.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 2, n. 3, pp. 283-288, 2007.
- FIorentin, L. D. *et al.* Isotermas de sorção do resíduo agroindustrial bagaço da laranja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, V. 14, n. 6, pp. 635-659, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1415-43662010000600012&script=sci_arttext>. Acesso em: 22 jul. 2013.
- FIorentin, L. D.; MENON B. T.; ALVES J. A. Análise de secagem do bagaço de laranja em camada fina utilizando modelos semi-teóricos e empíricos. **Revista Engevista**, v. 14, n. 1, p. 22-23, 2012.
- FUNDAÇÃO FIO CRUZ. **Rumo à era pós-antibiótico**. 2015. Disponível em: <<https://portal.fiocruz.br/pt-br/content/rumo-era-pos-antibiotico>>, Acesso em: 23 set. 2017.
- GASPAROTTO, F. A. **Avaliação ecotoxicológica e microbiológica da água de nascentes urbanas no município de Piracicaba-SP**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado Ciências) - Universidade de São Paulo. Piracicaba: USP, 2011.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. J. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300032&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 07 set. 2013.
- GIL, E. D. S.; MATHIAS, R. O. Classificação e riscos associados aos resíduos químicos-Farmacêuticos. **Revista Eletrônica de Farmácia**. pp. 87-93,2005.
- GÓMEZ, S. T. R. *et al.* Estimativa das concentrações de efluentes industriais na bacia hidrográfica Taquari-Antas. **Revista Brasileira de Geografia Física**. v.10, n.03, p. 906-923, 2017.
- GONÇALVES, F. M. **Caracterização de biocarvão e suas capacidades de retenção de nutrientes**. 2016. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: PUCRJ, 2016.
- GUL, S. **Degradação do antibiótico tetraciclina por vários processos em mistura salina**. 2014. 155 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo. São Carlos: USP, 2014.
- HAMMER, A. *et al.* **Thermal analysis of polymers**. [S.l.]: Mettler Toledo, 2011. Disponível em: <http://nl.mt.com/dam/LabDiv/guides-glen/ta-polymer/TA_Polymers_Selected_Apps_EN.pdf>. Acesso em: 24 mai. 2015.
- HERLINGER, M. W. **Teoria e prática da pesquisa aplicada**. 1ª ed. Rio de Janeiro, RJ: Elsevier, 2012. pp. 278-290.
- HESPANHOL, I., **Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes**. Revista USP. São Paulo. n. 106. pp. 79-94. julho/agosto/setembro 2015.

- HO, Y.S.; MCKAY, G. A *Kinetic Study of Dye Sorption by Biosorbent waste product pith. Resources, Conservation and Recyclinh*, 25, No. 3-4, 171, 1999.
- HOMEM, V.; SANTOS, L. *Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. Journal of environmental management*, v. 92, n. 10, p. 2304-2347, 2011.
- HUBER, M. M. *et al. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. Environ. Sci. Technol.*, v.39, 2005.
- IKEHATA K., NAGHASHKAR N.J., EL-DIN M.G. *Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. Ozone: Sci. Technol.*, v.28, pp.353-414, 2006.
- INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Coordenação geral de acreditação. **Orientações sobre validação de métodos analíticos.** <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE_8_03.pdf > acessado em 05 dez. 2017.
- INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. **Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor agrossilvopastoril e agroindústrias associadas relatório de pesquisa.** Brasília, 2012. 134 p. Disponível em: http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120917_relatorio_residuos_organicos.pdf. Acesso em: 10 fev. 2016.
- INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS - INCTAA. **“INCT realiza estudo sobre os contaminantes emergentes no Brasil”**. Out. 2013. Disponível em: <http://www.cnpq.br/web/guest/noticiasviews/-/journal_content/56_INSTANCE_a6MO/10157/1291925>. Acesso em: 01 set. 2013.
- INSTITUTO TRATA BRASIL. **“Avanço tímido do saneamento básico nas maiores cidades compromete universalização em duas décadas”**. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/ranking-do-saneamento-2015>>. Acesso em: 12 jul. 2016.
- INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. *Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil.* Disponível em: http://www.biochar-international.org/sites/default/files/IBI_Biochar_Standards_V1.1.pdf. Acesso em: 12 abr. 2015.
- INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE – INPI. **Manual Internacional de Fertilidade do Solo**, 1998. Disponível em: <[http://brsil.ipni.net/ipniweb/region/brasil.nfs/0/40A703B979D033083257FA80066C007/\\$FILE/Manualinternacionaldefertilidadedosolo.pdf](http://brsil.ipni.net/ipniweb/region/brasil.nfs/0/40A703B979D033083257FA80066C007/$FILE/Manualinternacionaldefertilidadedosolo.pdf)>. Acesso em: 15 ago. 2017.
- IUPAC. Analytical Chemistry Division Commission on Analytical Nomenclature. **Pure Appl. Chem.**; 1993. Disponível em: <http://old.iupac.org/publications/analytical_compendium/>. Acesso em: 15 abr. 2017.

- JESUS, J. H. F. de. **Uso de biocarvões e suas biomassas precursoras para remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água**. 2016. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão: UFS, 2016.
- KALINKE, C. **Avaliação da potencialidade eletroanalítica de biochar, obtido em diferentes temperaturas, em eletrodos modificados para determinação de espécies de interesse**. 2015. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba: UFP, 2015.
- KANH, H. **Difração de Raios-X**. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, 2007.
- KAWAMURA, S. *Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities*, John Wiley e Sons, EUA, 2ª ed, 691 p., 2000.
- KIM, Y.-M. *et al.* *Non-Isothermal Pyrolysis of Citrus Unshiu Peel*. *Bioenergy Research*, n. 8, p. 431–439, 2015.
- KIPERSTOK, A. **Prevenção da poluição**. Brasília: SENAI/DN, 2002. 290p.
- KORAA, A.; FETHI, F.; LAHLOU, A.; OUAZZANI N. *Reuse of urban wastewater by combined stabilization pond system en Benslimane (Marocco)*. *Urban Water*, Amsterdam, v.4, p.373-378, 2002.
- KOROISHI, E. T. *et al.* Determinação de isotermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. *Acta Scientiarum*. v. 22(5), pp. 1185-1188, 2000.
- KUMMERER, K. *Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I*. *Chemosphere*, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009.
- LACERDA, P. M. *et al.* Influência da irrigação com águas residuárias no desenvolvimento de feijão-de-porco (*Canavalia ensiformis*). 2011.
- LAXMINARAYAN, R. *et al.* *Antibiotic resistance – the need for global solutions*. *Lancet Infect Dis*. 2013; 13:1057-98.
- LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. *Biochar sequestration in terrestrial ecosystems: a review*. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, Dordrecht, v. 11, n. 2, pp. 395-419, 2006.
- LEHMANN, J.; STEPHEN, J. *Biochar for environmental management: an introduction*. In: *Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management Science and Technology*. Earthscans, UK, pp. 1–12, 2009.
- LEITE, G. D. S.; AFONSO, R. J. D. C. F.; AQUINO, S. F. D. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução. *Química nova*, v. 33, pp. 734-738, 2010.

- LEITE, H. D. **Métodos indicativos de estabilidade para determinação do besilato de anlodipino, nifedipino e nimodipino considerados inibidores do canal de cálcio.** 2014. 104 f. Tese (Doutorado em Fármaco e Medicamentos) - Universidade de São Paulo. São Paulo: USP, 2014.
- LIMA, D. R. S. *et al.* Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 5, Jun. 2014.
- LIMA, E. C. *et al.* *Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. Ecotoxicology and environmental safety*, v. 150, p. 1-17, 2018.
- MACEDO, L. M. P. de, **Viabilidade da produção de carvão ativado a partir de resíduos alternativos.** 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em desenvolvimento de processos ambientais) - Universidade católica de Pernambuco. Recife: UCP, 2012.
- MAFRA, M. R. *et al.* *Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent. Braz. J. Chem. Eng.*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 657-665, Set. 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010466322013000300022&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 22 out. 2017.
- MARTINI, P. R. R. **Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos.** 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria: UFSM, 2009.
- MARTINS, R. P. B. **Sustentabilidade do uso de água em zonas urbanas.** 2015. 136 f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) – Universidade do Minho. Escola de engenharia.
- MASSCHELEIN, W. J. *Adsorption*. In: Marcel Dekker (ed.) *Unit Process in Drinking Water Treatment*. Nova Iorque, EUA, pp. 321-363, 1992.
- MATHEUS, C. E. M. Filosofia da pesquisa. In; PERDIGÃO, D.M.; HERLINGER, M.; WHITE, O.M. (org.). **Teoria e pratica da pesquisa aplicada**. Rio de Janeiro/RJ: Ed. Elsevier, pp.02-12, 2011.
- MENDES, P. E. F. **Água de reuso em rabanete (*Raphanus sativus L.*): implicações agrônômicas e sanitárias.** 2014. 58 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura e Ambiente) - Universidade Federal de São Carlos. Araras: UFSC, 2014.
- MENDES, P. E. F.; BASTOS, R. G.; SOUZA, C. F. Efluente tratado na agricultura: aspectos agrônômicos e sanitários no cultivo do rabanete. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada-RBAI**, v. 10, n. 1, 2016.
- MENDONÇA, L. C. *et al.* Caracterização e avaliação da ETE Rosa Elze para reuso do efluente, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9 supl., pp.143-145, 2005.

- MICHAEL-KORDATOU, I.; KARAOLIA, P.; FATTA-KASSINOS, D. *The role of operating parameters and oxidative damage mechanisms of advanced chemical oxidation processes in the combat against antibiotic-resistant bacteria and resistance genes present in urban wastewater. **Water research***, v. 129, p. 208-230, 2018.
- MIRANDA, S. I. M. **Remoção de fármacos de águas contaminadas. Avaliação de vários substratos**. 2014. 168 f. Dissertação (Mestrado em Análises Químicas Ambientais) - Universidade de Évora. Escola de ciências e tecnologia, departamento de química. Évora: UE, 2014.
- MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. *Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials***, n. 137, pp. 762-811, 2006.
- MONTE, H.M.; ALBUQUERQUE, A. Guia Técnico n.º 14 - **Reutilização de Águas Residuais**. 1 ed. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa, Portugal. 2010.
- NASCIMENTO, R. F. do; *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.
- NEWMANN, M.C. & UNGER, M. A. *Fundamentals of Ecotoxicology*. 2nd. Lewis Publishers. 2003.
- NOUSOPOULOS, C. *et al.* *Removal of endocrine disruptors and non-steroidal anti-inflammatory drugs through wastewater chlorination: The effect of pH, total suspended solids and humic acids and identification of degradation by-products. **Chemosphere***, Abr. 2014.
- OECD. **OECD Environmental Outlook to 2050: The Consequences of Inaction**. 2012. Disponível em: < <https://www.oecd.org/env/indicators-modelling-outlooks/49846090.pdf> >. Acesso em: 28 jul. 2016.
- OLIVEIRA, P. C. P. de. *et al.* Produção de moranga irrigada com esgoto doméstico tratado. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.** . 2013, vol.17, n.8, pp.861-867.
- ONU. **Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development**. Disponível em: <<https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld> >. Acesso em: 28 jul. 2016.
- Organização Pan-Americana de Saúde - OPAS. **OMS publica lista de bactérias para as quais se necessitam novos antibióticos urgentemente**. 2017. Disponível em: <http://www.paho.org/bra/index.php?option=com_content&view=article&id=5357:oms-publica-lista-de-bacterias-para-as-quais-se-necessitam-novos-antibioticos-urgentemente&Itemid=812>. Acesso em: 28 jun. 2017.
- PAL, A. *et al.* *Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science of The Total Environment***, v. 408, n. 24, pp. 6062-6069, 2010.

- PERDIGÃO, D.M. Introdução à pesquisa aplicada. In; PERDIGÃO, D.M.; HERLINGER, M.; WHITE, O.M. (org.). **Teoria e prática da pesquisa aplicada**. Rio de Janeiro/RJ: Ed. Elsevier, pp. 109-117, 2011.
- PEREIRA-MAIA, E. C.; SILVA, P.P.; ALMEIDA, W.B. Tetraciclinas e gliciliclinas: uma visão geral. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 700-706, 2010.
- PERON, K. A. **Validação da metodologia analítica para a determinação do diclofenaco sódico em amostras de esgoto da estação de tratamento da cidade de Araraquara-SP**. 2007. 77 p. Dissertação (Mestrado em Química com área de concentração em analítica) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: UFSC, 2007.
- PLETSCH, T. A. **Irrigação de milho por sulcos com efluente de esgoto doméstico tratado**. 2012. 71 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Irrigação e Drenagem) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.
- PORADA, S. *et al.* Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 8, p. 1388-1442, 2013.
- PROSAB. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. Remoção de microrganismos emergentes e micro contaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. In: PÁDUA, V. L. (Coord.) **Desenvolvimento e otimização de tecnologias de tratamento de águas para abastecimento público, que estejam poluídas com microrganismos, toxinas e micro contaminantes**. Rio de Janeiro: ABES. 2009. 392 p.
- RAIJ, B. V. *et al.* 1996. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**, 2.ed. Campinas, Instituto Agrônomo & Fundação IAC, 285p. (Boletim técnico, 100).
- RAMOS. M. de S. **Obtenção de carvão ativado a partir de resíduos industriais e agrícolas**. 2014. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal da Bahia. Salvador: UFB, 2014.
- RAND, G.M., WELLS, P.G. & MACCARTY, L.S. *Introduction to Aquatic Toxicology*. In: **RAND, G.M. Fundamentals of aquatic toxicology. Effects, environmental fate and risk assessment**. Washington USA: Taylor & Francis. 1995.
- REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3. ed. São Paulo: Escrituras, 2006. 748 p.
- REEMTSMA, T. *et al.* Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water in air: I. Occurrence and fate. **Trends in Analytical Chemistry**, v.27(9), 2008.
- REEMTSMA, T. *et al.* Polar Pollutants Entry into Water Cycle by Municipal Wastewater: A European Perspective. **Environ. Sci. Technol.**, v.40, 2006.
- RICHARDSON, R. J. **Pesquisa social: métodos e técnicas**. 2ª ed. São Paulo: Atlas, 1999.
- RIEGEL, I. *et al.* Análise termogravimétrica da pirólise da Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**. 32 (3), 533-543. 2008.

- RIVAS, J. *et al.* *Application of advanced oxidation processes to doxycycline and norfloxacin removal from water.* **J. Environ. Sci. and Health, Part A**, v. 46, p. 944-951, 2011.
- RODRIGUES, S.L. **Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenac por adsorção em biocarvão.** 2015. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Universidade Nova de Lisboa. Lisboa: FCT, 2015.
- ROLIM, H. de O. *et al.* Qualidade dos efluentes de sistemas de tratamento biológico UASB e UTC para reúso agrícola.. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 9, n. 2, p. 393-414, 2016.
- ROSSI, J.R. **Tratamento eletroquímico do antibiótico cloridrato de tetraciclina em efluente sintético.** 2017. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina: UTFP, 2017.
- ROULIA, M., VASSILIADIS, A. A. *Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite.* **Microporous and Mesoporous Materials**, 116, 732-740, 2008.
- ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites.** CRC Press, 2000
N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431, 2005.
- SACHS, I. **Ecodesenvolvimento: crescer sem destruir.** São Paulo: Vértice, 1986.
- SÁEZ-LLORENS, X. *et al.* *Impact of an antibiotic restriction policy on hospital expenditures and bacterial susceptibilities: a lesson from a pediatric institution in a developing country.* **Pediatr Infect Dis J.** v. 19, p. 200-206. 2000.
- SANDERSON, H. *et al.* *Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones.* **Toxicology**, v. 203, n. 1-3, p. 27-40, 2004.
- SANDRI, D. *et al.* Alteração química do solo irrigado por aspersão e gotejamento subterrâneo e superficial com água residuária. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, p.755-764, 2009.
- SANDRI, D. *et al.* Irrigação de gramado com água residuária aplicada por gotejamento subsuperficial. **Irriga**, Botucatu, v. 19, n. 1, pp.1-13, janeiro-março, 2014.
- SANTOS, C. M.; MORAIS, L. C. de. Parâmetros termodinâmicos da casca de laranja desidratada. **Química Nova**, v. 38, n. 4, pp. 488-492, 2015.
- SANTOS, C.M. **Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água.** 2015. 144 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual Paulista. Sorocaba: UEP, 2015a.
- SANTOS, H. G. dos *et al.*, **Sistema brasileiro de classificação de Solos - SiBCS.** 3ª ed.. São Paulo: EMBRAPA, 2013.

- SANTOS, H. B. **Identificação do grau de aceitação dos irrigantes do perímetro do Betume-SE, quanto à qualidade da água de drenagem em reuso direto.** 2015. 104 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão: UFS, 2015b.
- SANTOS, L. H. *et al.* *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment.* **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1-3, pp. 45-95, 2010.
- SANTOS, R. C. *et al.* Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **CERNE**, Lavras, v. 18, n. 1, pp. 143-151, Mar. 2012.
- SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais para adsorção de antibiótico – amoxicilina.** 2012. 50 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa: UEPG: 2012.
- SHANMUGANATHAN, S. *et al.* *Submerged membrane filtration adsorption hybrid system for the removal of organic micropollutants from a water reclamation plant reverse osmosis concentrate.* **Desalination**, v. 401, p. 134-141, 2017.
- SIENA, O. **Metodologia da pesquisa científica: elementos para elaboração e apresentação de trabalhos acadêmicos.** Porto Velho, 2007.
- SILVA FILHO, J. C. *et al.* Determinação da composição mineral de subprodutos agroindustriais utilizados na alimentação animal, pela técnica de ativação neutrônica. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, n. 2, p. 235-241, 1999.
- SILVA, J. G. S. **Potencial de minerais em resíduo de frutas cítricas e estimativa da bioacessibilidade de cálcio, ferro e magnésio.** 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas: UEC, 2016.
- SILVA, L. P. *et al.* Determinação voltamétrica simultânea de besilato de anlodipino e hidroclorotiazida em amostras de urina sintética utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 6, pp. 801-806, jul 2015.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 7^a. ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 508p. 2006.
- SIM, W.J.; LEE, J. W.; OH, J. E. *Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea.* **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, pp. 1938-1947, 2010.
- SNYDER, S. A. *et al.* *Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals.* **Desalination**, v.202, 2007.
- SOUSA W. J.; DUARTE, S. N. **Água Residuária: Tratamentos e Aplicações em Áreas Agrícolas.** Piracicaba: Editora FEALQ, 2014. 197 p.

- SOUZA, N. C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. 2011. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: UFC, 2011.
- STUMPF, M. *et al.* **Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of The Total Environment***, v. 225, n. 1-2, pp. 135-141, 1999.
- TAGLIAFERRO, G. V. *et al.* Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.
- TAMBOSI, J. L. *et al.* **Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. *Desalination***. v. 261, n.1–2, p. 148-156, 2010.
- TAVARES, B. R. S. D. **Grau de aceitabilidade do reuso de água de lagoas de estabilização na agricultura irrigada**. 94 p. Dissertação (Mestrado em desenvolvimento e meio ambiente) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão: UFS, 2016.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 808-818, Dec. 2001.
- TEIXEIRA, M. T.; SANTOS, L. F.; SANTANA, H. F. Meios filtrantes para água de uso doméstico. **Revista Científica Univiçosa**, Viçosa, V. 7, n. 2, p. 265-270, jan.-dez. 2015.
- TELLES, D. D. A.; GÓIS, J. S. de. **Ciclo Ambiental da água: da chuva à Gestão**. Blucher, São Paulo, 2013.
- TERNES, T.A.; GIGER, W.; JOSS, A. Introduction. In: TERNES, T. A.; JOSS, A. **Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management**. London: IWA Publishing, 2006.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater From Nine Publicly Owned Treatment Works**. Washington D. C., EUA. 2009.
- VERAS, D. F. **Remoção dos perturbadores endócrinos 17β-estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – Avaliação em escala de bancada**. 155 p. Tese (Doutorado em Engenharia civil e ambiental) Universidade de Brasília, Brasília: UNB, 2006.
- WANG, Z.; WANG, F.; CAO, J. e WANG, J. **Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. *Fuel Processing Technology***, 91 (8), p. 942-950, 2010.

- WALKER, D. J.; BERNAL, M. P. *The effects of olive mill waste compost and poultry manure on the availability and plant uptake of nutrients in a highly saline soil. **Bioresource Technology***, v.99, p.396 – 403, 2008.
- WEF. **Global Risks Report**. Insight Report. *Committed to improving the state of the world*. 10th Edition, 2015.
- WHO. **Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture. Technical report series 778**. Geneva: World Health Organization. 1989.
- WHO. **WHO guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater**. V. 1, 2006.
- WINPENNY, J. *et al. The wealth of waste: the economics of wastewater use in agriculture. **FAO Water Reports***. Roma. 2010.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Antimicrobial resistance: global report on surveillance**, 2014. Disponível em:
<<http://www.who.int/drugresistance/documents/surveillancereport/en/>>. Acesso em: 28 jun. 2016.
- ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática. Princípios e aplicações**. São Carlos: RiMa, 464 p., 2006.
- ZAGO, J. F. **Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas**. 202 p. Tese (Doutorado em Engenharia civil e ambiental) Universidade de Brasília, Brasília: FT, 2010.
- ZHANG, Z.; HIBBERD, A.; ZHOU, J. L.; *Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: comparison between spot and passive sampling. **Anal. Chim. Acta***, v. 607, n. 1, pp. 37-44, 2008.

ANEXO



FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Nome do Produto: CARVÃO ATIVO EM PÓ
 Página: 1/4
 Data da última revisão: 18/04/2017

1- Identificação do produto e da empresa

- Nome do produto: CARVÃO ATIVO EM PÓ
- Código Interno de Identificação do produto: C1012
- Principais usos recomendados para a substância: Análises químicas, adsorvente
- Nome da empresa: Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda
- Endereço: Av. Dr. Ulysses Guimarães, 3.857 – Vila Mary – Diadema - SP
- Telefone para contato: (11) 4072-6100
- Telefone para emergências: (11) 4072-6100
- Fax: (11) 4072-6122
- E-mail: synth@synth.com.br

2- Identificação de perigos

- 2.1 - Classificação da substância (de acordo com a ABNT NBR 14725-2): Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a legislação
- 2.2 - Elementos de rotulagem (de acordo com a ABNT NBR 14725-2): Produto químico não classificado como perigoso
- 2.3 - Outros Perigos que não resultam em uma classificação: Não disponível

3- Composição e informações sobre os Ingredientes**3.1 - Substância:**

- Nome químico ou comum: Carvão Ativo em pó
- Sinônimo: Não disponível
- Número de registro CAS: 7440-44-0
- Impurezas que contribuem para o perigo: Não disponível

4- Medidas de primeiros socorros**4.1 - Medidas de primeiros socorros:**

- Inalação: Remover para local ventilado.
- Contato com a pele: Lavar com água e sabão
- Contato com os olhos: Lavar com bastante água, por 15 min..
- Ingestão: Beber água, lavar boca, nariz e garganta.

4.2 - Sintomas e efeitos mais importantes: A inalação do pó pode causar irritação das vias aéreas superiores.

4.3 - Notas para o médico: Tratamento sintomático. Não há antídoto específico. Direcionar o tratamento de acordo com os sintomas e condições clínicas do paciente.

5- Medidas de combate a Incêndio

5.1 - Meios de extinção: Água, espuma, CO₂

5.2 - Perigos específicos da substância: Não disponível

5.3 - Medidas de proteção da equipe de combate a incêndio: Utilizar equipamento de proteção individual e equipamento de proteção respiratória autônoma



FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Nome do Produto: CARVÃO ATIVO EM PÓ

Página: 2/4

Data da última revisão: 18/04/2017

6- Medidas de controle para derramamento ou vazamento

6.1 - Precauções pessoais, equipamento de proteção e procedimentos de emergência

6.1.1 - Para o pessoal que não faz parte dos serviços de emergência: Não inalar os pós

6.1.2 - Para o pessoal do serviço de emergência: Utilizar equipamento de proteção individual e equipamento de proteção respiratória

6.2 - Precaução ao meio ambiente: Não enviar o produto para redes de águas residuais

6.3 - Métodos e materiais para a contenção e limpeza: Absorver em estado seco. Recolher o resíduo para eliminação posterior

7- Manuseio e armazenamento

7.1 - Precauções para o manuseio seguro: Manipular o produto respeitando as regras gerais de segurança

7.2 - Condições de armazenamento seguro, incluindo qualquer incompatibilidade: Manter as embalagens bem fechadas, local seco e limpo. Temperatura ambiente

8- Controle de exposição e proteção individual

8.1 - Parâmetros de controle: Não disponível

8.2 - Medidas de controle de engenharia: Manipular o produto em local com boa ventilação natural ou mecânica, de forma a manter a concentração de vapores/poeiras inferior ao limite de tolerância

8.3 - Medidas de proteção pessoal:

- Proteção dos olhos/face: Óculos de segurança
- Proteção da pele: Luvas de proteção
- Proteção respiratória: Máscara contra pós
- Perigos térmicos: Não disponível

9- Propriedades físico-químicas

- Aspecto: sólido, pó ou granulado, preto
- Odor: Inodoro
- pH: Não disponível
- Ponto de fusão: 3500°C
- Ponto de ebulição: Não disponível
- Ponto de fulgor: Não disponível
- Taxa de evaporação: Não disponível
- Inflamabilidade: Não disponível
- Limite inferior/superior de inflamabilidade: Não disponível
- Pressão de vapor: Não disponível
- Densidade de vapor: Não disponível
- Densidade: Não disponível
- Solubilidade: Insolúvel
- Coeficiente de partição – n-octanol/água: Não disponível

Labsynth

Empresa Certificada:

9001



FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Nome do Produto: CARVÃO ATIVO EM PÓ
 Página: 3/4
 Data da última revisão: 18/04/2017

- Temperatura de auto-ignição: 450°C
- Temperatura de decomposição: Não disponível
- Viscosidade: Não disponível

10- Estabilidade e reatividade

- 10.1 - Estabilidade química: Estável
- 10.2 - Reatividade: Não disponível
- 10.3 - Possibilidade de reações perigosas: Não disponível
- 10.4 - Condições a serem evitadas: Fontes de ignição
- 10.5 - Materiais incompatíveis: Não disponível
- 10.6 - Produtos perigosos da decomposição: Não disponível

11- Informações toxicológicas

- Toxicidade aguda: Não estão disponíveis dados quantitativos quanto à toxicidade
- Corrosão / Irritação da pele: Não disponível
- Lesões oculares graves / Irritação ocular: Não disponível
- Sensibilização respiratória ou a pele: Não disponível
- Mutagenicidade em células germinativas: Não disponível
- Carcinogenicidade: Não disponível
- Toxicidade à reprodução: Não disponível
- Toxicidade para órgãos - alvo específico – exposição única: Não disponível
- Toxicidade para órgãos - alvo específico – exposição repetida: Não disponível
- Perigo por aspiração: Não disponível

12- Informações ecológicas

- 12.1 - Ecotoxicidade: Não existem dados quantitativos sobre os efeitos ecológicos
- 12.2 - Persistência e degradabilidade: Não disponível
- 12.3 - Potencial bioacumulativo: Não se prevê qualquer bioacumulação
- 12.4 - Mobilidade no solo: Não disponível
- 12.5 - Outros efeitos adversos: Não disponível

13- Considerações sobre tratamento e disposição

13.1 - Métodos recomendados para destinação final:

- Produto: Seguir as normas locais do controle do meio ambiente ou incinerar
- Restos de produtos: Recolher e armazenar adequadamente o produto derramado para posterior reutilização ou incineração
- Embalagem usada: Devem ser eliminadas de acordo com as normas locais do controle do meio ambiente ou incinerar.

Labsynth

Empresa Certificada:



ISO

14001



FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Nome do Produto: CARVÃO ATIVO EM PÓ

Página: 4/4

Data da última revisão: 18/04/2017

14- Informações sobre transporte

14.1 - Regulamentações nacionais e internacionais:

Este produto não está classificado como perigoso para o transporte de acordo com a Resolução nº 5232, de 14 de dezembro de 2016

15- Informações sobre regulamentações

15.1 - Regulamentações específicas de segurança, saúde e meio ambiente para o produto químico:

Produto químico não classificado como perigoso de acordo com a Resolução nº 5232, de 14 de dezembro de 2016

Produto controlado pela Polícia Federal (para exportação)

16- Outras informações

I.M. - Catálogo de Segurança J.T. Baker

Os dados aqui contidos, são fornecidos com boa fé e a título orientativo, baseados em literaturas correntes e conceituadas (referidas no informativo, sempre que possível ou quando solicitadas). Apesar de serem dignas de confiança, não podemos nos responsabilizar pela sua exatidão. Recomendamos, sejam feitas as devidas avaliações pelo usuário.