



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**



**TECNOLOGIA SUSTENTÁVEL PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA COM APROVEITAMENTO NA
AGRICULTURA IRRIGADA**

GESIVALDO JESUS ALVES DE FIGUEIRÊDO

ORIENTADORA – Dr^a. Vera Lúcia Antunes de Lima

CAMPINA GRANDE – PB

Novembro de 2013

GESIVALDO JESUS ALVES DE FIGUEIRÊDO

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, como requisito para obtenção do Título de Doutor.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Irrigação e Drenagem

LINHA DE PESQUISA: Monitoramento e Controle de Deterioração na Agricultura

ORIENTADORA – Dr^a. Vera Lúcia Antunes de Lima

CAMPINA GRANDE – PB

Novembro de 2013

**TECNOLOGIA SUSTENTÁVEL PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA COM APROVEITAMENTO NA
AGRICULTURA IRRIGADA**

GESIVALDO JESUS ALVES DE FIGUEIRÊDO

Tese submetida à aprovação em ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Dr^a. Vera Lúcia Antunes de Lima
Orientadora / UFCG

Dr^a. Maria Sallydelândia Sobral de Farias
Examinadora / UFCG

Dr. Carlos Alberto Vieira de Azevedo
Examinador / UFCG

Dr^a. Tânia Maria de Andrade
Examinadora / IFPB

Dr. Alexandre Fonseca D'andrea
Examinador / IFPB

*A minha avó Zefinha,
pelo amor e exemplo
de vida e honestidade.*

MINHA HOMENAGEM

*A minha esposa, Alessandra, incentivadora maior de
minhas conquistas, pela dedicação e amor. A minha filha
Gabriela, por todo amor e carinho.*

DEDICO

*A meus pais, Aureliano e Grasinete, pelo amor, carinho e
confiança que sempre me dedicam; a meus irmãos,
Gilvan, Genário e Fátima, grandes incentivadores e
apoiadores de minhas conquistas.*

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por Sua infinita bondade de me proporcionar condições de realizar esta caminhada, iluminando o caminho para que eu pudesse trilhar mais esta etapa de minha vida.

A meus pais e a tia Socorro, por me educarem, incentivarem, confiarem e sempre acreditarem em mim; vocês foram fundamentais em minha vida, principalmente nas etapas preliminares de minha formação.

A minha esposa, Alessandra, e a minha filha, Gabriela, por ter paciência e compreensão quando estive ausente em suas vidas, no decorrer desta caminhada.

A meus irmãos, sobrinhos e amigos, pelo incentivo/apoio que sempre recebi.

A minha orientadora, Dra. Vera Lúcia Antunes de Lima, pela confiança, disponibilidade, incentivo e valiosas contribuições durante a execução do trabalho.

Ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), representado pelo coordenador, professores e funcionários pelo apoio na realização deste curso.

À CAGEPA, pelo fornecimento de dados relevantes para o desenvolvimento do trabalho, em especial aos técnicos e operadores da ETA de Gravatá.

Aos Laboratórios de Carvão Ativado da UFPB e ao de Águas do IFPB, campus João Pessoa, por terem cedido os espaços e equipamentos em prol da realização desta pesquisa.

Ao Programa Monitoramento de Águas (PMA) do IFPB, campus João Pessoa, pelo apoio incondicional à pesquisa, em especial aos professores coordenadores, técnicos e todos os alunos bolsistas e voluntários do PMA que contribuíram na realização dos procedimentos analíticos.

Aos meus alunos (as) bolsistas e voluntários dos projetos PROBEXT e PIBICT/IFPB dos cursos de Licenciatura em Química e Controle Ambiental, que participaram e colaboraram na execução dos experimentos, dados fundamentais para a conclusão desta pesquisa.

Aos agricultores que participaram e acompanharam ativamente do experimento no campo.

Por fim, mas não menos importante, a todos os professores e alunos do curso de Licenciatura em Química do IFPB que apoiaram, direta e indiretamente, esta conquista.

RESUMO

A caracterização dos efluentes de Estações de Tratamento de Águas - ETAs indica que seus lançamentos podem acarretar problemas para os corpos hídricos receptores e, este trabalho propôs desenvolver tecnologias alternativas de tratamento visando o reúso destes efluentes. O estudo adentrou no campo alternativo rumo à necessidade de respostas frente ao manejo adequado dos recursos hídricos locais fazendo um recorte para o uso específico das águas residuárias da ETA de Gravatá na agricultura irrigada. O desenvolvimento e a aplicação das tecnologias foram mediados pelos processos de adsorção em batelada e coluna com fluxo contínuo usando-se, como substratos adsorventes, a biomassa seca de plantas aquáticas (*Salvinia* sp), a casca do marisco (*Anomalocardia brasiliiana*) e o carvão ativado do endocarpo do coco-da-baía. A princípio, realizou-se uma caracterização das águas disponíveis para o reúso e, posteriormente, traçou-se o plano metodológico centrado no estudo qualitativo, quantitativo, investigativo, correlativo e significativo. A pesquisa encontrou resultados satisfatórios na remoção de nitrato (NO_3^-) e alumínio (Al^{+3}) utilizando os substratos separados e misturados. O estudo cinético e o de isoterma de adsorção comprovaram a eficiência da tecnologia desenvolvida e aplicada frente ao tratamento dos efluentes da ETA de Gravatá, tendo seu reúso na agricultura familiar.

Palavras Chave: Reúso de efluentes. Processo de adsorção. Filtro alternativo.

ABSTRACT

The characteristics of the effluents from Wastewater Treatment Plants (WTP) indicates that its outflow may cause problems for the environment, which is why this paper proposes to develop alternative treatment technologies applied to the reuse of these effluents. The study approaches alternative solutions towards the proper management of local water resources, specifically for the use of the residual water of the Gravatá WTP in irrigated agriculture. The development and application of technologies were mediated by adsorption processes in batch and continuous flow column, which used the dry biomass of aquatic plants (*Salvinia* sp.), shells of shellfish (*Anomalocardia brasiliensis*) and activated carbon from coconut shell as adsorbent substrates. The wastewater available for reuse was first categorized in order to enable the subsequent methodological plan focused on a qualitative, quantitative, investigative, correlative and significant study. The research found satisfactory results for nitrate (NO_3^-) and aluminum (Al^{+3}) removal using separate and mixed substrates. The kinetic and adsorption isotherm studies have proven the effectiveness of the technology developed and applied to the treatment of wastewater of the Gravatá WTP and its reuse in family farming.

Keywords: Wastewater reuse. Adsorption process. Alternative filter.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Representação esquemática de uma ETA convencional.....	26
Quadro 1 –	Frequência mínima de amostragem para o controle da qualidade da água de sistema de abastecimento público.....	29
Quadro 2 –	Descrição dos volumes de águas obtidos no processo das ETA investigadas.....	36
Figura 2 –	Exploração da espécie de mexilhão - <i>Anomalocardia brasiliiana</i> ..	43
Gráfico 1 –	Formas comuns de uma isoterma de adsorção.....	50
Figura 3 –	Mapa do Estado da Paraíba e a distribuição das ETAs em estudo.....	57
Figura 4 –	ETA de Engenheiro Ávidos.....	58
Figura 5 –	ETA de São Gonçalo.....	59
Figura 6 –	ETA de Jatobá.....	60
Figura 7 –	ETA de Gravatá.....	61
Figura 8 –	ETA de Gramame.....	62
Figura 9 –	Área circulada ilustrando a localização da ETA de Gravatá.....	64
Figura 10 –	Modelo de filtros Alternativos.....	66
Figura 11 –	Coleta e preparo da planta aquática (<i>Salvinia</i> sp).....	68
Figura 12 –	Preparo da casca do marisco - <i>Anomalocardia brasiliiana</i>	69
Figura 13 –	Preparo do carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía.....	70
Figura 14 –	Procedimento do sistema em batelada.....	72
Figura 15 –	Montagem do sistema em coluna de fluxo contínuo.....	73
Quadro 3 –	Análises físico-químicas das águas residuárias das ETAs em estudo.....	75
Quadro 4 –	Análises bacteriológicas das águas residuária das ETAs em estudo.....	76
Gráfico 2 –	Percentagem adsorvida do íon nitrato em cada substrato.....	77
Gráfico 3 –	Percentagem adsorvida do íon alumínio em cada substrato.....	78
Gráfico 4 –	Percentagem adsorvida de NO_3^- nas diferentes concentrações iniciais e com o substrato S_1 em batelada.....	80
Gráfico 5 –	Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem aplicado ao substrato S_1 em batelada.....	82

Gráfico 6 – Percentagem adsorvida de NO_3^- nas diferentes concentrações iniciais e com o substrato S_5 em batelada.....	84
Gráfico 7 – Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem aplicado ao substrato S_5 em batelada.....	85
Gráfico 8 – Curva experimental obtida aplicando-se a isoterma de Langmuir para o substrato S_5 removendo NO_3^- , em batelada.....	86
Gráfico 9 – Modelo de isoterma de Langmuir seguido pelo substrato S_5 em batelada.....	87
Gráfico 10 – Modelo de isoterma de Freundlich seguido pelo substrato S_5	88
Gráfico 11 – Percentagem adsorvida de nitrato nas diferentes concentrações iniciais e se usando o substrato S_7 em batelada.....	89
Gráfico 12 – Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem aplicado ao substrato S_7 em batelada.....	91
Gráfico 13 – Modelo de isoterma de Freundlich seguido pelo substrato S_7	92
Gráfico 14 – Percentagem adsorvida de Al^{+3} nas diferentes concentrações iniciais usando-se o substrato S_1 em batelada.....	93
Gráfico 15 – Percentagem adsorvida de Al^{+3} nas diferentes concentrações iniciais e usando o substrato S_5 em batelada.....	95
Gráfico 16 – Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem aplicado ao substrato S_5 , em batelada.....	96
Gráfico 17 – Curva experimental obtida aplicando-se a isoterma de Langmuir para o substrato S_5 removendo Al^{+3} , em batelada.....	97
Gráfico 18 – Modelo de isoterma de Langmuir seguido pelo substrato S_5 na remoção de Al^{+3} , em batelada.....	97
Gráfico 19 – Modelo de isoterma de Freundlich seguido pelo substrato S_5 na remoção de Al^{+3} , em batelada.....	98
Gráfico 20 – Percentagem adsorvida de Al^{+3} na concentração inicial de 322,60 mg/L e usando-se o substrato S_7 em batelada.....	100
Gráfico 21 – Curva da adsorção de NO_3^- (em percentagem), com o substrato S_1 em coluna.....	101
Gráfico 22 – Modelo de isoterma de Thomas, seguido pelo substrato S_1 na remoção de NO_3^- em coluna.....	102
Gráfico 23 – Curva da adsorção de NO_3^- (em percentagem) com o substrato	

S ₅ em coluna.....	103
Gráfico 24 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pelo substrato S ₅ na remoção de NO ₃ ⁻ em coluna.....	104
Gráfico 25 – Curva da adsorção de NO ₃ ⁻ (em percentagem) com o substrato S ₇ em coluna.....	105
Gráfico 26 – Curva da adsorção de NO ₃ ⁻ (em percentagem) com a mistura dos substratos (S ₁ S ₅ e S ₇) em coluna.....	106
Gráfico 27 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pela mistura de substratos (S ₁ , S ₅ e S ₇) na remoção de NO ₃ ⁻ em coluna.....	107
Gráfico 28 – Curva de adsorção do NO ₃ ⁻ (em percentagem) com a mistura dos substratos (S ₁ S ₅ e S ₇) após a retrolavagem do sistema.....	108
Gráfico 29 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pela mistura de substratos (S ₁ , S ₅ e S ₇) na remoção de NO ₃ ⁻ após a retrolavagem do sistema.....	109
Gráfico 30 – Curva da adsorção de Al ⁺³ (em percentagem) com o substrato S ₁ em coluna.....	110
Gráfico 31 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pelo substrato S ₁ na remoção de Al ⁺³ em coluna.....	111
Gráfico 32 – Curva da adsorção de Al ⁺³ (em percentagem) com o substrato S ₅ em coluna.....	112
Gráfico 33 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pelo substrato S ₅ na remoção de Al ⁺³ em coluna.....	112
Gráfico 34 – . Curva da adsorção de Al ⁺³ (em percentagem) com o substrato S ₇ em coluna.....	113
Gráfico 35 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pelo substrato S ₇ na remoção de Al ⁺³ em coluna.....	114
Gráfico 36 – Curva da adsorção de Al ⁺³ (em percentagem) com a mistura dos substratos (S ₁ S ₅ e S ₇) em coluna.....	115
Gráfico 37 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pela mistura de substratos (S ₁ , S ₅ e S ₇) na remoção de Al ⁺³ em coluna.....	116
Gráfico 38 – Curva de adsorção do Al ⁺³ (em percentagem) com a mistura dos substratos (S ₁ S ₅ e S ₇) após efetuado a retrolavagem do sistema.....	117

Gráfico 39 – Modelo de Thomas seguido pela mistura de substratos (S_1 , S_5 e S_7) removendo Al^{+3} após a retrolavagem do sistema.....	117
Figura 16 – Modelo de filtro adotado (escala de campo - vazão de $1,2\text{ m}^3/\text{h}$)..	119
Quadro 5 – Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos analisados antes e depois do sistema de filtração montado para tratar parte das águas residuárias da ETA de Gravatá.....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Principais processos e operações unitárias de tratamento de água para abastecimento público	25
Tabela 2 –	Classificação e descrição da biomassa.....	39
Tabela 3 –	Propriedades físicas e bioquímicas da biomassa seca da planta aquática (<i>Salvinia</i> sp).....	40
Tabela 4 –	Descrição taxonômica da espécie de marisco relatada na pesquisa.....	42
Tabela 5 –	Modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Thomas.....	49
Tabela 6 –	Substratos testados como adsorventes de alumínio (Al^{+3}) e nitrato (NO_3^-).....	65
Tabela 7 –	Parâmetros obtidos aplicando-se o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, para remoção de NO_3^- em batelada e com o adsorvente substrato S_1	81
Tabela 8 –	Parâmetros obtidos aplicando-se o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, para remoção de NO_3^- em batelada e com o adsorvente substrato S_5	85
Tabela 9 –	Parâmetros do modelo de Langmuir para o substrato S_5 na remoção de NO_3^- em batelada.....	87
Tabela 10 –	Parâmetros obtidos usando-se o modelo de isoterma de Freundlich para o substrato S_5	88
Tabela 11 –	Parâmetros obtidos aplicando-se o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, para remoção de NO_3^- com o substrato S_7 em batelada.....	90
Tabela 12 –	Parâmetros obtidos usando-se o modelo de isoterma de Freundlich para o substrato S_7	92
Tabela 13 –	Parâmetros obtidos aplicando-se o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, para remoção de Al^{+3} em batelada e com o adsorvente substrato S_5	96
Tabela 14 –	Parâmetros do modelo de Langmuir para o substrato S_5 na remoção de Al^{+3} em batelada.....	98

Tabela 15 –	Parâmetros obtidos usando-se o modelo de isoterma de Freundlich para o substrato S ₅	99
Tabela 16 –	Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Thomas para o substrato S ₁ na remoção de NO ₃ ⁻ em coluna.....	103
Tabela 17 –	Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Thomas para o substrato S ₅ na remoção de NO ₃ ⁻ em coluna.....	105
Tabela 18 –	Parâmetros do modelo de Thomas para os substratos misturados (S ₁ S ₅ e S ₇) na remoção de NO ₃ ⁻ em coluna.....	107
Tabela 19 –	Parâmetros do modelo de Thomas para os substratos misturados (S ₁ S ₅ e S ₇) na remoção de NO ₃ ⁻ , após a retrolavagem do sistema em coluna.....	109
Tabela 20 –	Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Thomas para o substrato S ₁ na remoção de Al ⁺³ em coluna.....	111
Tabela 21 –	Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Thomas para o substrato S ₅ na remoção de Al ⁺³ em coluna.....	113
Tabela 22 –	Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Thomas para o substrato S ₇ na remoção de Al ⁺³ em coluna.....	114
Tabela 23 –	Parâmetros do modelo de Thomas para os substratos misturados (S ₁ S ₅ e S ₇) na remoção de Al ⁺³ em coluna.....	116
Tabela 24 –	Parâmetros do modelo de Thomas para os substratos misturados (S ₁ S ₅ e S ₇) na remoção de Al ⁺³ , após a retrolavagem do sistema em coluna.....	118

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AESA	Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CABES	Catálogo Brasileiro de Engenharia Sanitária
CAGEPA	Companhia de Água e Esgotos da Paraíba
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EEC	Comunidade Européia
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETAs	Estações de Tratamento de Águas
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-OES	Espectrômetro de Emissão Ótica em Plasma Indutivamente Acoplado
LMPLE	Limites Máximos Permitidos para Lançamento de Efluentes
ND	Não Detectado
OD	Oxigênio Dissolvido
ONU	Organização das Nações Unidas
PDRH	Plano Diretor de Recursos Hídricos
PISG	Perímetro Irrigado de São Gonçalo
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VIGIAGUA	Programa Municipal de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	OBJETIVOS.....	20
1.1.1	Geral.....	20
1.1.2	Específicos.....	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	TRATAMENTO E REÚSO DE ÁGUAS.....	21
2.1.1	Tratamento de Água e Segurança Hídrica.....	22
2.1.1.1	Tratamento de Água para Abastecimento Público.....	24
2.1.1.2	Normas e Padrão de Potabilidade.....	28
2.1.2	Importância da Qualidade da Água para Agricultura Irrigada.....	30
2.2	USO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE ETAs NA AGRICULTURA.....	32
2.2.1	ETAs e o Uso de seus Efluentes.....	33
2.2.2	Histórico do Reúso de Águas.....	33
2.2.3	Origem e Destinação dos Efluentes de ETAs.....	34
2.2.4	Tratamento e Aproveitamento de Águas Residuárias de ETAs.....	35
2.3	IMPORTÂNCIA DO REÚSO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE ETAs EM REGIÕES DO SEMIÁRIDO PARAIBANO.....	35
2.4	NOVAS TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO E REÚSO DE EFLUENTES.....	37
2.4.1	Uso de Adsorventes no Tratamento de Efluentes.....	38
2.4.1.1	Biomassa Seca de Plantas Aquáticas – <i>Salvinia</i> sp.....	40
2.4.1.2	Casca de Marisco (Mexilhão).....	42
2.4.1.3	Carvão Ativado do Endocarpo de Coco-da-Baía.....	44
2.5	PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	46
2.5.1	Modelos de Adsorção.....	47
2.5.1.1	Modelos Cinéticos de Adsorção.....	47
2.5.1.2	Isotermas de Adsorção.....	48
2.5.1.2.1	Isoterma de Adsorção de Langmuir.....	51
2.5.1.2.2	Isoterma de Adsorção de Freundlich.....	52
2.5.1.2.3	Isoterma de Adsorção de Thomas.....	53

3	METODOLOGIA.....	55
3.1	ASPECTOS GERAIS.....	55
3.1.1	Equipamentos.....	57
3.2	ÁREA DE ESTUDO.....	56
3.2.1	Características das ETAs em Estudo.....	58
3.2.1.1	ETA de Engenheiro Ávidos – Cajazeiras.....	58
3.2.1.2	ETA de São Gonçalo – Sousa.....	59
3.2.1.3	ETA de Jatobá – Patos.....	60
3.2.1.4	ETA de Gravatá – Campina Grande.....	61
3.2.1.5	ETA de Gramame – João Pessoa.....	62
3.2.2	Coletas e Análises das Águas Residuárias em Estudo para Caracterização.....	63
3.2.3	Seleção da ETA para Implantação do Experimento.....	64
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	65
3.3.1	Obtenção e Preparo dos Materiais Adsorventes – Substratos.....	67
3.3.1.1	Substrato Biomassa Seca da Planta Aquática <i>Salvinia</i> sp.....	67
3.3.1.2	Substrato Casca de Marisco (Mexilhão - <i>Anomalocardia Brasiliiana</i>).....	68
3.3.1.3	Substrato Carvão Ativado do Endocarpo de Coco-da-Baía.....	69
3.3.2	Sistema de Adsorção.....	71
3.3.2.1	Adsorção em Sistema de Batelada.....	72
3.3.2.2	Adsorção em Sistema de Coluna.....	72
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DAS PRINCIPAIS ETAs DO ESTADO DA PARAÍBA.....	74
4.2	ADSORÇÃO DOS SUBSTRATOS UTILIZADOS NA PESQUISA.....	77
4.2.1	Adsorção para o Nitrato.....	77
4.2.2	Adsorção para o Alumínio.....	78
4.3	PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	79
4.3.1	Adsorção de Nitrato em Sistema de Batelada.....	79
4.3.1.1	Adsorção de Nitrato em Batelada com o Substrato S ₁	79
4.3.1.2	Adsorção de Nitrato em Batelada com o Substrato S ₅	83
4.3.1.3	Adsorção de Nitrato em Batelada com o Substrato S ₇	89

4.3.2	Adsorção de Alumínio em Sistema de Batelada.....	93
4.3.2.1	Adsorção de Alumínio em Batelada com o Substrato S ₁	93
4.3.2.2	Adsorção de Alumínio em Batelada com o Substrato S ₅	94
4.3.2.3	Adsorção de Alumínio em Batelada com o Substrato S ₇	99
4.4	PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA.....	100
4.4.1	Adsorção de Nitrato em Sistema de Coluna.....	101
4.4.1.1	Adsorção de Nitrato em Coluna com o Substrato S ₁	101
4.4.1.2	Adsorção de Nitrato em Coluna com o Substrato S ₅	103
4.4.1.3	Adsorção de Nitrato em Coluna com o Substrato S ₇	105
4.4.1.4	Adsorção de Nitrato em Coluna com os Substratos Misturados.....	106
4.4.2	Adsorção do Alumínio em Sistema de Coluna.....	110
4.4.2.1	Adsorção de Alumínio em Coluna com o Substrato S ₁	110
4.4.2.2	Adsorção de Alumínio em Coluna com o Substrato S ₅	111
4.4.2.3	Adsorção de Alumínio em Coluna com o Substrato S ₇	113
4.4.2.4	Adsorção de Alumínio em Coluna com os Substratos Misturados.....	115
4.5	TRATAMENTO DE ÁGUA DESENVOLVIDO E APLICADO NA AGRICULTURA IRRIGADA.....	118
4.5.1	Montagem do Filtro em Camadas na Escala de Campo.....	121
4.5.1.1	Filtro Montado com os Substratos S ₁ , S ₅ e S ₇ , em Camadas.....	121
5.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	123
5.1	CONCLUSÕES.....	123
5.2	RECOMENDAÇÕES.....	124
	REFERÊNCIAS	125
	APÊNDICE	131

1 INTRODUÇÃO

Na medida em que crescem as populações, cresce também a necessidade de demanda na oferta de água para a humanidade. Associados a outros fatores relevantes, se destacam os cuidados com o manejo sustentável dos recursos naturais e a garantia da qualidade de vida. Uma das maiores preocupações está em assegurar a oferta da água pelo fato de ser uma substância imprescindível à vida de todos os seres vivos.

O consumo humano da água depende da adaptação das pessoas ao seu ciclo, das formas de apropriação, de um processo de mobilização e sensibilização relacionado ao comportamento do homem capaz de revelar mudanças de atitudes com relação ao meio ambiente, como um todo (GARCIA, 2007). Depende, também, das políticas públicas direcionadas a uma gestão justa deste recurso essencial.

As sociedades humanas precisam desenvolver a habilidade – conhecimentos, procedimentos e instrumentos – para administrar seu consumo, de forma integrada e abrangente. Manter a qualidade do suprimento de água para as pessoas e para os ecossistemas é uma questão básica de sobrevivência e desenvolvimento ético, ou seja, é um desafio, sobretudo para a população que habita regiões de terras secas e convivem com a falta de uma política de conservação ambiental e desenvolvimento local sustentável.

Para Leff (2006), a sustentabilidade se configura quando o desenvolvimento local chama para uma nova ética na qual seja compatível a participação das populações locais no uso dos ecossistemas, de maneira flexível e equilibrada.

Considerando que as águas residuárias geradas nos processos das ETAs são volumes expressivos, tornaram necessários o desenvolvimento e a implantação de tecnologias alternativas de tratamento capazes de assegurar resultados positivos quanto à qualidade das referidas águas, as quais possam atender às condições e padrões estabelecidos pela Legislação Vigente (Resoluções nº 357/2005 e 430/2011, CONAMA).

Para tanto, buscou-se aplicar processos de adsorção envolvendo os métodos de batelada e o de coluna com fluxo contínuo, que foram correlacionados com modelos teóricos de adsorção, tais como modelo cinético de pseudo-segunda-ordem e isoterma de adsorção (modelos de Langmuir, Freundlich e Thomas).

Com base nesta compreensão, a pesquisa buscou encontrar novas alternativas que poderão ser aplicadas a partir do aproveitamento das águas residuárias geradas nas estações de tratamento de águas, que captam águas dos principais reservatórios existentes no Estado da Paraíba, a saber: os açudes Engenheiro Ávidos (Cajazeiras), São Gonçalo (Sousa), Jatobá/Farinha/Capoeira (Patos), Epitácio Pessoa (Campina Grande) e a barragem de Gramame/Mamuaba (João Pessoa). Com a escassez de água que atinge essas localidades, somada ao enquadramento deste efluente (quanto aos padrões de lançamento) e a economia hídrica advinda do seu aproveitamento na agricultura irrigação, este trabalho tornou-se uma alternativa potencial.

Sabe-se, também, que o setor agrícola demanda um grande consumo de água e a técnica de reúso aplicada poderá atender a uma pequena parcela de agricultores que já desenvolvem atividades agrícolas no entorno da ETA de Gravatá. Estação que fica localizada na margem direita da rodovia PB-148, entre os municípios de Queimadas e Boqueirão, na Paraíba, e responde pelo abastecimento público de água da cidade de Campina Grande e municípios adjacentes.

Portanto, a pesquisa foi instigada a contribuir com a elaboração de instrumentos/ferramentas apropriadas ao processo de gestão dos recursos hídricos localizados evidenciando atender ao Estado. Pretende-se com os conhecimentos gerados proporcionar, nessas localidades, alternativas para a sustentabilidade familiar a partir do aproveitamento das águas residuárias de ETAs. Para tanto foi considerado o conjunto de informações que levaram ao contexto atual, no tocante à caracterização dessas águas investigadas e no desenvolvimento de técnicas alternativas de tratamento, a partir do processo de adsorção.

Entende-se, ainda, que os resultados da pesquisa poderão contribuir com a elevação do índice de sustentabilidade da comunidade, para tanto considera-se relevante a participação dos agricultores nas tomadas de decisões quanto ao reúso das águas residuárias geradas na ETA de Gravatá e sobretudo pela economia hídrica gerada a partir do aproveitamento deste resíduo líquido na agricultura irrigada.

Em conformidade com o exposto, a pesquisa tem como premissa básica o entendimento de que: quanto maior a diversidade de tratamento desses efluentes associados ao nível de qualidade, melhor será a forma de aproveitamento e,

conseqüentemente, maior será sua contribuição para o desenvolvimento local sustentável e a economia hídrica da região em estudo, no tocante ao equilíbrio entre a qualidade da água, a demanda e a oferta.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Desenvolver tecnologias alternativas para o tratamento do efluente gerado na ETA de Gravatá – Estação de Tratamento de Água que abastece a grande Campina Grande, visando à sua aplicação na agricultura irrigada.

1.1.2 Específicos

- Levantar dados sobre o volume e destinação das águas residuárias geradas nas principais ETAs do Estado da Paraíba;
- Caracterizar as águas residuárias das principais ETAs em estudo, a partir dos atributos físicos, químicos e microbiológicos;
- Selecionar a ETA para implantar os estudos das tecnologias de tratamento, considerando seu potencial de uso e as características do efluente;
- Desenvolver tecnologias de tratamento com substratos de materiais alternativos adotando o processo de adsorção em batelada e em coluna com fluxo contínuo;
- Avaliar a eficiência do sistema de tratamento desenvolvido;
- Testar o modelo de tratamento desenvolvido, para aproveitar as águas residuárias da ETA de Gravatá tendo sua aplicação na agricultura irrigada.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo estão dispostos o referencial teórico de informações, conceitos, equacionamento, modelos, métodos e características de materiais, de modo a facilitar o entendimento no tocante ao desenvolvimento deste trabalho.

2.1 TRATAMENTO E REÚSO DE ÁGUAS

O conjunto das atividades humanas, cada vez mais diversificado exige, associado ao crescimento demográfico, cuidados maiores às necessidades de uso de água para várias finalidades. Essas carências demandam tributos tanto em termos quantitativos quanto qualitativos e se evidenciam principalmente em regiões com características de maior desenvolvimento urbano, industrial e agrícola (PHILIPPI, 2007). No entanto, há que se destacar a existência de regiões em que a escassez e a má distribuição de água se tornam fatores limitantes ao seu próprio processo de desenvolvimento.

Na concepção de Macedo (2007), mais de um terço do planeta se encontra em situação de escassez quantitativa e qualitativa de recursos hídricos, o que imprime a necessidade de se adotar e implementar tecnologias que visem ao aproveitamento das águas residuárias; visto que os aglomerados urbanos geram grandes volumes desses resíduos líquidos e, na sua maioria, os descartam em corpos d'águas ou direto no solo, sem conferir tratamento que assegure sua qualidade.

Com base na escassez de água que atinge várias regiões do Brasil e ainda associado aos problemas de qualidade, torna-se uma alternativa potencial a racionalização deste bem natural a partir da reutilização para vários usos, inclusive a irrigação agrícola, que representa aproximadamente 70% do consumo hídrico no mundo (CAIXETA, 2010). Assim, a técnica de reúso tende a ser um instrumento eficiente para a gestão dos recursos hídricos, sobretudo em regiões com escassez de água.

O aproveitamento de água de qualidade inferior em atividades menos exigentes é imprescindível no contexto atual, pois é considerado no meio científico como uma das ferramentas para sustentabilidade hídrica, resguardando os mananciais naturais para usos mais nobres, a exemplo o consumo humano. Assim, proporciona o aumento da oferta e otimiza o uso dos recursos hídricos, atuando como barreira contra a contaminação dos corpos receptores.

Portanto, o reaproveitamento de águas deve ser considerado parte de uma atividade mais abrangente que o uso racional e/ou eficiente, visto que compreende também o controle de perdas e desperdícios e a minimização do descarte irregular

de efluentes. Visando à mitigação da poluição hídrica na região do semiárido paraibano apresentou-se, a partir do reaproveitamento de águas residuárias de ETAs, uma proposta de estudo que teve como recorte científico as principais variáveis: uma compreensão das relações que se estabelecem entre os métodos alternativos de tratamento e o reúso de águas residuárias de ETAs na agricultura irrigada e o nível de qualidade dessas águas e sua contribuição com o desenvolvimento local sustentável.

2.1.1 Tratamento de Água e Segurança Hídrica

Considerada recurso natural renovável, a água é imprescindível para a população que habita o nosso planeta e sua importância para o desenvolvimento dos ecossistemas é incontestável, pois este componente líquido é essencial para o desenvolvimento e sustentação da vida na Terra.

Conceitualmente, a água é uma necessidade vital para qualquer ser vivo; sua oferta em quantidade e qualidade adequadas é fator imprescindível para a prevenção de riscos à saúde e melhoria da qualidade de vida da população, por que o setor de saúde assumiu, historicamente, um papel ativo na vigilância da qualidade da água para consumo humano.

O relatório das atividades do Programa Municipal de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano de São Paulo - VIGIAGUA (2011), faz uma relação entre a água de qualidade e a saúde da população; o que é tratado como duas coisas inseparáveis pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). A disponibilidade de água de qualidade é uma condição indispensável para a própria vida e mais que qualquer outro fator, a qualidade da água está condiciona a qualidade de vida (BRASIL, 2007).

Dados da Organização das Nações Unidas (ONU) revelam que cerca de 250 milhões de pessoas em 26 países, têm grande dificuldade para obter água. Todas estão entre os dois bilhões de seres humanos que não dispõem de água potável, ou seja, água tratada, saudável, segura para o consumo. As projeções da ONU indicam que, se a tendência continuar em 2050, mais de 45% da população mundial estará vivendo em países que não poderão garantir a cota diária mínima de 50 litros de água por pessoa, para suas necessidades básicas.

De acordo com a Organização Pan-Americana de Saúde - OPS (HELLER, 2007), o consumo de água contaminada por agentes biológicos ou físico-químicos tem sido associado a diversos problemas de saúde. Algumas epidemias de doenças gastrintestinais, por exemplo, têm como fonte de infecção a água contaminada; todavia, a vigilância da qualidade da água, que é atribuição do órgão de Vigilância Sanitária, se baseia tanto na certificação de que a água consumida pela população se encontra dentro do padrão de potabilidade como pela observação sistemática de ocorrência de surtos de doenças relacionadas à qualidade da água.

Diante da importância em ofertar água de boa qualidade para a sociedade, surgiram as agências e/ou companhias que respondem pelo abastecimento público e são responsabilizadas pelos tratamentos implantados nas ETAs. O surgimento das ETAs como instituições de tratamento de águas veio após a era industrial. Com o lançamento de esgotos industriais nos corpos hídricos deu-se início ao comprometimento da qualidade da água. Por consequência da poluição das águas dos mananciais afetados emergiu a necessidade de elaboração dos aparatos legais orientadores para assegurar a qualidade da água e facultar seu consumo à população; daí surgiram as tecnologias de tratamento para as águas de abastecimento público, a exemplo o tratamento tipo convencional.

Apesar dos avanços nas tecnologias, o tratamento do tipo convencional tem sido o mais usado para águas de abastecimento doméstico. Com este tipo de tratamento os serviços públicos de abastecimento passaram a fornecer água dentro dos padrões sugeridos pela Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

Porém para que isto ocorra, tendo o método convencional uma capacidade limitada de remoção, faz-se necessário que a concentração de impurezas na água bruta tenha também seu valor limitado de acordo com a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 2005).

2.1.1.1 Tratamento de Água para Abastecimento Público

Nem toda água requer tratamento para abastecimento público, o que depende da sua qualidade em comparação com os padrões de consumo e também da aceitação dos usuários. Na captação superficial de águas de nascentes, por exemplo, a simples proteção das cabeceiras e o emprego de um processo de desinfecção podem garantir uma água de boa qualidade, do ponto de vista de potabilidade.

Normalmente, as águas de superfície estão mais susceptíveis aos meios de contaminação em virtude de sua exposição contínua a uma gama muito maior de processos de poluição (FUNASA, 2009). Em tese, essas águas são as que mais necessitam de tratamento quando se apresentam com qualidades físicas, químicas e bacteriológicas impróprias para o consumo humano.

Quando se define o tratamento de água, se descreve a sequência de operações e procedimentos a ser seguido; que consiste em melhorar suas características organolépticas, físicas, químicas e bacteriológicas, a fim de que se torne adequada ao consumo humano. Este tratamento tem a finalidade básica de tornar a água segura do ponto de vista de potabilidade, ou seja, eliminar as impurezas prejudiciais e nocivas à saúde (FUNASA, 2009). Quanto mais poluído o manancial mais complexo será o processo de tratamento com adição de mais produtos químicos que, em consequência, pode induzir riscos à saúde da população consumidora, além do aumento do custo da água tratada.

Existem diversas técnicas de tratamento da água destinada ao abastecimento público, porém a que mais se tem destacado no Brasil é a denominada tratamento convencional. Esta técnica apresta, apesar de suas limitações e vantagens, quando relacionadas: à qualidade da água bruta, aos custos envolvidos no tratamento da água, à vazão a ser tratada e à complexidade operacional (HELLER e PÁDUA, 2010).

Segundo Pádua (2010), nos sistemas de abastecimento público de água tem-se, como objetivo final, disponibilizar água potável para a população; para isto, a água deve passar por técnicas de potabilidade, que é a disposição de processos e operações unitárias no qual se denominam “técnicas de tratamento de água”, sucintamente descritos na Tabela 1.

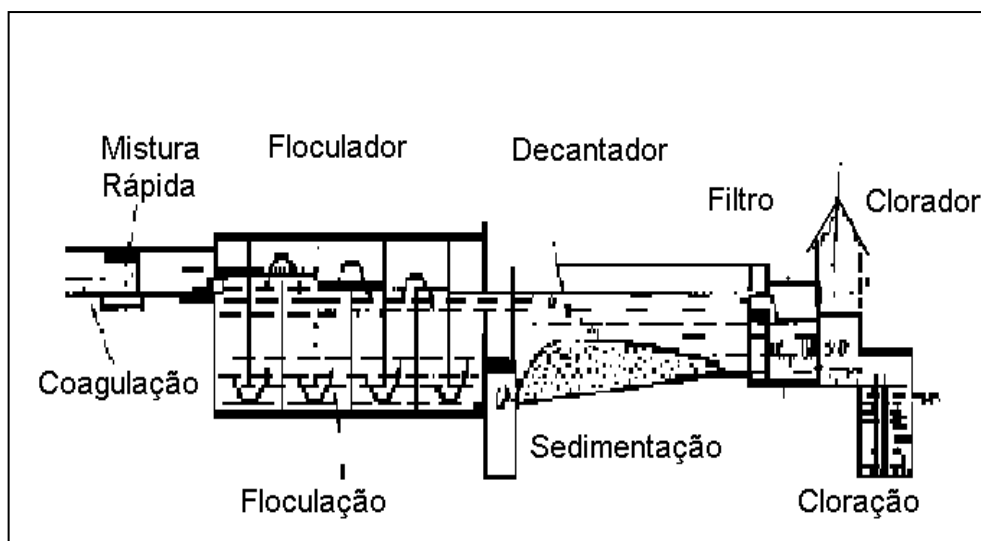
Tabela 1 – Principais processos e operações unitárias de tratamento convencional de água para abastecimento público.

Processos/Operação Unitária	Descrição/Finalidade
Micropeneiramento	Passagem da água por peneiras com malhas de pequena abertura, visando à remoção de material particulado.
Oxidação/Aeração	Oxidar matéria orgânica e inorgânica presentes na água facilitando sua remoção posterior.
Adsorção	Remoção de compostos orgânicos e inorgânicos indesejáveis, incluindo os que causam sabor e odor, fazendo a água entrar em contato com uma substância adsorvente (em geral carvão ativado).
Troca Iônica	Remoção de contaminantes inorgânicos presentes na água, fazendo-a passar por uma coluna contendo material sintético especial (resina).
Coagulação	Adição de coagulante, visando desestabilizar impurezas presentes na água e facilitar o aumento do tamanho destas na etapa de floculação.
Floculação	Agitação da água realizada após a coagulação, com o objetivo de promover o contato entre as impurezas e, assim, aumentar o seu tamanho.
Decantação	Passagem da água por tanques, no fundo dos quais as impurezas ficam depositadas.
Flotação	Arraste das impurezas para a superfície de um tanque, por meio da ação de microbolhas.
Filtração em Meio Granular	Remoção de material particulado presente na água, fazendo-a passar por um leito contendo meio granular (usualmente areia e/ou antracito).
Filtração em Membrana	Remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, incluindo material dissolvido, passando a água por membranas com abertura de filtração inferior a 1µm.
Desinfecção	Processo destinado a eliminar micro-organismos patogênicos presentes na água.
Abrandamento	Processo destinado a reduzir a dureza da água e remover alguns contaminantes inorgânicos.
Fluoretação	Adição de compostos contendo o íon fluoreto com a finalidade de combater a cárie infantil.
Estabilização Química	Acondicionamento da água com a finalidade de atenuar efeitos corrosivos ou incrustantes no sistema abastecedor e nas instalações domiciliares.

FONTE: Adaptado de PÁDUA, (2010).

O tratamento convencional ou completo consiste em remover, na forma de flocos e com adição de coagulante, entre eles o sulfato de alumínio, partículas finamente dispersas na água. A Figura 1 é a representação esquemática de uma estação convencional para tratamento d'água.

Figura 1 - Representação esquemática de uma ETA convencional.



FONTE: HELLER; PÁDUA, (2010).

A ETA do tipo convencional (Figura 1) se compõe das seguintes unidades: mistura rápida, floculador, decantador, filtro e clorador. Na mistura rápida ocorre a adição do coagulante sob agitação e formação de coágulos. No floculador, se desenvolve o processo de mistura lenta ou floculação em que são formados flocos pesados com a união dos coágulos. A decantação ou sedimentação consiste na deposição dos flocos mais pesados que a água, no decantador. Na filtração, acontece a retenção, no leito filtrante, de flocos não retidos no decantador. A desinfecção consiste na aplicação de cloro para eliminar micro-organismos patogênicos. Portanto, a prática consagrada para o tratamento de águas superficiais envolve, na maioria das situações, os processos físicos, químicos e biológicos. Estes processos podem estar ligados essencialmente à clarificação, desinfecção, fluoretação e estabilização química (HELLER; PÁDUA, 2010).

No primeiro caso pode-se situar mistura, coagulação, floculação, sedimentação ou decantação e a filtração; na desinfecção são incluídas a cloração, a ozonização e a utilização da radiação ultravioleta, em quanto nos processos específicos se inclui a aeração ou o arejamento; o fluor é adicionado à água na forma de ácido fluorsilícico, fluorsilicato de sódio, fluoreto de sódio ou fluoreto de cálcio (fluorita), para agir preventivamente contra a decomposição do esmalte dos dentes e por fim, um estabilizante visando à correção da dureza, evitando corrosão e incrustações na tubulação de distribuição.

De acordo com Di Bernardo (2006), a coagulação/floculação é entendida como sendo a transformação das impurezas invisíveis, que estão na água em suas diversas formas, em partículas maiores, mais densas e, em contrapartida, mais pesadas, chamadas flocos, capazes de serem retirados do meio através da decantação ou sedimentação, filtração ou flotação. Para tanto se adicionam à água bruta, produtos químicos chamados coagulantes, alcalinizantes e desinfetantes.

As substâncias coagulantes são adicionadas à água com a finalidade de reduzir as forças eletrostáticas de repulsão que mantêm separadas as partículas em suspensão, as coloidais e parcela das dissolvidas. Desta forma e se eliminando ou reduzindo a "barreira de energia" que impede a aproximação entre as diversas partículas presentes, criam-se condições para que haja sua aglutinação, facilitando a posterior remoção por sedimentação e/ou filtração.

Dentre os coagulantes mais utilizados se destacam sulfato de alumínio e cloreto férrico sais que, em solução, liberam compostos químicos de alumínio ou ferro com alta densidade de cargas elétricas, de sinal contrário ao das manifestadas pelas partículas presentes na água bruta eliminando, assim, as forças de repulsão eletrostática originalmente presentes na água bruta (FIGUEIREDO, 2004).

Os alcalinizantes são compostos químicos que têm a capacidade de conferir a alcalinidade necessária à água para facilitar a coagulação, sendo os mais usados o hidróxido de cálcio (cal hidratada), hidróxido de sódio (soda cáustica) e o carbonato de sódio (barrilha). Também são usados na correção do pH (DI BERNARDO, 2006).

Na desinfecção ocorre destruição de micro-organismos patogênicos ou não, presentes na água. As principais técnicas empregadas na desinfecção são a cloração, a ozonização e a exposição da água à radiação ultravioleta. Quase todas as águas de abastecimento são desinfetadas com cloro ou cloração (HELLER; PÁDUA, 2010).

A cloração consiste na adição de cloro à água clarificada; este produto é usado para destruição de micro-organismos presentes na água que não foram retidos nas etapas anteriores ao tratamento. O cloro é aplicado em forma de gás ou em solução de hipoclorito, numa proporção que varia segundo a qualidade da água e de acordo com o cloro residual que se deseja manter na rede de abastecimento. O cloro é também utilizado para reduzir gosto, odor e coloração da água, além de ser considerado indispensável para sua potabilização (LEME, 1990).

Segundo Di Bernardo (2006), além dos produtos químicos adicionados na coagulação/floculação e na desinfecção da água, outros podem ser usados como auxiliares de coagulação, floculação, decantação e filtração (polieletrólitos), como: algicida - sulfato de cobre, usado para eliminar as algas (cianobactérias e algas azuis) que causam mau cheiro e sabor desagradável e liberam toxinas e como sequestrantes para ferro, manganês e dureza (ortopolifosfatos) controle de odor e sabor - carvão ativado.

2.1.1.2 Normas e Padrão de Potabilidade

A qualidade da água doce destinada ao abastecimento público está vinculada a normas e padrões de potabilidade. Existem diferenciações entre os padrões estabelecidos no mundo, em que os mais conhecidos e que se destacam como referências são: Padrão Internacional da Organização das Nações Unidas (ONU); Padrão Americano – United States Environmental Protection Agency (USEPA) e o Padrão 80/778/EEC, da Comunidade Europeia.

No Brasil, essas normas e padrões são estabelecidos pelo Ministério da Saúde a partir da Portaria nº 2914/2011, que revogou a de nº 518/2004, a qual regula os padrões de potabilidade da água para o consumo humano.

Em função da possibilidade de escassez de água e o conseqüente crescimento das formas alternativas de abastecimento, a legislação incluiu procedimentos e responsabilidades para que os padrões de potabilidade possam ser mantidos nesses sistemas. Tal legislação define, como sistemas alternativos de abastecimento de água: fontes, poços comunitários, distribuição por veículo transportador, instalações condominiais horizontais e verticais (BRASIL, 2011).

Os responsáveis pelo controle da qualidade da água de sistemas e de soluções alternativas de abastecimentos supridos por manancial superficial, devem coletar amostras semestrais da água bruta, junto do ponto de captação, para análise, de acordo com os parâmetros exigidos na legislação vigente de classificação e enquadramento de águas superficiais avaliando a compatibilidade entre as características da água bruta e o tipo de tratamento existente.

A Portaria nº 2914/2011, do Ministério da Saúde, estabelece a frequência mínima de amostragem para o controle da qualidade da água de sistema de abastecimento para fins de análises físicas, químicas e de radioatividade; isto é feito

em função do ponto de amostragem, da população abastecida e do tipo de manancial, conforme ilustração no Quadro 1.

Quadro 1 - Frequência mínima de amostragem para o controle da qualidade da água de sistema de abastecimento público.

Parâmetro	Tipo de Manancial	Saída do Tratamento (Frequência por Unid. de Tratamento)	Sistema de Distribuição (Reservatórios e Rede)		
			População Abastecida		
			<50.000 hab.	50.000 a 250.000 hab.	>250.000 hab.
Cor Turbidez pH Fluoreto	Superficial	A cada 2 horas	Mensal	Mensal	Mensal
	Subterrâneo	Diária	-	-	-
Cloro Residual Livre (CRL)	Superficial	A cada 2 horas	Conforme § 3º do artigo 18 da (portaria nº 518)		
	Subterrâneo	Diária			
Cianotoxinas	Superficial	Semanal	-	-	-
Trihalometanos	Superficial	Trimestral	Trimestral	Trimestral	Trimestral
	Subterrâneo		Anual	Semestral	Semestral
Demais parâmetros	Superficial	Semestral	Semestral	Semestral	Semestral
	Subterrâneo				

FONTE: Adaptado de BRASIL, (2011).

O monitoramento da qualidade da água e seu tratamento prévio são de fundamental importância não só para o consumo humano, mas também no uso de criação de animais e na prática de irrigação, pois confere, à água, tributos à qualidade de vida, diante de características de potabilidade e boa aparência ao eliminar as impurezas presentes. Contudo, as responsabilidades legais que podem assegurar qualidade à água, envolvem uma conjuntura socioeconômica, técnica e pessoal.

A complexidade das operações envolvidas na determinação da manutenção da qualidade da água revela, portanto, o entendimento de como “água e saúde” estão relacionadas e permitirá, ao poder público, tomada de decisões com mais efetividade e impacto para com nossa sociedade.

Todavia, sabe-se que a água é um recurso natural que se está tornando escasso em sua existência qualitativa e quantitativa. Não é exagero afirmar que suas condições de utilização (limites físicos, químicos e biológicos exigidos como padrões de referência) impõem custos e investimentos à estrutura econômica e social de extensas regiões, porém, faz-se necessário quando se trata de segurança hídrica e, o aproveitamento das águas residuárias de ETAs, a partir de tratamento eficiente, poderão ser empregadas em práticas agrícolas, entre elas a agricultura familiar irrigada.

2.1.2 Importância da Qualidade da Água para Agricultura Irrigada

É fato concreto que a água é um bem fundamental para a sobrevivência humana e de toda a vida do planeta. Atualmente, tem sido tema de grandes discussões e de investigações técnicas e científicas em função da importância que exerce no equilíbrio dos ecossistemas, na produção econômica, na saúde humana, nas políticas sociais e também na agricultura irrigada enquanto perspectiva de uso sustentável na gestão hídrica.

O processo de gestão deste bem maior visando à sustentabilidade agrícola local, suscita a participação de todos os atores sociais que lidam com tal atividade considerando seus saberes, suas capacidades de conduzir e direcionar ações em consonância com suas necessidades, interesses e potencialidades locais. Todavia, uma das necessidades básicas está na oferta de água com qualidade, tornando-se conveniente, muitas vezes, a adesão de tratamento adequado para assegurar determinados padrões qualitativos.

Sob a ótica de Goldemberg e Olmos (2011), a água é uma referência à cultura e à produção, considerada vital para a manutenção dos ciclos biológicos, geológicos e químicos que mantêm em equilíbrio os ecossistemas.

No contexto atual o processo civilizatório da humanidade revela, por meio das problemáticas sócioambientais, uma série de distúrbios que vêm comprometendo as fontes de abastecimento de água, os ecossistemas e por reflexo, a segurança alimentar e o desequilíbrio na saúde. Este desequilíbrio exige ação global da humanidade em busca de soluções para os problemas sócioambientais.

Percebe-se que o equilíbrio dos agroecossistemas, por exemplo, proporciona aumento da produtividade com desenvolvimento regional e melhoria na renda familiar, enquanto a sustentabilidade da produção agrícola está associada à qualidade ambiental que, por fim, depende da água de qualidade. Esta cadeia, imposta pelo bem estar social, tem seus reflexos na saúde humana.

A água é, portanto, um bem social indispensável à adequada qualidade de vida da população, pois perpassa as diversas dimensões humanas; ela detém características advindas de ambientes naturais e ações antrópicas que, tanto sofre alterações de propriedades nas condições naturais do ciclo hidrológico como pelas ações diretas do homem (TELLES e COSTA, 2010).

Com base nos fatores indicadores dos problemas de qualidade da água e sobretudo, em função da escassez de água que atinge diversas regiões, tornam-se alternativas potenciais a racionalização desse bem natural e a reutilização da água para vários usos, inclusive a irrigação agrícola, que representa aproximadamente 70% do consumo hídrico no mundo.

Para garantir a qualidade da água ofertada à agricultura irrigada faz-se oportuna a efetivação do enquadramento, que preconiza sua classe obedecendo à Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986, revogada pela Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Essa normativa estabelece a classificação das águas com base nos usos preponderantes e prioritários (sistema de classes de qualidade), estabelecendo nível de qualidade (classes) a ser alcançado e/ou mantido.

Os efluentes gerados a partir de processos de tratamento de água para abastecimento público contêm teores elevados de alumínio e outros parâmetros devido ao uso de sulfato de alumínio como agente coagulante no processo, e suscitam uma pesquisa direcionada ao processo de adsorção, permitindo um aproveitamento posterior na agricultura irrigada, em particular na horticultura. Segundo a Resolução nº 357/2005, CONAMA, na seção I, Art. 4º, parágrafo II, § 4º, esse direcionamento da água se classifica na classe 1, visando à irrigação de hortaliças consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rente ao solo e sejam ingeridas cruas, sem remoção de película.

2.2 USO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE ETAs NA AGRICULTURA

Um sistema de tratamento de efluentes se resume na busca eficiente da remoção dos poluentes nele contidos, o qual se baseia em parâmetros normativos que variam de acordo com o volume a ser tratado, finalidade, nível de processamento, qualidades originais e pretendidas e, por fim, local de lançamento ou aproveitamento. Sabe-se que o aproveitamento ou reúso de água de qualidade inferior não é um conceito novo na história do nosso planeta.

Por meio do ciclo hidrológico a natureza vem reciclando e reutilizando a água há milhões de anos e com muita eficiência. Municípios, lavouras e indústrias já se utilizam, há anos, de uma forma indireta ou pelo menos não planejada de reúso. Durante décadas este sistema funcionou de forma amplamente satisfatória o que, no entanto, não ocorre mais em muitas regiões, face ao agravamento das condições de poluição, basicamente pela falta de tratamento adequado de efluentes urbanos, quando não pela sua total inexistência.

Evoluiu-se, então, para uma forma denominada direta de reúso, que é aquela em que se trata um efluente para sua reutilização em determinada finalidade como, por exemplo, a prática de reúso de efluentes urbanos tratados para fins agrícolas.

Segundo Santos e Mancuso (2003), a prática de reúso de água no meio agrícola, além de garantir a recarga do lençol freático serve para fertirrigação de diversas culturas. É plausível a utilização de água proveniente de reúso para irrigação de plantas não comestíveis (silvicultura, pastagens, fibras e sementes) e comestíveis (nas formas crua e cozida), que necessitam de um nível maior de qualidade.

Assim sendo, as boas práticas de racionalização do uso e de reúso de efluente de ETAs se constituem em elementos fundamentais em qualquer iniciativa de conservação da qualidade da água em corpos hídricos superficiais. Deste modo, vários benefícios poderão decorrer a partir do aproveitamento dessas águas residuárias na agricultura irrigada, dentre os quais se destacam os ambientais, econômicos e sociais; torna-se necessário, então, o avanço em estudos que proporcionem a adoção de tecnologias alternativas de tratamento e o reúso desses efluentes.

2.2.1 ETAs e o Uso de seus Efluentes

As ETAs têm surgido para minimizar os impactos da má qualidade de água direcionada ao consumo humano e assegurar a saúde pública a partir de seus tratamentos que, na sua maioria, adotam o tipo convencional. Este modelo de tratamento passou a ser adotado mais especificamente nos grandes centros urbanos deixando à margem áreas demográficas menores que, muitas vezes, são afetadas pelo manejo inadequado dos recursos hídricos.

Apesar da maioria das ETAs no Brasil adotar o modelo convencional de tratamento de água, especialistas dividem opiniões sobre a eficiência e os problemas relacionados aos resíduos líquidos gerados no processo. Portanto, o estudo desses resíduos sob o aspecto quantitativo e qualitativo torna-se necessário para evidenciar as relações que se estabelecem entre a necessidade de: adotar tecnologias alternativas direcionadas ao aproveitamento de águas residuárias provenientes de ETAs para a agricultura irrigada e colaborar com a economia ecológica quanto ao reúso dessas águas nas regiões com escassez hídrica.

2.2.2 Histórico do Reúso de Águas

A história das civilizações humanas está diretamente relacionada às áreas com maior disponibilidade hídrica. Com o avanço do processo histórico e mais aceleradamente com a chegada da tecnologia industrial, os corpos hídricos passaram, em sua maioria, a ser afetados pelos constantes lançamentos de efluentes; surgiu, então, a preocupação com o reúso de águas a partir deste processo histórico da evolução humana.

De forma preliminar o reúso de águas despontou na Inglaterra após uma grande epidemia de cólera, em 1848, resultando em 25.000 vítimas fatais (MALTA, 2001). Por ser um país com crescimento populacional acelerado e pouca disponibilidade hídrica aliados ao avanço industrial sofreu diretamente e de forma rápida, os efeitos da poluição hídrica tornando-se pioneiro na promulgação das primeiras leis de saneamento e saúde pública (METCALF; EDDY, 1977).

À luz de Malta (2001), foi na Inglaterra, que surgiu em 1860, o primeiro dispositivo para tratar lodo de esgoto por processos anaeróbios. Com o desenvolvimento das cidades e o avanço industrial outros países começaram a se

preocupar com o tratamento de seus esgotos e como resultado em 1887 foi construída a Estação Experimental Lawrence, em Massachusetts, nos EUA (METCALF; EDDY, 1977).

No Brasil, o município do Rio de Janeiro foi o primeiro e o quinto na escala mundial a possuir rede coletora de esgotos e estação de tratamento de efluentes antes do século XIX. Só a partir da década de 70 é que algumas cidades brasileiras passaram a adotar a coleta e o tratamento de seus esgotos (MALTA, 2001).

Segundo estudos realizados pela União Europeia (AQUAREC, 2006), existem mais de 3.300 instalações de reúso de água identificadas principalmente no Japão e nos EUA, mas também na Austrália e na União Européia.

No âmbito nacional a prática de reúso de água na agricultura é extremamente incipiente. Segundo Hespanhol (2003), em alguns Estados do Nordeste, particularmente no Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco, foram implantados projetos visando à irrigação de capim-elefante com efluentes domésticos sem nenhum tratamento, ignorando a proteção à saúde pública.

2.2.3 Origem e Destinação dos Efluentes de ETAs

No Brasil e segundo o Catálogo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (CABES, 1993), a indústria da água potável é representada por aproximadamente 7.500 estações de tratamento de água de abastecimento completas. Nesta indústria a matéria-prima, água bruta, recebe produtos químicos (coagulantes, cal, cloro etc.) e através de operações e processos se transforma em água potável; no processo de obtenção de água potável há geração de resíduos líquidos que, em ETAs tipo convencional, advém das lavagens dos tanques de decantação, dos filtros e outros.

Este efluente é aproveitado muitas vezes em atividades agrícolas sem qualquer investigação quanto aos riscos de contaminação ao homem e ao meio ambiente; ressalta-se que, ante a presença de atributos, tais como metais pesados e salinidade, em níveis muito à cima do permitido pela legislação vigente, isto pode comprometer a saúde socioambiental.

Sob a ótica do reúso planejado faz-se necessário indagar as características das águas residuárias de ETAs, como pré-requisito para um posterior tratamento e destinação. Este mecanismo surge como importante alternativa para mitigar a

questão da escassez hídrica em regiões de terras áridas ou semiáridas e, ao mesmo tempo, contribuir com a conservação da qualidade da água que supostamente determinado efluente receberia.

2.2.4 Tratamento e Aproveitamento de Águas Residuárias de ETAs

As águas residuárias geradas nas ETAs, seja do ponto de vista quantitativo ou qualitativo, são pouco investigadas no tocante aos atributos indicadores de qualidade à água. Este é um fato revelado pela ausência de informações na literatura. Porém, como instigadores da prática de reúso, grupos de trabalho e técnicos do setor discutem e avaliam a problemática em diversos encontros e seminários nacionais e internacionais.

Na atual concepção dos órgãos ambientais o aproveitamento de águas residuárias de ETAs é visto como alternativa positiva que minimiza o lançamento deste efluente em corpos hídricos. Entretanto, esta prática só é aceitável e permitida quando diante de tratamento que pode proceder de várias maneiras, norteado em função da caracterização das supracitadas águas e de seu uso preponderante.

Portanto, todo e qualquer efluente de ETAs deve atender aos pré-requisitos fixados para a qualidade da água de reúso que sugere tratamento planejado e administrado, de forma a garantir um destino final adequado, condições em que o reúso das referidas águas residuárias proporciona melhorias ambientais e avanços à saúde pública.

2.3 IMPORTÂNCIA DO REÚSO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE ETAs EM REGIÕES DO SEMIÁRIDO PARAIBANO

Atualmente, é visível a preocupação mundial com a escassez de água, tanto quanto a busca de métodos alternativos para reutilizá-la com segurança, de forma que seja preservada a saúde humana, de animais e do ambiente incluindo-se, também, o reúso da água para fins agrícolas, em particular para a agricultura irrigada.

Sob a ótica de Ferreira Leite (2003), 65% de toda a água captada são utilizados na agricultura, ficando a indústria com o consumo de 25% e as demais

atividades para fins urbanos, com apenas 10%. Esses dados apontam para uma aplicação imediata de tecnologias voltadas para o reaproveitamento de águas no setor agrícola.

Para atender à demanda ostensiva de água na agricultura faz-se necessária a busca de novas fontes de abastecimento e, nesta perspectiva, as águas residuárias de ETAs surgem como alternativa eficiente de reúso no setor.

Na literatura atual, pouco se sabe quanto ao potencial volume de águas residuárias de ETAs e seu reúso a partir de tratamentos adequados, como possibilidades reais de aproveitamento na agricultura irrigada. Todavia, o reúso planejado dessas águas neste ramo de atividade emerge enquanto alternativa para a economia hídrica e ecológica em regiões de terras secas.

Com base nas informações obtidas a partir da aplicação de questionários (Apêndices – I) com servidores da CAGEPA que trabalham nas ETAs indicadas no Quadro 2, foi possível levantar dados relativos aos volumes e destinos finais das águas residuárias das principais ETAs do Estado da Paraíba. O Quadro 2 mostra com detalhes os volumes de águas tratadas e residuárias obtidos no processo das ETAs investigadas, a representatividade em porcentagem e o destino final de seus resíduos líquidos.

Quadro 2 – Descrição dos volumes de água obtidos no processo das ETA investigadas.

ETAs Investigadas	DESCRIÇÃO E DESTINO DAS ÁGUAS				
	Águas Tratadas		Águas Residuárias		
	Vazão (m ³ /h)	Destinação	Vazão (m ³ /h)	Volume (%)	Destinação
ETA de Eng. Ávidos	800	Abastecimento público	11,0	1,375	Descarte imediato sem tratamento
ETA de São Gonçalo	960		12,5	1,302	
ETA de Jatobá	1.080		14,0	1,296	
ETA de Gravatá	5.400		60,0	1,111	
ETA de Gramame	6.400		70,0	1,094	Tratamento
Volume Total de Águas Residuárias nas ETAs Investigadas – 167,5 m ³ /h					

FONTE: Dados da própria pesquisa, (2013).

Analisando os dados expostos (Quadro 2), não é exagero afirmar que o volume de águas residuárias produzido nas ETAs investigada é considerado alto quando se avalia a disponibilidade hídrica do Estado da Paraíba, região de baixo nível pluviométrico, em particular o interior do Estado (semiárido paraibano). Outro fator preponderante destacado no Quadro 2 e atribuído às águas residuárias descritas é a destinação final.

O descarte imediato das águas residuárias dessas ETAs sem qualquer tratamento e/ou monitoramento que mencione o nível de qualidade, revela a existência de desperdício somado à falta de comprometimento com a preservação do meio ambiente. Diante deste cenário os resíduos líquidos advindos dos processos de ETAs são considerados fontes alternativas para uso na agricultura irrigada. Uma alternativa que demanda tratamento adequado que passa a ser planejado a partir da caracterização dessas águas por meio de parâmetros físicos, químicos e bacteriológicos.

Portanto, as águas residuárias citadas têm seu papel relevante quando tratadas, na sustentabilidade dos recursos hídricos do Estado enquanto gestão de controle ambiental desses efluentes compreende as ações referentes às tomadas de decisão nos aspectos administrativo, operacional e socioambiental; também encontra, no planejamento integrado, um instrumento significativo para gerenciar o destino final das águas residuárias de ETAs possibilitando no âmbito do aproveitamento, que se estabeleçam, de forma sistemática, novas tecnologias, que sejam compatíveis com a realidade local.

2.4 NOVAS TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO E REÚSO DE EFLUENTES

É fato que a demanda crescente da água tem feito do reúso planejado um tema atual e de grande importância. Entretanto, deve-se considerá-lo mais abrangente que o uso racional ou eficiente da água. O reúso compreende também o controle de perdas e desperdícios e a minimização da produção de efluentes e do consumo de água.

O reúso de água pode ser definido como a adoção de práticas, técnicas e tecnologias que propiciam a melhoria da eficiência do seu uso. Conservar água significa atuar de maneira sistêmica na demanda e na oferta; ampliar a eficiência do

uso deste recurso representa, de forma direta, aumento da disponibilidade para os demais usuários, flexibilizando os suprimentos existentes para outros fins, atendendo ao crescimento populacional, à implantação de novas indústrias e à preservação e conservação do meio ambiente.

Prevê-se que no futuro próximo serão imprescindíveis a criação e a aplicação de novos projetos, elaborados e administrados na perspectiva da sustentabilidade, sobretudo com ênfase econômica, social e ambiental, para atender à demanda hídrica. Por outro lado, o aproveitamento dos efluentes de ETAs emerge como fonte alternativa de reúso de águas para a agricultura irrigada contribuindo, assim, com a melhoria do desenvolvimento local e com a escassez hídrica.

2.4.1 Uso de Adsorventes no Tratamento de Efluentes

No momento atual o tratamento de efluentes assume papel importante nos mais variados setores industriais e/ou institucionais, sobretudo conterem agentes contaminantes e poluentes.

A literatura descreve diferentes métodos para o tratamento de efluentes que caracterizam riscos ao meio ambiente, principalmente aqueles contaminados com metais. Entre tantas alternativas de tratamento se destacam: precipitação química, floculação, troca iônica, adsorção com carvão, osmose reversa e a eletrodialise, entre outros. Às vezes a adoção desses tratamentos implica em custo elevado e até mesmo baixa eficiência; surge daí, à necessidade de se desenvolver tecnologias alternativas efetivas e de custo mínimo.

Sabe-se que a definição da melhor tecnologia de tratamento para um efluente deve ser ponderada com outros fatores, tais como: as características do efluente a ser tratado, o procedimento técnico a ser utilizado, o custo/benefício da técnica, a qualidade do efluente pós-tratamento, o uso e/ou destinação do efluente tratado.

O processo de adsorção utilizando materiais de baixo custo, entre eles as biomassas, vem surgindo como alternativa economicamente atrativa para potenciais tratamentos de efluentes, possível perante as características das biomassas usadas no processo que, em sua maioria, se apresentam como materiais orgânicos, com reais possibilidades de serem reaproveitáveis em outro tipo de atividade agrícola.

As biomassas podem ser definidas como toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de sua transformação natural ou artificial (PINO, 2005). A Tabela 2 retrata a classificação da biomassa quanto ao estado de transformação.

Tabela 2 - Classificação e descrição da biomassa.

Biomassa	Descrição
Natural	Produzida na natureza, sem intervenção humana.
Produzida	Cultivada com o propósito de obter um material para transformá-lo em um produto comercializável.
Residual	Gerada como subproduto de atividades antropogênicas, tais como: processos agropecuários e processos fermentativos.

FONTE: Adaptado de PINO, (2005).

Dentre os materiais de origem biológica que têm a capacidade de adsorver e/ou absorver íons dissolvidos em efluentes, se destacam: partes ou tecidos específicos de vegetais (cascas, bagaço ou sementes); micro-organismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas e plantas aquáticas).

Portanto, esses materiais disponíveis em grande quantidade e advindos de processos naturais, industriais ou agrícolas, se apresentam potencialmente como bioissorventes, utilizados para remover e/ou recuperar contaminantes de meios aquosos, e os bioissorventes são definidos como materiais adsorventes provenientes da biomassa, quer seja ela: ativa ou inativa (respectivamente, com e sem atividade metabólica); natural, cultivada ou residual (PINO, 2005; SUD *et al*, 2008; VAGHETTI, 2009; *apud* RAULINO, 2011).

É fato que o meio científico vem estudando uma variedade de biomassas ativa ou inativas que se têm destacado como materiais bioissorventes alternativos para a remoção de metais pesados em soluções aquosas; todavia, neste trabalho foi dada ênfase à utilização de biomassas inativas e vegetais como agentes adsorventes de metais e outros contaminantes de efluentes de ETAs; desta forma, é plausível destacar duas vertentes relacionadas à utilização desses bioissorventes: a recuperação e o aproveitamento dos efluentes de ETAs.

2.4.1.1 Biomassa Seca de Plantas Aquáticas – *Salvinia* sp

O uso de biomassa seca de plantas aquáticas (aguapés) vem sendo bastante estudado nas últimas décadas como bioissorvente, em especial para remover poluentes de águas e efluentes, tais como: nitrogênio, fósforo, metais pesados e fenois (SCHNEIDER, 1995).

O uso de plantas aquáticas secas na remoção de contaminantes é bem recente. Algumas das espécies que apresentam alta capacidade de acumular metais são os macrófitos flutuantes *Eichhornia crassipes* e a *Salvinia* sp. E o macrófito submerso *Potamogeton lucens*, SCHNEIDER (1995). Em prosseguimento a estes estudos a remoção de óleos (RIBEIRO et al., 1998a; RIBEIRO et al, 1998b) e de corantes orgânicos (FINCATO et al., 1998) dissolvidos também foi avaliada. Estes autores demonstraram que a biomassa das plantas aquáticas pode ser seca, moída e embalada para ser utilizada no tratamento de efluentes como qualquer outro material adsorvente e que o conhecimento prévio das características superficiais dos tecidos vegetais de uma determinada espécie permite uma adequada escolha para a remoção de determinados poluentes (COSTA; SCHNEIDER; RUBIO, 2000, p. 3).

O bioissorvente de espécie vegetal, em particular da *Salvinia* sp, apresenta alta área superficial, o que permite a capacidade elevada de acumulação de solutos. Esta alta área superficial é decorrente da necessidade da planta em remover da água, seus nutrientes que, no caso da *Salvinia* sp, ocorre pelas raízes (SCHNEIDER, 2000). Na Tabela 3 estão expostas as características desse tecido vegetal.

Tabela 3 - Propriedades físicas e bioquímicas da biomassa seca da planta aquática (*Salvinia* sp).

Propriedades	<i>Salvinia</i> sp (granulometria inferior a 0,59 mm)
Formato das partículas	Lamelar/acicular
Massa específica aparente (g cm ⁻³)	0,13
Massa específica real (g cm ⁻³)	1,1
Retenção de água (g g ⁻¹)	4,2
Área superficial (m ² g ⁻¹)	270
Comportamento de troca iônica	catiônico fraco
Conc. de grupos carboxila (meq g ⁻¹)	0,9
Conc. de grupos hidroxila (meq g ⁻¹)	2,2
Partição água/hexano	hidrofóbico
Teor de proteínas (%)	11,5
Teor de carboidratos (%)	77,2
Teor de lipídios (%)	1,1
Teor de cinzas (%)	10,2

FONTE: Adaptado de SCHNEIDER e RUBIO, (1999).

Neste trabalho o bioissorvente foi produzido a partir da planta aquática *Salvinia* sp, conhecida popularmente como marrequinha, orelha de gato e/ou salvinia. Trata-se de uma espécie vegetal pertencente à família Salviniaceae, com origem na América, Ásia e Europa, ganhando destaque por suas características peculiares de: crescimento rápido em ambientes aquáticos; suas folhas são ovais, pilosas e sulcadas; muito fácil de ser encontrada em rios e represas, principalmente quando essas águas são ricas em matéria orgânica, e filtradas por suas raízes.

Ainda conforme Schneider (2000), após a secagem a planta *Salvinia* sp mantém inativa, mesmo biologicamente, a maioria de suas propriedades químicas, o que favorece o processo de adsorção; esta planta também é rica em grupos carboxila e radical, que detêm a capacidade de reagir e fixar metais pesados.

Dentre os fatores que podem afetar a adsorção, se destacam:

- a) pH da solução aquosa – interfere diretamente na adsorção, pois atua de forma interativa com a massa do bioissorvente e os íons contaminantes (adsorvatos) do meio aquoso. Para o bioissorvente essa interferência pode advir da ativação ou não dos sítios que provoca modificação na interação e, quanto aos adsorvatos, a elevação do pH pode favorecer a formação de hidróxidos insolúveis a metais que não reagem com o bioissorvente;
- b) Massa do bioissorvente – tem sua influência garantida tanto no aspecto qualitativo (tamanho das partículas) quanto no quantitativo (quantidade de massa) provocando variação de sítios ativos no meio;
- c) Tempo de contato – expressa a interação entre o bioissorvente e o adsorvato, que é otimizada quando se utiliza o sistema de agitação (em batelada) ou fluxo contínuo (em coluna);
- d) Concentração inicial dos íons contaminantes – estabelece as condições de interações entre os íons dissolvidos no meio aquoso e o bioissorvente. Esta afinidade é intensificada na superfície do bioissorvente que gera uma força motriz de difusão capaz de conduzir os íons até os sítios de adsorção.

Por fim, o adsorvente obtido a partir da planta *Salvinia* sp, quando secada, triturada e transformada em material bioissorvente, entoa positivamente no tratamento de efluentes líquidos que, comparado a outros materiais, se destacam com custo de produção bem a baixo dos materiais convencionais.

2.4.1.2 Casca de Marisco (Mexilhão)

Existe uma variedade considerável de mariscos classificados e catalogados no meio científico, dentre os quais se destacam os mexilhões, que são espécies de moluscos bivalves da família Mytilidae (SILVEIRA, 2007; apud HAMESTER, 2010).

No entanto, fazendo um recorte para a exploração da pesca artesanal de moluscos no litoral paraibano, se ressalta a presença do mexilhão *Anomalocardia brasiliana* (NISHIDA, et al 2004).

Segundo Huber (2010), essa espécie reconhecida como *Anomalocardia brasiliana* após revisão, foi sinonimizada com *Anomalocardia flexuosa* e, de acordo com o código internacional de nomenclatura, significa que a espécie válida é *A. flexuosa*, reconhecida pelo botânico sueco, zoólogo e médico Carolus Linnaeus, em 1767.

A explicação se dá por meio do princípio de prioridade taxonômica, através do qual se reconhece como nome válido para uma espécie após confrontá-lo com uma série ao nome mais antigo validamente publicado, prevalecendo, no caso de sinônimos taxonômicos. Assim se determina que os espécimes confrontados tomem o nome da espécie mais antiga, em reconhecimento ao primeiro autor que descreveu a espécie. Na Tabela 4, estão descritos sua taxonomia.

Tabela 4 – Descrição taxonômica da espécie de marisco relatada na pesquisa.

Taxonomia	Descrição
Filo	Mollusca
Classe	Bivalvia
Subclasse	Heterodonta
Infraclasse	Euheterodonta
Ordem:	Veneroida
Superfamília	Veneroidea
Família	Veneridae
Gênero	Anomalocardia
Espécie válida	<i>Anomalocardia flexuosa</i> (Linnaeus, 1767)
Sinonímia	<i>Anomalocardia brasiliana</i> (Gmelin, 1791)

FONTE: Adaptado de NISHIDA, (2000).

À luz de Dias et al (2007), são bastante precárias as condições das marisqueiras (grupo de mulheres) que lidam com o processamento deste molusco

nos estuários da costa do Rio Grande do Norte e Paraíba. Normalmente, o marisco é “descascado” e comercializado, ficando nas margens de rios e mangues a parte não comercial, isto é, são as cascas (conchas). Portanto, é plausível afirmar que, atualmente esses resíduos sólidos não têm valor comercial e acabam jogados no próprio meio aquático, depositados em terrenos baldios ou servindo de aterros; essas práticas ocasionam impacto ao meio ambiente local.

Na Figura 2 é possível evidenciar o processo de extração da espécie de mexilhão *Anomalocardia brasiliana* na costa litorânea do Rio Grande do Norte e Paraíba, cujas marisqueiras se deparam com as mesmas precariedades quanto às condições de trabalho, processamento e comercialização.

Figura 2 – Exploração da espécie de mexilhão - *Anomalocardia brasiliana*.



FONTE: Adaptado de DIAS et al, (2007).

Em busca de alternativas para minimizar esses impactos propõe-se, neste trabalho, a utilização da casca do marisco (*Anomalocardia brasiliana*) como material adsorvente de contaminantes presentes em efluentes de ETAs. Porém, para que essas alternativas sejam colocadas em prática é necessário o desenvolvimento de tecnologia capaz de promover retenção de tributos contidos nesses efluentes e, nesta percepção, o estudo canaliza ações em prol da sustentabilidade local beneficiando o meio ambiente.

Na literatura já se estuda o fator potencial das conchas de marisco como material reciclável, aproveitável como fonte de matéria-prima na construção civil e também como bioadsorventes de metais pesados. No entanto, pouco se conhece quanto à utilização da casca do mexilhão *Anomalocardia brasiliana* como material adsorvente de agentes contaminantes em meio aquoso.

Visto que os resíduos das cascas desse marisco podem apresentar potencialidade no processo de adsorção, ele foi escolhido neste trabalho, como

substrato adsorvente no tratamento das águas residuárias da ETA de Gravatá. Em função disto se faz necessário investigar e avaliar suas propriedades físicas e químicas no âmbito da adsorção de contaminantes presentes nas referidas águas. Sendo assim, encontrar meios alternativos com vista à resolução de problemas referenciados às cascas do marisco em estudo, significa agregar valor na sua utilização.

2.4.1.3 Carvão Ativado do Endocarpo de Coco-da-Baía

A designação carvão ativado corresponde ao grupo de carbono que se caracteriza por possuir estrutura porosa bem desenvolvida e uma superfície interna elevada. Para isto, faz-se um tratamento de precursores carbonizados com gases oxidantes ou por carbonização de materiais carbonosos, impregnados com agentes químicos desidratantes em condições adequadas para o desenvolvimento da porosidade (CASTILLA, 2004).

O carvão ativado é constituído, predominantemente, de seções imperfeitas de lamelas de grafite de tamanho reduzido, dobradas, com vários defeitos estruturais. As lamelas se ligam umas às outras, formando uma rede tridimensional e o espaço entre elas dá origem à porosidade do carvão.

A estrutura e a composição do carvão ativado impõem características de materiais adsorventes, haja vista que apresentam grande superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde ocorre a maior parte do processo de adsorção. Pelo carvão ativado, rendimento da adsorção está diretamente relacionado com suas propriedades físicas (da superfície) e químicas (CASTILLA, 2004; apud MEDEIROS, 2008).

Essas propriedades valorizam e ampliam o uso do carvão ativado em diversas aplicações, dentre elas: tratamento de água potável, industrial e efluentes líquidos, eliminação de cor, turbidez, sabor, pesticidas, metais pesados, descloração de águas, entre outros (MEDEIROS, 2008).

Segundo Reinoso (1997), o carvão ativado pode ser obtido na forma pulverizada ou granulada, sendo o tamanho da partícula pulverizada de no máximo 0,18 mm e a granular entre 0,25 a 5,0 mm, podendo ainda, neste processo de produção envolver, basicamente, carbonização e ativação. São muitas as variáveis que respondem pelas características do produto final, destacando-se: a natureza da

matéria-prima, a temperatura de carbonização, a razão de aquecimento, o fluxo do gás oxidante (no caso da ativação física), o tempo de residência na ativação, a razão entre as massas da matéria-prima e do reagente ativante, o tempo e a temperatura de impregnação.

As matérias-primas para a produção de carvões ativados são materiais com alto teor de carbono, sendo as mais usuais: madeira, endocarpo de coco-da-baía e de babaçu bagaço, carvão mineral, caroço de frutas, resíduos de petróleo, casca de dendê, ossos de animais e outros de uso ameno. Segundo Di Bernardo (2006), 1/3 da produção mundial de carvão ativado é de origem vegetal; no Brasil se emprega predominantemente, madeira, carvão betuminoso e endocarpo de coco com representatividade mais acentuada no endocarpo de coco-da-baía.

A produção do carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía se deriva do coqueiro (*Cocos Nucífera*) que é uma palmeira cujo fruto, o coco, é formado por uma camada lisa chamada epiderme ou epicarpo, os quais envolvem o mesocarpo fibroso, ficando no interior uma camada muito dura, denominada endocarpo que circunda a parte comestível do fruto.

Em referência à cadeia produtiva do coco, observa-se uma quantidade razoável de resíduos gerados a partir do consumo populacional e/ou dos processos produtivos. São considerados rejeitos agrícola/industrial: o mesocarpo do coco (parte fibrosa) atualmente muito usado na agricultura como substrato no cultivo hidropônico e também no sistema de compostagem; o endocarpo - quando não é utilizado como combustível para fornalhas é descartado no meio ambiente, o que polui e contribui na proliferação de vários micro-organismos.

Todavia, a biomassa de coco-da-baía visando a uma possível valorização econômica, pode contribuir para o desenvolvimento local planejado, além de corroborar para uma modernização potencial da agroindústria. Portanto, o alto teor de lignina (35 a 45%) e de celulose (23 a 43%) concede, a este material, um forte potencial de uso como matéria-prima para a produção de carvão ativado (MEDEIROS, 2008).

2.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico de grande importância, devido às suas múltiplas aplicações e decorre quando um componente, que seja, em fase líquida ou gasosa (adsorvato) é transferido para a superfície de uma fase sólida (adsorvente).

Quando as moléculas atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície sólida, cria um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula do adsorvato permanece ligada à superfície do adsorvente depende da energia com que a molécula é segura e é determinada pela relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (MASEL, 1996).

Portanto, podem ocorrer dois tipos de adsorção: a física e a química; o que as define são as forças de ligação entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente. Na adsorção física (ou fisiossorção), as moléculas se ligam ao adsorvente utilizando forças relativamente fracas e sua natureza química permanece sem alteração. Essas forças são idênticas às forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Na adsorção química (ou quimiossorção), há uma interação química através de ligações das valências livres das moléculas do adsorvente e do adsorvato. A ligação química formada é, em geral, muito forte, o que torna o processo praticamente irreversível (Idem, Ibidem).

Os substratos adsorventes são materiais, naturais ou sintéticos, cujo acesso às superfícies internas dos seus poros passa a depender de uma seleção natural que ocorrerá entre o adsorvente e o adsorvato. Do ponto de vista econômico, um adsorvente deve possuir determinadas características, em destaque: área de superfície elevada, seletividade, eficiência, resistência mecânica, menor perda de carga possível, inércia química e baixo custo (EREN, 2008).

No âmbito comparativo a adsorção se distingue da absorção em que; a absorção implica no acúmulo da substância absorvida em todo o volume do adsorvente enquanto na adsorção o fenômeno ocorre na superfície do adsorvente.

2.5.1 Modelos de Adsorção

2.5.1.1 Modelos Cinéticos de Adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção relacionam os fatores determinantes no processo de adsorção. Nesses estudos são envolvidos os vetores decisivos para identificar a eficiência do processo de adsorção do poluente pelo tempo de contato com o adsorvente.

Os modelos cinéticos são importantes na determinação do tempo necessário para se obter o equilíbrio do processo de adsorção e na apreciação das velocidades de adsorção (VADIVELAN e KUMAR, 2005).

As velocidades de adsorção são encontradas a partir da variação da concentração do adsorvato com o adsorvente em função do tempo de contato (VARSHINEY; KHAN; GUPTA e MAHESHWARI, 1996). A determinação da velocidade de adsorção é significativa para o entendimento do processo de remoção de poluentes em meio aquoso.

Existem, na literatura, modelos cinéticos de adsorção que foram desenvolvidos baseados em condições teóricas e experimentais específicas, porém sua aplicabilidade tem suas limitações diante dos dados experimentais, que podem obedecer ou não ao modelo utilizado (BRUNO, 2008).

O modelo cinético de pseudo segunda-ordem desenvolvido por Ho e colaboradores (Ho et al, 1996), diz que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. A Equação 1 representa o modelo linear de pseudo-segunda-ordem.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1)$$

onde:

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

q = quantidade do adsorvato adsorvida (mg g^{-1});

q_e = quantidade do adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

t = tempo (min.)

A partir da equação da reta do gráfico de t/q versus t , o valor da constante de velocidade K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min.}^{-1}$) pode ser calculado. Este modelo prevê o comportamento de todo o período da adsorção e atende ao mecanismo de adsorção responsável pela etapa controladora da velocidade (HO e MCKAY, 1998).

A constante cinética de pseudo-segunda-ordem (K_2) é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial (h), a qual está relacionada à quantidade adsorvida do adsorvato com a quantidade do adsorvente em função do tempo de contato (mg/g min.); quando o tempo tende a zero ($t \rightarrow 0$), a expressão matemática é representada pela equação seguinte:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (2)$$

O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando não se detecta mais variação na concentração da espécie adsorvida durante o período de contato entre adsorvente e o adsorvato.

A determinação quantitativa da espécie adsorvida por grama de adsorvente, pode ser por via balanço de massa do sistema de sorção no qual a quantidade de soluto adsorvida pelo adsorvente é igual à quantidade removida da solução (POPURI, et al., 2009), calculada pela Equação (3).

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m_{ads}} V \quad (3)$$

sendo:

q_e = quantidade de material adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

C_i = concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

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

V = volume da solução usada na batelada (L);

m_{ads} = massa do material adsorvente (g).

2.5.1.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram desenvolvidas para avaliar a capacidade adsorvativa dos adsorventes e fornecem informações valiosas sobre o mecanismo de

adsorção. São as ferramentas utilizadas para identificar entre vários tipos de adsorventes, o mais apropriado para uma aplicação específica.

Existem diferentes modelos de isotermas de adsorção, que variam de equações simples a outras mais complexas, como as de Radke e Prausnitz, Reddlich Peterson, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Raduchkevich. Todavia, as isotermas derivadas teórica ou empiricamente, podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução.

Os modelos estabelecidos por Langmuir e Freundlich permitem uma avaliação a partir das isotermas de adsorção, valido apenas para sistema batelada. Elas expressam a relação entre a quantidade do adsorvato que é sorvido por unidade de massa do biossorvente e a concentração no equilíbrio do atributo/contaminante presente na solução a determinada temperatura constante. O cálculo da quantidade do contaminante capturado se baseia em um balanço de massa do sistema de sorção (PEHLIVAN, et al, 2007).

O modelo isotérmico de adsorção, estabelecido por Thomas, tem sua ampla utilização para sistema em coluna de fluxo contínuo, permitindo calcular tanto a concentração máxima do adsorvato como a quantidade máxima adsorvida (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Na Tabela 5 são apresentadas as equações mais utilizadas, Langmuir e Freundlich indicadas para sistema em batelada e a de Thomas, para o sistema em coluna de fluxo contínuo.

Tabela 5 – Modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Thomas.

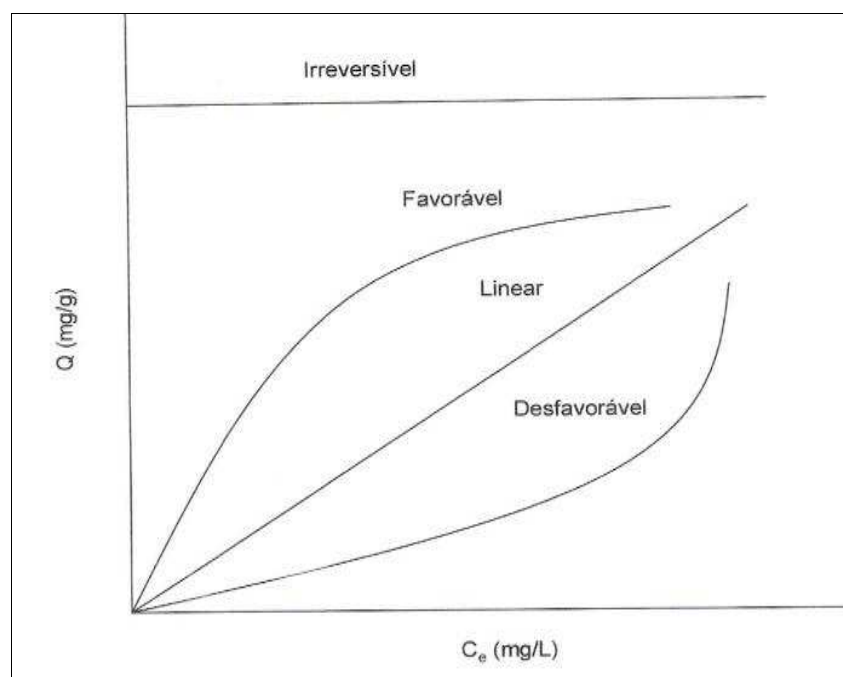
Isoterma	Equação	Aplicação
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	Aplicável para adsorção em batelada e, de fácil interpretação.
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	Aplicável para adsorção em batelada e, de superfícies heterogêneas.
Thomas	$\frac{C_e}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{Th} \cdot q_{max} \cdot \rho_p \cdot A \cdot L}{Q} - K_{Th} \cdot C_i \cdot t}}$	Aplicável para adsorção em coluna e, de fluxo definido (fixo).

FONTE: Próprio Autor.

Quanto à expressão gráfica da isoterma, geralmente é uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido.

A partir do gráfico é possível analisar a isoterma de adsorção que pode ser obtida entre a concentração de equilíbrio na solução (C_e) e a quantidade de adsorvato adsorvido (q_e); entretanto, as isotermas podem apresentar-se de várias formas (Gráfico 1), fornecendo informações importantes sobre o mecanismo da adsorção.

Gráfico 1 – Formas comuns de uma isoterma de adsorção.



FONTE: Adaptado de RAULINO, (2011).

As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes, em determinada temperatura.

A forma das isotermas de adsorção vai depender da natureza do adsorvato, sendo possível visualizar, no Gráfico 1, o comportamento típico de algumas, assim definidas: isoterma linear - a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato após o equilíbrio na fase fluida; isoterma favorável - a quantidade adsorvida é alta para uma baixa concentração do adsorvato após o equilíbrio na fase fluida; isoterma desfavorável - a quantidade adsorvida é baixa para uma alta concentração do adsorvato após o equilíbrio na fase fluida e isoterma irreversível - a

quantidade adsorvida independe da concentração do adsorvato após o equilíbrio na fase fluida.

2.5.1.2.1 Isoterma de Adsorção de Langmuir

A Isoterma de Langmuir tem sido amplamente utilizada para quantificar o desempenho de diferentes adsorventes com o sistema em batelada sendo, provavelmente, o mais conhecido e aplicado.

Em 1916 Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície em função da pressão do fluido (FAUST ALY 1987). O modelo de Langmuir pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às aquelas que envolvem combinação química. Para tanto considera-se implicitamente algumas premissas básicas, tais como: o sistema é ideal; as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea; cada sítio pode acomodar uma e somente uma entidade adsorvida, por fim, a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Ao considerar a reação genérica:



Tem-se:

C = a concentração de equilíbrio do adsorvato.

X = o número de sítios livres de adsorção no sólido.

Para o modelo de Langmuir a constante de equilíbrio do adsorvato (k_L) na reação pode ser descrita como:

$$K_L = \frac{[XC]}{[X][C]} \quad (5)$$

E o balanço de massa para X como:

$$q_{max} = X + XC \quad (6)$$

Admitindo que a atividade dos sítios ativos seja proporcional à sua concentração e que o número total de sítios de adsorção é constante, as equações anteriores podem ser combinadas para obter a equação de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

donde:

q_e = quantidade de adsorvato removido pelo adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} = parâmetro de Langmuir relativo à capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L = constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (L mg^{-1} ou L mmol^{-1});

C_e = concentração do íon na solução quando está em equilíbrio (mg L^{-1}).

Os valores de K_L e q_{max} podem ser determinados graficamente reorganizando a Equação (7) na forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (8)$$

Os parâmetros K_L e q_{max} refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho do processo de adsorção. Notadamente, o q_{max} está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

A representação gráfica de C_e/q_e versus C_e corresponde a uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/q_{max}$ e a interseção com o eixo C_e/q_e será igual a $1/(q_{max} K_L)$.

Portanto, por intermédio do coeficiente angular da reta é possível calcular a capacidade de adsorção máxima (q_{max}), sendo necessário considerar a cobertura da monocamada em que, a partir deste valor, se encontra o coeficiente linear; finalmente, calcula-se o valor da constante de adsorção no equilíbrio (K_L).

2.5.1.2.2 Isoterma de Adsorção de Freundlich

Em 1907 Freundlich apresentou sua equação para o cálculo de isotermas de adsorção (PERRICH, 1981). Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não

ideais, em superfícies heterogêneas e em sorção de multicamada; a expressão matemática da isoterma de Freundlich é representada pela equação que se segue:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

donde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1});

C_e = concentração do adsorvato, no equilíbrio (mg L^{-1});

K_F = constante de adsorção de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$];

n = expoente de Freundlich (adimensional).

A Equação (9) é frequentemente utilizada na forma linear, aplicando-se logaritmos (\ln) a ambos os lados da equação, chegando à seguinte expressão:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

Entretanto, a representação gráfica de $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$ é uma função linear cuja inclinação é igual a $1/n$ e a interseção com o eixo $\ln(q_e)$ é igual a $\ln(K_F)$.

O coeficiente angular da reta permite calcular n e por meio do coeficiente linear se calcula o valor de K_F . Esses parâmetros estão relacionados, respectivamente, com a heterogeneidade do sólido e a capacidade de adsorção. A magnitude do expoente n indica a favorabilidade do processo de adsorção. Valores de n entre 1 e 10 indicam adsorção favorável (NAMASIVAYAM e colaboradores (2001), citados por BRANDÃO (2006)).

2.5.1.2.3 Isoterma de Adsorção de Thomas

Em 1948 o cientista G. H Thomas descreveu o modelo de isoterma de adsorção para sistema em coluna de fluxo contínuo; na literatura este modelo é bastante considerado por se tratar de um método referenciado e tem ampla aplicação neste tipo de adsorção (THOMAS, 1948).

Segundo Apratikul e Pavasant (2008), o modelo de Thomas estabelece condições que podem prever a relação entre o fluxo de alimentação da coluna (vazão), a capacidade de adsorção (quantidade adsorvida do adsorvato) e a massa

do adsorvente, correlação que pode ser observada na Equação 11, que representa o modelo descrito por Thomas.

$$\frac{C_e}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{Th} \cdot q_{max} \cdot \rho_p \cdot A \cdot L}{Q} - K_{Th} \cdot C_i \cdot t}} \quad (11)$$

sendo,

C_i = a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

C_e = a concentração do adsorvato após adsorção (mg L^{-1});

k_{Th} = corresponde à constante de Thomas (L (mg min)^{-1})

q_{max} = a quantidade máxima de adsorção

ρ_p = a densidade do empacotamento, material adsorvente (mg cm^{-3});

A = a área do material adsorvente na coluna (cm^2);

L = a altura do material adsorvente na coluna (cm)

Q = a vazão do fluxo na coluna (L min^{-1});

t = o tempo de adsorção na coluna (min).

Para expressar a equação linear de Thomas sobre o sistema em coluna, a descrição da fórmula passa a ser da seguinte forma:

$$\ln \left(\frac{C_i}{C_e} - 1 \right) = \frac{K_{Th} \cdot q_{max} \cdot m}{V} - K_{Th} \cdot C_i \cdot t \quad (12)$$

Notadamente, os valores de k_{Th} e q_{max} podem ser determinados a partir do gráfico de $\ln (C_i/C_e - 1)$ pelo tempo t (min.), utilizando-se análise de regressão linear (Equação 12); portanto, o modelo referenciado permite estabelecer uma correlação entre o tempo de serviço da coluna com a massa do adsorvente e a quantidade adsorvida. O modelo de isoterma de Thomas pode revelar, por exemplo, que o tempo de serviço da coluna diminui com a diminuição do poder de adsorção da massa do adsorvente, significando que o desempenho da coluna ao longo do tempo está limitado ao ponto de saturação do adsorvente; enfim, o referido método permite calcular tanto a concentração máxima do adsorvato como a quantidade máxima adsorvida.

3. METODOLOGIA

Neste capítulo constam as informações necessárias para realização da pesquisa; assim, estão dispostos os aspectos gerais, a identificação da área de estudo, os procedimentos experimentais utilizados e a identificação de equipamentos usados nos ensaios.

3.1 ASPECTOS GERAIS

Este trabalho foi iniciado com um estudo bibliográfico sobre a temática geral “tecnologias para o tratamento de efluentes de ETAs, suas aplicações na agricultura irrigada”; posteriormente, foram levantados dados primários e secundários relacionados às estações inclusas na pesquisa, informações essas, fornecidas pela Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba – AESA e pela Companhia de Água e Esgotos da Paraíba – CAGEPA.

A metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa foi pautada no estudo qualitativo, quantitativo, investigativo, correlativo e significativo (LAKATOS e MARCONI, 2009). À vista disto foram feitos, o reconhecimento e a caracterização da área em estudo a partir de visitas “*in loco*” e em seguida estabelecido o plano de trabalho em função dos objetivos propostos na pesquisa. Foram levantados dados sobre o volume e destinação das águas residuárias geradas nas principais ETAs do Estado da Paraíba. Isto foi possível doravante aplicação do roteiro de entrevista direcionado aos servidores da CAGEPA (Apêndice). De posse das informações efetuou-se a caracterização desses efluentes sobre os aspectos qualitativos e quantitativos considerando-se os atributos físicos, químicos e bacteriológicos.

A caracterização dessas águas foi importante para o delineamento da pesquisa, haja vista que oportunizou selecionar a ETA para implantar os estudos das tecnologias de tratamento, considerando-se o potencial de uso das referidas águas.

O trabalho contou com a participação de voluntários, os quais são os próprios agricultores, identificados na pesquisa como atores sociais locais, estes colaboraram e deram contribuições relevantes para execução da pesquisa.

➤ Equipamentos

- Estufa elétrica QUIMIS;
- Balança Analítica Digital SHIMADZU;
- pH-metro Thermo, modelo Orion 420 A⁺, acoplado a eletrodo combinado de membrana de vidro do mesmo fabricante;
- Condutivímetro de Bancada, marca ADWA, e modelo AD3000 EC/TDS & Temperature Meter;
- Espectrômetro de Emissão Ótica em Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-OES, da marca Thermo Scientific e modelo ICAP 6300;
- Espectrofotômetro da marca BEL PHOTONICS e modelo SP 2000 UV;
- Agitador magnético com aquecimento Barnstead/Thermolyne – Cimarec;
- Banho-maria com agitação Dubnoff, Nova Ética, modelo 304/TPA;
- Forno elétrico rotativo – CHINO;
- Caldeira para geração de vapor – CHINO;

3.2 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende desde o interior do estado da Paraíba até o litoral e em particular as Estações de Tratamento de Águas – ETAs, instaladas nos açudes: Engenheiro Ávidos (Cajazeiras), São Gonçalo (Sousa), Jatobá/Farinha/Capoeira (Patos), Epitácio Pessoa (Campina Grande) e o reservatório Gramame/Mamuaba (João Pessoa). Os referidos mananciais foram contemplados na pesquisa, por constituírem as principais fontes provedoras de água de abastecimento para o conglomerado urbano, formador das principais cidades do Estado. Também, pelo fato de se fazerem presentes em regiões de terras secas associadas ao uso da agricultura irrigada (a exemplo do o semiárido paraibano) e, no litoral, devido ao avanço industrial à montante e jusante do principal manancial que abastece a população da Grande João Pessoa.

O semiárido paraibano abrange uma área de aproximadamente 45.000 km², correspondendo a mais ou menos 85% da extensão global das terras do Estado (PEASA, 2008) e sua extensão revela a grande importância que esta região

representa para a Paraíba, concentrando os maiores reservatórios de águas superficiais utilizados para o abastecimento público.

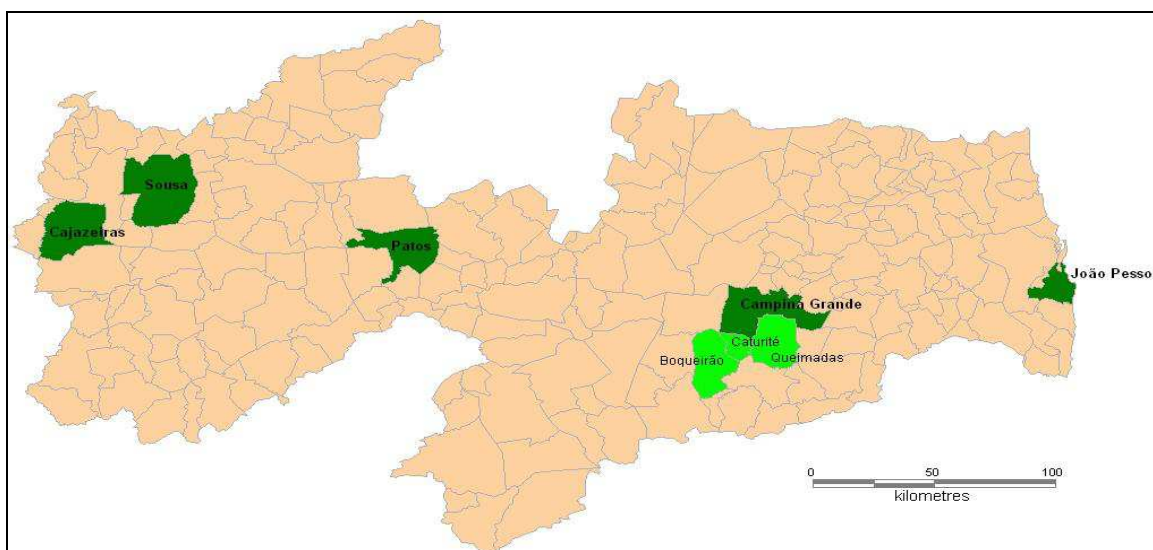
No litoral paraibano a água do sistema Gramame/Mamuaba abastece um percentual razoável da população (70% aproximadamente), contemplando a Grande João Pessoa (à capital e os municípios de Conde, Bayeux, Santa Rita e Cabedelo). Em função do volume de água captado para tratamento da população abastecida e do porte da estação, este sistema foi incluído à pesquisa (SEMARH/SEPLAN / SCIENTEC – UFPB – CT, 2000).

A partir do reconhecimento da área em estudo, feito por intermédio de visitas “*in loco*”, foi iniciada a primeira etapa da pesquisa, na qual, foi possível realizar uma caracterização quanto aos atributos físico-químicos e bacteriológicos de águas residuárias das principais ETAs do Estado da Paraíba, a saber:

- P₁ - ETA de Engenheiro Ávidos (Cajazeiras);
- P₂ - ETA de São Gonçalo (Sousa);
- P₃ - ETA de Jatobá (Patos);
- P₄ - ETA de Gravatá (Campina Grande);
- P₅ - ETA de Gramame (João Pessoa).

A Figura 3 mostra o mapa do Estado da Paraíba com os respectivos municípios encontrando-se, em destaque, as localidades nas quais estão distribuídas as ETAs em estudo.

Figura 3 – Mapa do Estado da Paraíba e distribuição das ETAs em estudo.



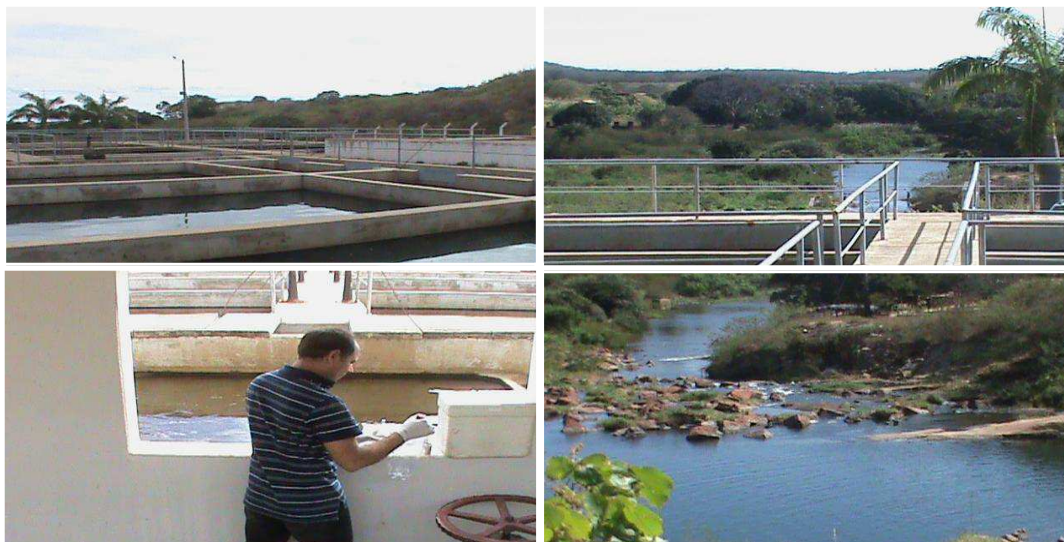
FONTE: Adaptado do IBGE (2011).

3.2.1 Características das ETAs em Estudo

3.2.1.1 ETA de Engenheiro Ávidos - Cajazeiras

O açude Engenheiro Ávidos fica localizado na bacia hidrográfica do Alto Piranhas, precisamente no distrito de Engenheiro Ávidos, pertencente ao município de Cajazeiras; a sua capacidade máxima é de 255 milhões de metros cúbicos, cujas águas respondem pelo abastecimento público do referido município a partir da ETA que recebe seu próprio nome (Figura 4).

Figura 4 - ETA de Engenheiro Ávidos.



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Com base nas informações repassadas pela Companhia (CAGEPA), a ETA de Engenheiro Ávidos disponibiliza, em média, um volume de 800 m³/h (oitocentos metros cúbicos por hora) de água tratada, para a população; o volume de água residuária gerada no processo corresponde aproximadamente a 11 m³/h; este resíduo líquido é devolvido ao riacho misturando-se com a água do sangradouro do açude, conforme ilustrado na Figura 4.

3.2.1.2 ETA de São Gonçalo – Sousa

O açude São Gonçalo, também localizado na bacia do Alto Piranhas, conta com um volume de armazenamento de 44,6 milhões de metros cúbicos; é responsável pelo suprimento das demandas hídricas do Perímetro Irrigado de São Gonçalo – PISG e por intermédio de sua ETA (Figura 5) abastece as cidades de Sousa, Marizópolis e o distrito de São Gonçalo.

Figura 5 - ETA de São Gonçalo.



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

A ETA de São Gonçalo dispõe de uma vazão média de 960 m³/h de água tratada para abastecimento público da população; o volume de água residuária gerada no processo (aproximadamente 12,5 m³/h) é diretamente descartado em uma área verde que fica ao lado da estação, conforme ilustrado na Figura 5; segundo informações da própria companhia responsável pelo tratamento, esta água residuária sai da estação de forma canalizada, porém sem nenhum tratamento e seu destino final é o descarte imediato e/ou o uso direto na agricultura.

3.2.1.3 ETA de Jatobá - Patos

A ETA de Jatobá capta, atualmente, água das barragens de acumulação de Jatobá/Farinha/Capoeira, todas situadas na bacia do rio Espinharas e com um volume de 42 milhões de metros cúbicos de capacidade; suas águas, além de abastecer a cidade de Patos, são usadas na prática de irrigação e manejo de animais. A vazão média desta ETA é na ordem de 1.080 m³/h de água tratada e o processo de tratamento na ETA pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6 - ETA de Jatobá.



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

A água da lavagem dos filtros e limpeza de tanques (decantação e aeração) corresponde ao volume total das águas residuárias de uma ETA; na estação de Jatobá este volume chega a 14 m³/h; até então, esta água não é tratada nem reaproveitada com segurança no meio ambiente, mas apenas descartada nas várzeas próximas à estação, o que leva sua população a fazer uso desta água sem qualquer conhecimento quanto aos riscos ambientais.

3.2.1.4 ETA de Gravatá – Campina Grande

Localizado na bacia do rio Paraíba do Norte, no Alto Paraíba, o açude Epitácio Pessoa é o segundo do Estado em dimensão, pois seu volume de acumulação original é de 550 milhões de metros cúbicos; nele se encontra instalada a ETA de Gravatá, localizada na margem direita da rodovia PB-148 entre os municípios de Queimadas e Boqueirão.

A ETA de Gravatá é responsável pelo abastecimento público de água da cidade de Campina Grande e municípios adjacentes; conta com uma vazão média de água tratada na razão de 5.400 m³/h e a Figura 7, a seguir, ilustra o processo de tratamento na estação.

Figura 7 - ETA de Gravatá.



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

A água residuária da ETA de Gravatá advém da lavagem dos filtros e demais tanques que compõem o sistema, quando lavados; o volume total desta água chega a aproximadamente 60 m³/h, convertendo-o numa escala diária que corresponde a 1.440 m³/dia. Com base nas informações da CAGEPA e visitas no local, detectou-se que esta água também não é tratada nem aproveitada com

segurança para o meio ambiente, mas apenas descartada numa área ao lado da estação; os agricultores da comunidade local estão fazendo uso desta água no plantio de hortaliças, sem conhecimento algum dos possíveis riscos ambientais à saúde da população consumidora dos produtos.

3.2.1.5 ETA de Gramame – João Pessoa

De acordo com o Plano Diretor de Recursos Hídricos (PDRH) da bacia do rio Gramame o açude principal é o sistema Gramame-Mamuaba, interligado por um canal, sendo uma barragem sobre o rio Gramame e a outra no rio Mamuaba, com capacidade de armazenamento de aproximadamente 60 milhões de metros cúbicos de água. Fica alocada, neste sistema, a ETA de Gramame, que responde pela maior parte do abastecimento público de água da Grande João Pessoa; a Figura 8, a seguir, mostra o porte desta ETA com vazão média de água tratada da ordem de 6.400 m³/h.

Figura 8 - ETA de Gramame.



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

A água residuária da ETA de Gramame é bombeada para uma lagoa que fica ao lado da estação onde recebe o tratamento adequado; segundo informações da CAGEPA, o volume total desta água corresponde aproximadamente a 70 m³/h, equivalente à cota diária de 1.680 m³/dia; este efluente é, depois de tratado devolvido ao rio Gramame.

Ressalta-se que os dados referentes à descrição dos reservatórios (captação de água) e as ETAs referenciadas foram fornecidos, respectivamente, pela AESA e pela CAGEPA.

3.2.2 Coletas e Análises das Águas Residuárias em Estudo para Caracterização

Visando ao desenvolvimento do plano de estudo, foram definidos os pontos de amostragem para a coleta de águas residuárias; notadamente, esses pontos foram escolhidos em função dos objetivos propostos, informações obtidas quando do levantamento de dados (aplicação de questionários – Apêndices I) e visitas “*in loco*” em cada estação. As coletas das águas residuárias nas ETAs que compõem o estudo foram efetuadas na lavagem dos filtros e identificadas como P₁, P₂, P₃, P₄ e P₅.

A caracterização dessas águas em estudo deu-se mediante a tomada de coletas como amostras, para uma investigação quanto aos atributos físico-químicos (Temperatura, Cor, Turbidez, pH, Acidez Total, Dureza Total, Condutividade, Salinidade, Alumínio, Nitrito, Nitrato, Amônia, Fosfato, Sulfato, Cloretos, Chumbo, Cobre, Zinco, Níquel, Cádmio, Boro, Oxigênio Dissolvido, Sólidos Totais Dissolvidos - SDT, DBO e DQO) e bacteriológicos (Coliformes totais e Termotolerantes), totalizando 27 parâmetros.

Os procedimentos de coleta, preservação, preparação e análise das amostras, tanto para os parâmetros físico-químicos quanto para os bacteriológicos, seguiram os descritos no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, 21^a ed. (APHA, 2005).

As análises foram realizadas no Laboratório de Água do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPB, *campus* João Pessoa-PB (com

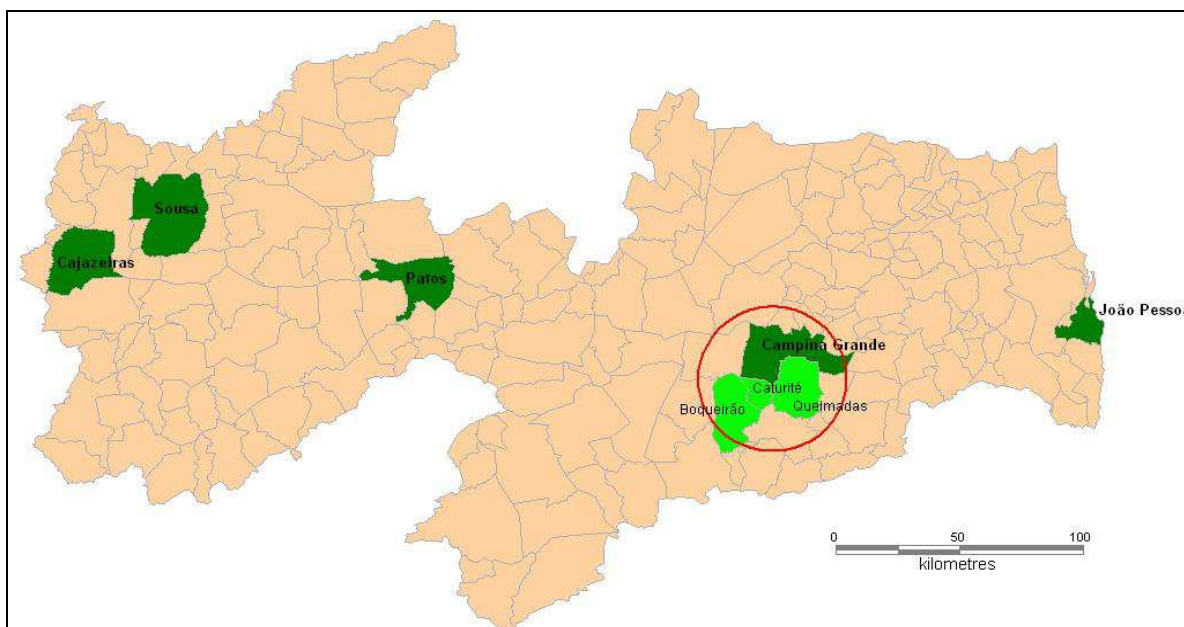
apoio do Programa Monitoramento de Águas – PMA) e no Laboratório de Tecnologia Ambiental do Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco – ITEP.

A partir dos resultados encontrados para os parâmetros investigados, buscou-se um comparativo com os Limites Máximos Permitidos para Lançamento de Efluentes (LMPLE), estabelecidos pelas Resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 430/2011; diante desta avaliação prévia, projetou-se a escolha da ETA para implantação do experimento (etapa seguinte da pesquisa).

3.2.3 Seleção da ETA para Implantação do Experimento

Com o levantamento prévio das estações investigadas, considerando suas particularidades e a caracterização de seus resíduos líquidos, a ETA de Gravatá, alocada na área circulada da Figura 9, foi a escolhida para implantação do plano de trabalho experimental.

Figura 9 - Área circulada ilustrando a localização da ETA de Gravatá.



FONTE: Adaptado do IBGE (2011).

Associada a essas condições a ETA de Gravatá se destacou na junção dos seguintes fatores: no grande volume de água residuária gerado no processo – em média 1.200 m³/dia, considerada a 2ª maior ETA do Estado da Paraíba e por alocar,

no seu entorno, uma comunidade que desenvolve atividades agrícolas e, o grupo de agricultores despertou interesse em participar do projeto de pesquisa.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A partir do diagnóstico da qualidade da água em estudo foi proposto no período de um ano, desenvolver tecnologias alternativas de tratamento para os efluentes da supracitada ETA considerando-se o uso do processo de adsorção sobre o sistema em batelada e em coluna de fluxo contínuo (constante); em função do proposto a parte experimental foi implantada com o objetivo de se desenvolver um filtro alternativo, montado a partir de materiais adsorventes.

A priori, foi desenvolvido um filtro em coluna de vidro transparente com a seguinte dimensão: 30 cm de altura na extremidade e 9 cm de diâmetro, fechado em baixo (com entrada do líquido na lateral, em baixo) e aberto em cima (com saída do líquido tratado pela lateral superior). No experimento foram utilizados como substratos, materiais orgânicos, testados para verificar a capacidade de adsorção, operando individualmente e em camadas alternadas, no tocante aos tributos dissolvidos nas águas residuárias da ETA de Gravatá, já caracterizados (entre eles o alumínio - Al^{+3} e o nitrato - NO_3^-); os materiais testados estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Substratos testados como adsorventes de alumínio (Al^{+3}) e nitrato (NO_3^-).

Substratos	Descrição dos Materiais Adsorventes
S ₁	Biomassa seca de plantas aquáticas (<i>Salvinia - sp</i>)
S ₂	Casca de arroz <i>in natura</i>
S ₃	Casca de arroz triturada
S ₄	Casca de coco seca e triturada
S ₅	Casca de marisco macerado (Mexilhão - <i>Anomalocardia brasiliiana</i>)
S ₆	Carvão ativado do bagaço da cana-de-açúcar
S ₇	Carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

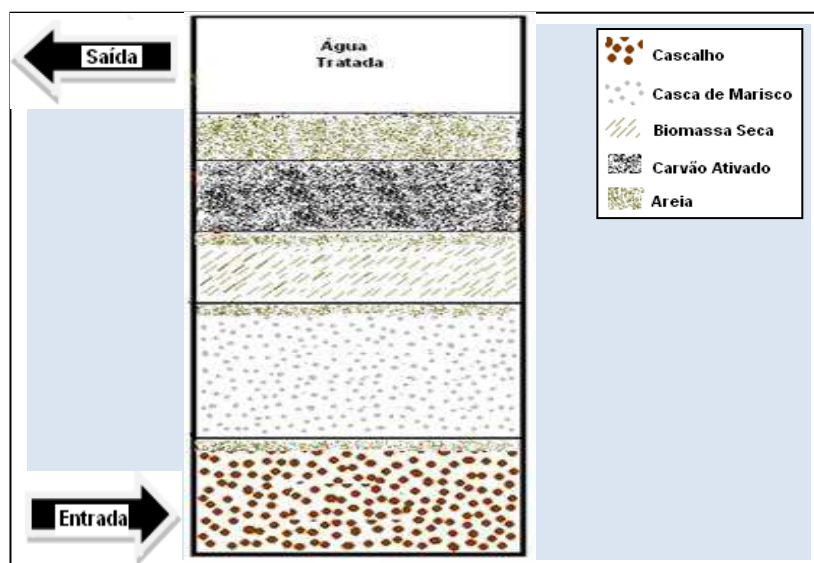
Para a escolha desses substratos foram considerados pontos importantes, entre estes, serem materiais orgânicos e alternativos, de fácil aquisição e baixo custo. Os substratos descritos na Tabela 6 foram testados como adsorventes dos adsorvatos, nitrato (NO_3^-) e alumínio (Al^{+3}), utilizando-se do sistema em batelada e com duplicata; a partir do experimento foi possível avaliar o quantitativo adsorvido pelos substratos.

Neste procedimento experimental duas soluções (amostras 1 e 2) foram preparadas utilizando-se o efluente da ETA de Gravatá, cuja a amostra 1 continha nitrato ($94,2 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^-) e a amostra 2, alumínio (22 mg L^{-1} de Al^{+3}); em ambas, a massa fixa do substrato (50 mg) ficou em contato (por duas horas) com um volume fixo (50 mL) da solução.

A partir dos testes de adsorção foram escolhidos três substratos para serem estudados de forma mais aprofundada, ou seja, utilizados no tratamento do supracitado efluente. Os substratos selecionados foram: S_1 - biomassa seca de plantas aquáticas (*Salvinia* sp); S_5 - casca de marisco (Mexilhão - *Anomalocardia brasiliiana*) e S_7 - carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía.

O critério desta seleção foi, basicamente, o poder de adsorção somado ao comportamento e resistência do material; foi montado, então, um sistema de filtro, ilustrado na Figura 10, em que a água a ser tratada entra por baixo, perpassa pelos materiais adsorventes, na forma de camadas e sai por cima água tratada, isenta de agentes indesejáveis ao homem, animais e/ou meio ambiente.

Figura 10 – Modelo de filtros Alternativos.



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Todos esses materiais atuaram como bioadsorventes na retenção de contaminantes presentes nas águas residuárias da ETA de Gravatá; a quantidade de cada material utilizado vai de acordo com a dimensão do filtro (tamanho) e a vazão de água a ser tratada. Para este trabalho, foi montado um sistema sobre camadas (em coluna) e numa escala laboratorial, suficientemente capaz de atender à vazão de 1,2 L/h de água tratada; depois foi montado, a título de ilustração no campo, outro filtro, consideradas as mesmas condições, porém com vazão maior, na ordem de 1,2 m³/h.

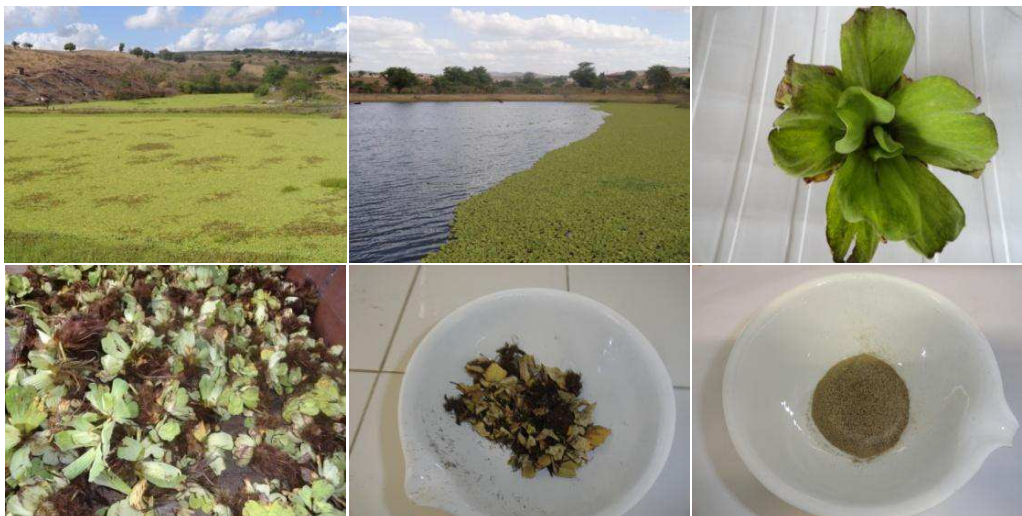
A preparação de bioadsorventes consiste na execução de tratamentos físicos (lavagem, secagem, trituração/maceração e peneiração) e a sequência desses procedimentos produz um material granulado que pode ser utilizado como adsorvente de forma direta, ou ainda, passa por mais um processo quando se refere a carvão ativado.

3.3.1 Obtenção e Preparo dos Materiais Adsorventes - Substratos

3.3.1.1 Substrato Biomassa Seca da Planta Aquática *Salvinia* sp

O substrato S₁ foi obtido com certa facilidade, visto que a planta aquática (*salvinia* sp) se reproduz muito rápido, chegando a cobrir toda a superfície d'água em açudes/lagoas de pequeno porte. Por possuírem características de ampla disseminação e adaptabilidade, são consideradas pragas. Sua obtenção se deu por meio de coletas realizadas em açudes localizados nas margens da BR 230 (entre João Pessoa e Campina Grande). Os referidos reservatórios de água se encontravam tomados pela planta aquática (*Salvinia* sp), o que justifica seu alto poder de reprodução e assim a coleta foi efetuada conforme ilustrada na Figura 11.

Figura 11 – Coleta e preparo da planta aquática (*Salvinia* sp).



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Depois da coleta as plantas passaram por um processo de secagem natural (expostas ao sol, para perder umidade); em seguida, o material foi triturado usando-se cápsula de porcelana; após a trituração procedeu-se à etapa seguinte, ou seja, ao peneiramento, objetivando-se a uniformidade das partículas.

Por fim, o substrato foi levado à estufa (durante doze horas), na temperatura de 110 °C, para garantir a ausência de umidade. Nestas condições, o substrato S₁ foi desidratado, ficando a ponto de ser testado como biossorvente dos parâmetros alumínio e nitrato, que perante bons resultados, foi incorporado no tratamento da águas residuárias em estudo.

3.3.1.2 Substrato Casca de Marisco (Mexilhão - *Anomalocardia Brasiliana*)

A obtenção do substrato (S₅), cascas do marisco (mexilhão - *Anomalocardia brasiliana*) foi possível mediante contato com o grupo de marisqueiras da comunidade “Casa Branca e São Lourenço”, município de Bayeux-PB. Esses grupos de mulheres têm, como principal fonte de renda, a pesca de marisco enquanto o mexilhão *Anomalocardia brasiliana* é o pescado adquirido mais intensamente. O referido substrato foi coletado nas margens do rio Paraíba e Sanhauá (no desemboco) e em seguida levado para o laboratório de águas do IFPB, *campus*

João Pessoa, onde recebeu todo o processo de preparação conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Preparo da casca do marisco - *Anomalocardia brasiliiana*.



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

O preparo do substrato S₅ começou com uma prévia lavagem em água corrente, depois lavado com uma solução de ácido clorídrico (0,01% de HCl) e enxaguado com água destilada até o pH neutro da água de lavagem (pH = 7,0). A lavagem com esta solução se fez necessária para eliminar possível presença de material particulado, a exemplo coliforme fecais.

Decorrida a lavagem, o substrato foi exposto ao sol até secagem e em seguida macerado, peneirado e colocado na estufa (durante duas horas) para reter a umidade. Transcorrido o preparo, o substrato (S₅) se encontrou pronto para ser testado como biossorvente o que resultou, conseqüentemente, na sua escolha para compor os materiais adsorventes utilizados no tratamento das águas residuárias da ETA em estudo.

3.3.1.3 Substrato Carvão Ativado do Endocarpo de Coco-da-Baía

O substrato S₇ (carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía), empregado neste estudo, foi cedido pelo Laboratório de Carvão Ativado Prof. Cleantho da Câmara Torres, do Departamento de Tecnologia Mecânica do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), *campus* João Pessoa – PB.

No laboratório este substrato foi obtido a partir do seguinte procedimento: inicialmente o material (endocarpo de coco-da-baía) foi colocado ao ar livre para perder umidade através da exposição ao sol e evitar a propagação de fungos. Depois de secos os resíduos das fibras provenientes de sua camada externa (mesocarpo) foram retirados por meio de um esmeril, as quais foram, na etapa seguinte, quebradas manualmente com um martelo para adequar seu tamanho a o moinho de martelos.

Após este procedimento (a trituração), o material foi peneirado de forma a se obter partículas com dimensões entre 1,00 - 2,36 mm; por fim, ele foi carbonizado em um forno elétrico rotativo CHINO, contendo um reator de leito fixo (Figura 13) e, assim, o carvão foi obtido.

Figura 13 – Preparo do carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía.



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Para a ativação do carvão são considerados importantes fatores como: agente químico ativante (H_3PO_4 – ácido fosfórico), temperatura, tempo e grau de impregnação, tal como a temperatura ($450^\circ C$) e o tempo (10 h) de carbonização. Esses fatores regem a estrutura dos poros, a área superficial e o rendimento do carvão ativado resultante.

Ao ser carbonizado e ativado quimicamente o carvão foi lavado com água destilada para se eliminar o excesso de reagente (ácido fosfórico), na temperatura de $100^\circ C$, até que o pH da água de lavagem ficasse igual ao pH da água destilada; enfim, o carvão foi secado (em estufa a $110^\circ C$) durante 24 horas, macerado e peneirado.

3.3.2 Sistema de Adsorção

Depois da etapa de seu preparo, os biossorventes, passaram a ser empregados como adsorventes dos íons nitrato e alumínio, dissolvidos nas águas residuárias da ETA de Gravatá. Para tanto, fez-se a caracterização deste material, que foi elucidado por modelo cinético de pseudo-segunda-ordem e isothermas de adsorção, visando preconizar a capacidade de adsorção dos adsorventes utilizados.

A quantidade máxima de adsorção no equilíbrio (q_e) é determinada pela massa do adsorbato (em miligrama) que fica retida na massa do adsorvente (em grama) e esta correlação pode ser obtida pela Equação 3.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m_{ads}} V$$

em que: C_i e C_e representam as concentrações ($mg L^{-1}$) dos íons presentes no início e no equilíbrio de adsorção (final do experimento) respectivamente, V é o volume da solução (L) a ser remediada e m é a massa do substrato (g).

A partir da determinação da capacidade de adsorção de cada substrato a pesquisa avançou para outra etapa, que foi estudar o desempenho desses adsorventes no sistema de batelada e em coluna de fluxo contínuo, seguindo-se, respectivamente, o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem de Ho e as isothermas de adsorção de Langmuir Freundlich e Thomas. Assim, foi possível avaliar sua eficiência diante do quantitativo adsorvido.

Notadamente, a determinação da quantidade de poluentes adsorvidos é feita indiretamente pela concentração do adsorbato na solução ou diretamente no adsorvente carregado após adsorção. Neste trabalho a análise quantitativa do poluente alumínio foi efetivada por um Espectrômetro de Emissão Ótica em Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-OES, da marca Thermo Scientific e modelo ICAP 6300. A análise do poluente nitrato foi efetivada por espectrofotometria de absorção UV – Visível, utilizando-se um espectrofotômetro da marca BEL PHOTONICS e modelo SP 2000 UV.

3.3.2.1 Adsorção em Sistema de Batelada

Para os ensaios aplicados em batelada foram preparadas cinco soluções aquosas contendo alumínio (Al^{+3}) nas concentrações de 43,80; 97,80; 167,80; 219,10 e 322,60 mg/L; para o nitrato (NO_3^-), as concentrações foram de 50, 100, 150, 200, 250 e 300 mg/L. As soluções de alumínio e nitrato foram preparadas utilizando-se as águas residuárias da ETA de Gravatá (o efluente).

Um volume de 50 mL de cada solução foi adicionado a uma massa de 0,1000 g do material adsorvente (S_1 , S_5 e S_7) em um erlenmeyer e mantido em banho-maria sob agitação (150 rpm) e controle de temperatura, nos diferentes tempo de contato: 5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 240 e 480 minutos; depois, ocorre separação por filtração utilizando papel de filtro tarja azul. A Figura 14 retrata as etapas do procedimento experimental em batelada.

Figura 14 – Procedimento do sistema em batelada para adsorção de nitrato e alumínio.



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Depois dessa marcha experimental as amostras foram preservadas e analisadas seguindo o procedimento descrito no “*Standard Methods*”. De posse dos resultados, o sistema de adsorção em batelada foi avaliado para averiguar sua eficiência.

3.3.2.2 Adsorção em Sistema de Coluna

Para os ensaios aplicados em coluna de fluxo contínuo foram preparadas duas soluções aquosas, uma contendo alumínio (322,60 mg/L de Al^{+3}) e a outra, nitrato (300 mg/L de NO_3^-), utilizando-se as águas residuárias da ETA de Gravatá.

Este sistema em coluna foi montado para cada adsorvato de forma a receber as soluções de alumínio e nitrato, separadamente, sob alimentação contínua e definida (fluxo fixo e contínuo), espelhado no modelo cinético de isoterma de adsorção de Thomas (THOMAS, 1948).

O conjunto que compõe o sistema é constituído de dois reservatórios (A e B) e um tubo de vidro representando o filtro em coluna (diâmetro externo 10 cm e a altura 25 cm), com entrada e saída da solução aquosa em estudo; a Figura 15 elucida a montagem do sistema em coluna.

Figura 15 – Montagem do sistema de filtração em coluna de fluxo contínuo.



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Ao descrever o funcionamento do sistema em coluna de fluxo contínuo, tem-se que o reservatório “A” recebe a solução aquosa previamente preparada e alimenta o “B” e este, mantido sob nível fixo, alimenta o filtro de forma contínua e com vazão definida, correspondente a 0,020 L/min.

O filtro foi montado em camadas a partir de materiais não adsorventes (brita, cascalho, areia lavada grossa e fina) e os adsorventes (substratos S_1 , S_5 e S_7). A adsorção de cada substrato foi testada individualmente e depois os três, concomitantemente, tanto para o atributo alumínio como para o nitrato.

Primeiro, uma massa de 6,0 g do substrato (S_1) foi acondicionada no filtro seguindo, respectivamente, a ordem ascendente de camadas, brita, cascalho, areia grossa, substrato (S_1) e areia fina; esta mesma sequência e quantidade de massa foram adotadas para os substratos S_5 e S_7 . Também, se ressalta que foram

monitorados a temperatura e o pH, antes e durante todo o intervalo de tempo de contato dos adsorvatos com os substratos.

A escala de tempo adotado para avaliar a adsorção no sistema em coluna foi de 5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 240, 480, 840, 1.440 e 2.880 minutos. A cada tempo se retirava uma alíquota de 50 mL para análise, na qual se mediam, de imediato, a temperatura e o pH. Depois, cada amostra foi filtrada, utilizando-se papel de filtro tarja azul, só então analisados os demais parâmetros.

A avaliação da eficiência dos processos de adsorção, foram debatidas mediante análises das curvas de adsorção e aplicação de modelos cinéticos e de isotermas de adsorção.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo constam todos os resultados obtidos a partir da pesquisa e as descrições e comentários.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DAS PRINCIPAIS ETAs DO ESTADO DA PARAÍBA

Com base no levantamento de informações e no registro de imagens mostrado no item 3.2 do capítulo anterior, pode-se afirmar que as águas residuárias das principais ETAs investigadas e em particular do semiárido paraibano, não se encontram em condições de descarte imediato nem de reaproveitamento direto. Esta confirmação foi possível diante da avaliação dos resultados obtidos com as análises dos parâmetros investigados na caracterização das águas residuárias das ETAs em estudo.

Os resultados obtidos com a caracterização dessas águas poderão ostentar importantes pilares para o meio hídrico, tais como: a inovação tecnológica - que surge como ferramenta para subsidiar ações de gestão na política ambiental e social de combate a prováveis impactos hídricos e a compreensão de que as águas residuárias geradas nos processos das ETAs são volumes expressivos no âmbito da escassez hídrica.

Diante da quantidade de efluentes gerados e considerados representativos, torna-se imprescindível à implantação do sistema de tratamento capaz de assegurar resultados positivos quanto à qualidade atendendo, assim, as condições e padrões estabelecidos pela legislação vigente (CONAMA nº 357, 2005).

No Quadro 3 se encontram os resultados obtidos na amostragem realizada em julho de 2011, que promoveram a caracterização das referidas águas com base nos atributos físico-químicos; analisando esses resultados torna-se seguro afirmar que as águas residuárias das ETAs investigadas apresentaram, em alguns atributos físico-químicos, valores muito acima do limite máximo permitido pela Legislação Vigente (Resolução CONAMA nº357, 2005) destacando-se: Cor, Turbidez, Oxigênio Dissolvido (OD), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Nitrato e Alumínio.

Quadro 3 – Análises físico-químicas das águas residuárias das ETAs em estudo.

Parâmetros	Ponto Coleta – Lavagem dos filtros					RESOLUÇÃO CONAMA Nº357/2005 (LMPLE)*
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	
Temperatura (°C)	23,0	24,0	25,0	23,0	25,0	< 40 °C
pH	7,04	7,14	6,79	6,50	6,76	5,5 a 9,0
Cor (mg Pt/L)	160	160	100	160	100	75
Odor	NO	NO	NO	NO	NO	Não Objetável (NO)
Condutividade (µS/cm, 25°C)	117	118	115	128	110	-
SDT (mg/L)	160,0	130,0	170,0	180,0	160,0	-
Cloreto Total (mg/L de Cl)	125,6	94,8	67,3	195	26,5	250
Cloro Residual Total (mg/L)	ND	0,1	ND	0,1	ND	0,01
Turbidez (UNT)	58,3	20,0	82,4	146,0	89,6	100
Dureza Total (mg/L)	60	92	60	132	56	-
Dureza de Calcio (mg/L)	40	46	48	60	12	-
Dureza de Magnésio (mg/L)	20	46	12	72	44	-
Alcalinidade (mg/L)	1,5	1,3	1,2	1,2	0,26	-
Acidez Total (mg/L)	20	16	23	15	18	-
OD (mg/L O ₂)	2,35	3,62	4,49	2,35	3,67	> 5,0
DQO (mg/L O ₂)	39	39	38	40	36	-
DBO ₅ DIAS a 20 °C (mg/L O ₂)	12,9	13,5	16,8	12,0	11,5	5,0
Nitrito (mg/L N)	0,04	0,01	0,03	0,05	0,01	1,0
Nitrato (mg/L N)	18,50	20,0	22,0	32,2	19,8	10
Sulfato (mg/L SO ₄)	ND	ND	ND	ND	ND	250
Fosfato (mg/L)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,03
Amônia (mg/L N pH ≤7.5)	ND	ND	ND	ND	ND	3,7
Chumbo Total (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,5
Cobre Total (mg/L)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	1,0
Níquel Total (mg/L)	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	2,0
Zinco Total (mg/L)	0,036	0,055	0,096	0,110	0,026	5,0
Cádmio Total (mg Cd/L)	0,010	0,018	0,001	0,001	0,001	0,2
Bário Total (mg Ba/L)	0,026	0,001	0,090	0,138	0,001	5,0
Alumínio Total (mg/L Al)	18,9	19,4	17,6	20,8	14,5	0,1

(LMPLE)* - Limite Máximo Permitido para Lançamento de Efluentes.

ND – Não Detectado.

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Para expressar e avaliar a quantidade de sais solúveis na água (salinidade), o Quadro 3 destaca os parâmetros: Condutividade Elétrica, Sólidos Dissolvidos Totais (SDT), Cloretos, Dureza de Cálcio e Magnésio. Os resultados obtidos nesses atributos revelam que as águas residuárias em análise se encontram com níveis de salinidade preocupante, sobretudo quando se refere ao resíduo líquido da ETA de Gravatá. Segundo Richards (1954), Christiansen et al. (1977), Fageria (1985), Pratt e Suarez (1990) e Rhoades et al. (1992) *apud* LIMA (2008), o nível de sal presente na solução do solo está correlacionado com os íons solúveis na água de irrigação e os principais são os cátions de sódio, cálcio, magnésio e potássio e os ânions cloreto, sulfato, carbonato, bicarbonato, fluoreto e nitrato.

Também, foi possível caracterizar os efluentes das ETAs contempladas no estudo quanto aos parâmetros bacteriológicos e, os resultados obtidos estão dispostos no Quadro 4.

Quadro 4 - Análises bacteriológicas das águas residuárias das ETAs em estudo.

Parâmetros	ESTIMATIVA DA DENSIDADE DE BACTÉRIAS					RESOLUÇÃO CONAMA nº357/2005 (LMP)**
	Amostragem					
Coliformes Termotolerantes (NMP)*	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	200 Coliformes por 100 mL em 80% ou mais, de pelo menos 6 amostras coletadas/ano
		16	8	7	9	

P₁ – ETA de Eng. Ávidos

P₂ – ETA de São Gonçalo

P₃ – ETA de Jatoba

P₄ – ETA de Gravatá

P₅ – ETA de Gramame

NMP* - Número mais provável em 100 mL da Amostra.

LMP**- Limite Máximo Permitido (para águas doces de classe 1).

FONTES: Dados da pesquisa (2013).

A Resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece, para o lançamento de efluentes, o limite de 200 Coliformes Termotolerantes por 100 mL em 80% ou mais, de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano com frequência bimestral. Do ponto de vista bacteriológico os resultados ilustrados no Quadro 4 revelam que as cinco ETAs investigadas se encontram com nível de poluição dentro do limite permitido pela Legislação, condições em que seus resíduos líquidos não se apresentam em estado de alerta ambiental, o que possibilita a disponibilidade de uso direto de suas águas residuárias para fins agrícolas, a exemplo, à agricultura irrigada.

O Ministério do Meio Ambiente, através do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, por meio da Resolução nº 357/2005, estabelece que as águas doces de classe 1 podem ser destinadas à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rente ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de películas.

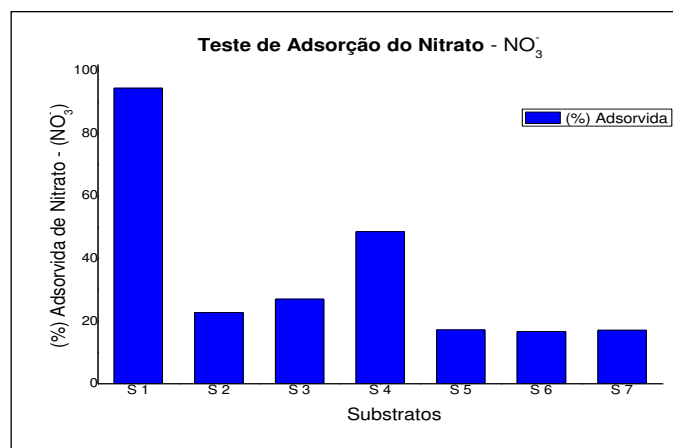
Ayers e Westcot (1991), considerando os efeitos potenciais de uma irrigação, de longo prazo, sobre o rendimento e qualidade e produção agrícola, bem como as mudanças no meio ambiente e nas características físico-químicas do solo, classificaram a água para fins de irrigação em três grupos: sem restrição ao uso, com restrição suave a moderada e restrição severa, tendo como referencia salinidade, presença de íons tóxicos e pH.

4.2. ADSORÇÃO DOS SUBSTRATOS UTILIZADOS NA PESQUISA

4.2.1 Adsorção para o Nitrato

Utilizando uma solução aquosa (amostra 1 com $94,2 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^-) e o método em batelada, foi possível testar a adsorção dos sete substratos para o íon nitrato descritos, respectivamente, como: S₁ – biomassa da *Salvinia* sp; S₂ – casca de arroz in natura; S₃ – casca de arroz triturada; S₄ - casca de coco seca e triturada; S₅ – casca do marisco (*Anomalocardia brasiliiana*) macerado; S₆ - carvão ativado do bagaço da cana-de-açúcar e S₇ - carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía. O Gráfico 2 ilustra a percentagem adsorvida de nitrato em contato em cada substrato, durante 2 horas e para o volume de 50 ml da amostra.

Gráfico 2 – Percentagem adsorvida do íon nitrato em cada substrato.



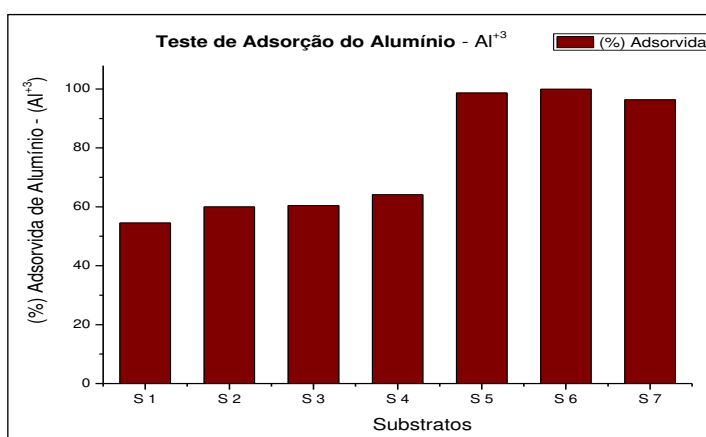
O substrato S₁ apresentou 94,48% de adsorção; os demais substratos apresentaram uma percentagem de adsorção abaixo de 50%; a partir do resultado da adsorção apresentado no Gráfico 2 pode-se afirmar que o substrato S₁ (planta *Salvinia* sp) foi o principal adsorvente do atributo nitrato presente nas águas residuárias da ETA de Gravatá e assim o referido substrato foi investigado de forma mais aprofundada como material adsorvente tanto no sistema de batelada como em coluna de fluxo contínuo.

4.2.2 Adsorção para o Alumínio

Utilizando a mesma metodologia, sistema em batelada, foi verificada a adsorção para o íon alumínio empregando-se os mesmos substratos já referenciados.

O Gráfico 3 elucida o resultado da adsorção do íon alumínio presente na solução aquosa (amostra 2, com 22 mg L⁻¹ de Al⁺³). Nesse teste todos os substratos apresentaram uma taxa de adsorção acima de 50% e os que apresentaram maiores respostas foram: S₅ – casca do marisco (*Anomalocardia brasiliiana*), S₆ - carvão ativado do bagaço da cana-de-açúcar e S₇ - carvão ativado do endocarpo de cocoda-baía correspondendo, respectivamente, a 98,6; 99,9 e 96,4% de adsorção.

Gráfico 3 – Percentagem adsorvida do íon alumínio em cada substrato.



Diante dos resultados os substratos da casca do marisco (S₅) e o do carvão ativado do endocarpo do coco (S₇) foram os adsorventes escolhidos para aprofundar

os estudos, no tocante ao processo de adsorção do íon alumínio dissolvido nas águas residuárias da ETA de Gravatá.

Apesar da alta percentagem de adsorção do substrato S₆, carvão ativado do bagaço-da-cana, verificou-se que este material contém uma grande área superficial, o que é favorável no processo de adsorção porém possibilita o empacotamento (arraste do material) quando a adsorção ocorre no sistema em coluna, desvantagem que não foi visualizada nos outros dois substratos (S₅ e S₇). Portanto, mediados pelo processo de adsorção, a biomassa da *Salvinia* sp (S₁), a casca do marisco *Anomalocardia brasiliiana* (S₅) e o carvão ativado do endocarpo do coco-da-baía (S₇), foram utilizados na pesquisa como materiais adsorventes, componentes integrantes no desenvolvimento da tecnologia alternativa capaz de tratar o efluente da ETA de Gravatá.

4.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Após a realização dos testes preliminares de adsorção para os parâmetros alumínio e nitrato, que resultou na escolha de três materiais adsorventes, a pesquisa avançou para a etapa seguinte, ou seja, investigar a adsorção desses tributos (Al⁺³ e NO₃⁻) usando-se o método de batelada; conhecendo os resultados, foi possível avaliar o processo de adsorção experimental adotado.

4.3.1 Adsorção de Nitrato em Sistema de Batelada

Os resultados da adsorção de nitrato a partir do sistema de batelada estão ilustrados nos Gráficos e Tabelas deste item, cujo o processo ocorreu utilizando-se uma massa definida dos substratos (S₁ – biomassa seca da *Salvinia* sp, S₅ – casca do marisco *Anomalocardia brasiliiana* e S₇ – carvão ativado do endocarpo do coco-da-baía) e em diferentes concentrações do adsorvato (nitrato).

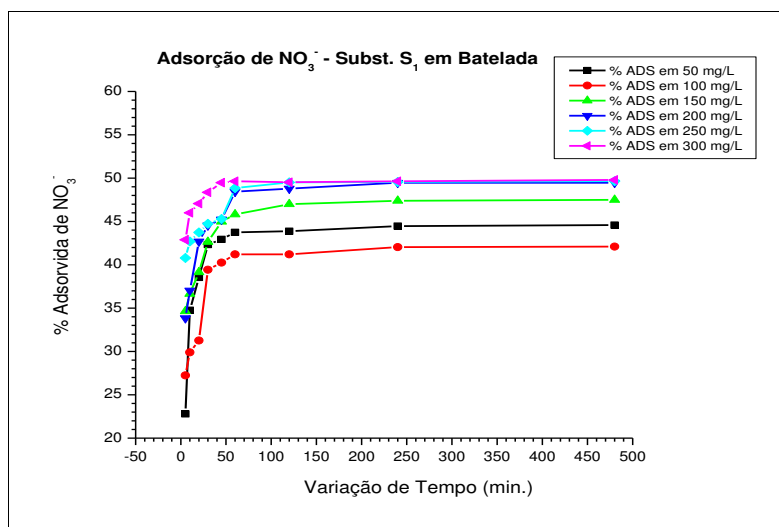
4.3.1.1 Adsorção de Nitrato em Batelada com o Substrato S₁

Neste item serão mostrados as quantidades adsorvidas de nitrato (q) pelo tempo de contato (em minuto) com a biomassa seca da planta aquática *Salvinia* sp

(substrato S_1) em amostras de águas residuárias da ETA de Gravatá, nas respectivas concentrações iniciais de nitrato, 50; 100; 150; 200; 250 e 300 mg L^{-1} .

O Gráfico 4 expressa a percentagem adsorvida em função do tempo de contato do adsorvato com o adsorvente (substrato S_1) e as amostras estavam-se nas mesmas condições (supracitadas concentrações iniciais de NO_3^-).

Gráfico 4 – Percentagem adsorvida de NO_3^- nas diferentes concentrações iniciais e com o substrato S_1 em batelada.



Analisando as curvas expostas no Gráfico 4 é possível identificar o ponto em que o processo atingiu o equilíbrio de adsorção; o formato das curvas indica que o equilíbrio de adsorção foi estabelecido a partir do tempo de contato de 60 minutos e após este contato com o substrato S_1 o sistema adquiriu estabilidade.

A curva de adsorção para a concentração inicial de 50 mg L^{-1} de NO_3^- , indica que até o tempo de contato 60 minutos ocorreu uma intensa adsorção de nitrato e depois o processo se estabilizou ocorrendo apenas um pequeno acréscimo na percentagem adsorvida após este tempo; então, os primeiros instantes de contato do substrato S_1 com os íons nitrato dissolvidos na amostra resultaram na maior frequência de adsorção justificando a eficiência do material adsorvente para esta concentração do adsorvato.

A curva de adsorção para a concentração inicial de 100 mg/L de NO_3^- revela que o processo de adsorção ocorreu de forma análoga à concentração anterior do adsorvato, porém a percentagem adsorvida foi menor.

Ao aumentar a concentração de nitrato na amostra inicial para 150 mg/L a curva de adsorção revela que a percentagem adsorvida foi aumentando

progressivamente nos primeiros tempos de contato com o substrato S_1 até adquirir a estabilidade. Para as concentrações iniciais de 200; 250 e 300 mg/L de NO_3^- , as curvas elucidam que, apesar do aumento do teor de nitrato dissolvido no meio aquoso, a percentagem adsorvida deste íon praticamente não variou.

Os resultados expostos no Gráfico 4 revelaram o ponto em que o processo atingiu o equilíbrio ou adquiriu a estabilidade; a partir deste ponto, indicado pelo tempo de 60 minutos, presume-se que o íon nitrato dissolvido na amostra não será significativamente adsorvido por mais que se prolongue o tempo de contato com o material adsorvente (substrato S_1); os primeiros tempos de contato (5, 10, 20, 30, 45 e 60 min.), sob o sistema de batelada, responderam pela maior intensidade da relação entre o adsorvato nitrato e o adsorvente.

Diante da análise das curvas de adsorção é possível afirmar que, com o aumento da concentração do adsorvato, se encontrou o rendimento máximo do substrato S_1 para a adsorção de nitrato que foi de aproximadamente 50%, nas condições pré-estabelecidas (definidos, massa do adsorvente e volume do adsorvato).

Segundo Moreira (2007), a capacidade máxima de captura do adsorvato é uma das características mais importantes do adsorvente e isto retrata a eficiência do processo de adsorção, observado no tempo em que o sistema atingiu o equilíbrio.

Utilizando-se do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem de Ho e McKay, os resultados do processo de adsorção do íon nitrato (NO_3^-) pelo substrato S_1 foram analisados e correlacionados conforme ilustração na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos aplicando-se o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, para remoção de NO_3^- em batelada e com o adsorvente substrato S_1 .

C_i (mg/L)	q_e (mg/g)	q_{max} (mg/g)	q_e/q_{max} (%)	$K_2 \times 10^{-3}$ (g/mg min.)	$h \times 10^{-1}$ (mg/g min.)	R^2
50	10,939	11,905	91,883	3,100	3,660	0,998
100	20,605	22,222	92,720	0,500	2,220	0,992
150	34,356	37,037	92,760	0,100	0,860	0,998
200	48,432	50,000	96,864	0,030	0,660	0,998
250	61,058	62,500	97,693	0,010	0,310	0,996
300	74,454	76,923	96,790	0,003	0,140	0,999

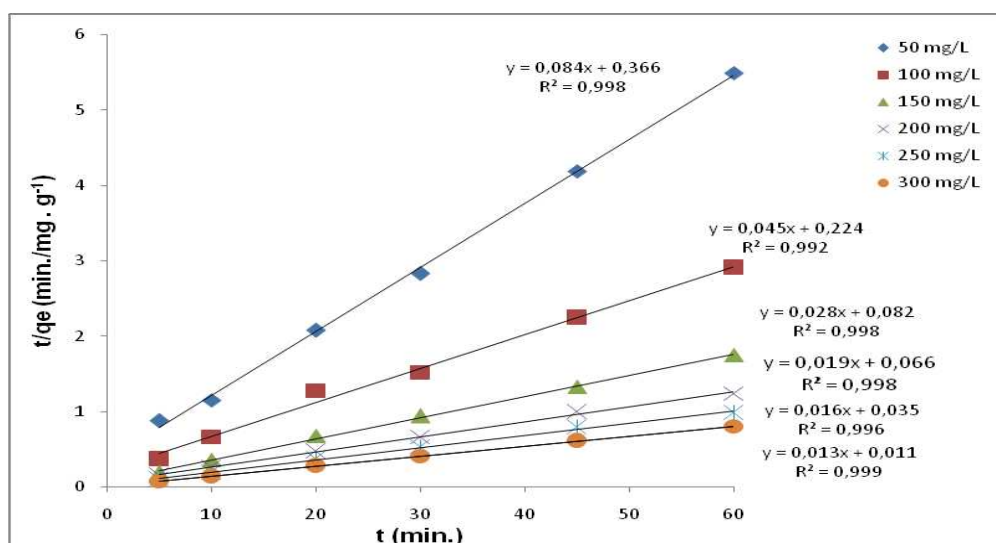
FONTE: Dados da pesquisa (2013).

A Tabela 7 retrata a síntese dos resultados obtidos aplicando-se o modelo cinético de forma a comparar a quantidade adsorvida de NO_3^- obtida experimentalmente no equilíbrio (q_e) com a capacidade máxima de adsorção adquirida teoricamente (q_{max}). A correlação desses parâmetros em diferentes concentrações iniciais (c_i), indica que o processo de adsorção foi eficiente e correspondeu a valores percentuais acima de 90%.

As velocidades de adsorção inicial (h) foram obtidas a partir das constantes (K_2) e, estas relacionam a quantidade adsorvida do adsorvato com a quantidade do adsorvente em função do tempo de contato (mg/g min.).

A avaliação quantitativa do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem requer uma análise da equação da reta, obtida no Gráfico 5 interpolando os eixos, t/q_e (min./mg.g⁻¹) versus t (min.); desta forma é possível calcular e comparar seus coeficientes de correlação (R^2). Comparando-se os coeficientes de correlação das curvas, expostos na Tabela 7, observa-se que os valores obtidos usando este modelo foram próximos de 1, o que mostra sua aplicabilidade. Portanto, analisando a linearidade do Gráfico 5 a partir do coeficiente angular da equação da reta, é possível descrever o comportamento transiente do processo de adsorção do adsorvato nitrato pelo adsorvente biomassa seca da *Salvinia* sp mediante a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) adquirida com a aplicação do modelo e compará-lo com o quantitativo adsorvido por massa do adsorvente no equilíbrio (q_e).

Gráfico 5 – Modelo cinético pseudo-segunda-ordem aplicado ao substrato S₁ em batelada.



Observa-se, nessas condições, que os dados experimentais se ajustaram ao modelo cinético supramencionado. Esta confirmação foi possível analisando-se os

parâmetros expostos na Tabela 7, na qual os valores práticos (quantidade adsorvida no equilíbrio) foram comparados com os teóricos (capacidade máxima de adsorção); os valores de R^2 obtidos pelas equações das retas (Gráfico 5) também revelaram que o processo de adsorção experimental nas diferentes concentrações iniciais, seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem.

O processo de adsorção em batelada, do íon nitrato pelo substrato S_1 , também foi analisado usando-se os modelos das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, porém os dados experimentais não se ajustaram a essas isotermas.

Segundo Fincato (1998), a biomassa seca da planta aquática *Salvinia* sp apresenta maior tamanho dos poros, o que permite bons resultados de adsorção, mesmo quando a biomassa da planta não está finamente dividida.

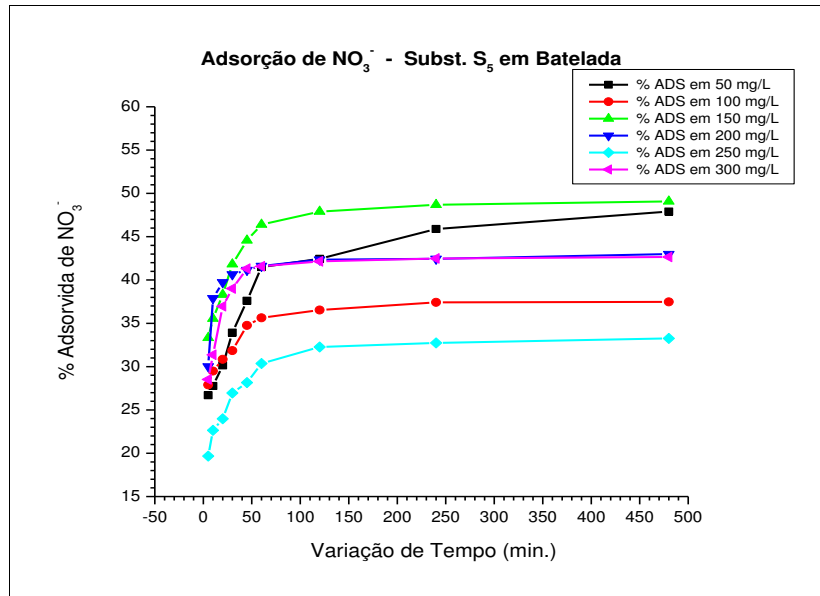
Todavia, os modelos de adsorção das isotermas de Langmuir e Freundlich são aplicados, respectivamente, à formação de uma monocamada e diante da heterogeneidade do sólido (adsorvato) mas não correspondem bem a sistemas nos quais o adsorvente apresenta ampla distribuição de tamanho de poros (BRANDÃO, 2006).

4.3.1.2 Adsorção de Nitrato em Batelada com o Substrato S_5

Serão apresentados, neste item, os resultados do processo de adsorção do íon nitrato, utilizando-se a casca do marisco *Anomalocardia brasiliiana* (substrato S_5) como adsorvente, em sistema de bateladas e se diferenciando apenas a concentração do adsorvato; o comportamento deste processo será discutido nos gráficos e tabela.

O Gráfico 6 ilustra as curvas de adsorção obtidas a partir da percentagem adsorvida de nitrato em função do tempo de contato com o substrato S_5 cujas amostras se mantiveram com as mesmas concentrações iniciais (50; 100; 150; 200; 250 e 300 mg L⁻¹ de NO₃⁻). O formato das curvas de adsorção indica que o equilíbrio de adsorção para as diferentes concentrações de nitrato foi estabelecido no tempo de contato de 120 minutos e após este tempo a adsorção foi mínima, significando que o sistema adquiriu a estabilidade.

Gráfico 6 – Percentagem adsorvida de NO_3^- nas diferentes concentrações iniciais e com o substrato S_5 em batelada.



Também, as curvas de adsorção do Gráficos 6 indicam que a maior interação do adsorvato nitrato com o adsorvente casca de marisco *Anomalocardia brasiliiana*, ocorreu até o equilíbrio e a partir deste ponto o processo se estabilizou.

A maior percentagem adsorvida no sistema em equilíbrio foi de aproximadamente 48% e ocorreu na curva de adsorção para a concentração inicial de 150 mg/L de NO_3^- ; a menor percentagem adsorvida do processo ocorreu na curva de concentração inicial de 250 mg/L de NO_3^- ; ainda analisando as curvas do processo de adsorção (Gráfico 6) não foi possível encontrar o rendimento máximo do substrato S_5 com o aumento progressivo da concentração inicial de nitrato na amostra.

Todavia, o equilíbrio da adsorção para este processo foi estabelecido no tempo de contato de 120 minutos; partindo deste contexto percebe-se que o substrato S_5 foi menos eficiente na remoção de nitrato, quando comparado ao substrato S_1 . Pois, quanto menos tempo se gasta para o processo de adsorção atingir o equilíbrio maior será a intensidade das interações adsorvato/adsorvente, o que resulta na melhor eficiência (HO e MCKAY, 1999).

Na Tabela 8 estão expostos os resultados obtidos com a aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para o processo de adsorção de nitrato (NO_3^-) usando-se o substrato S_5 em batelada; a análise correlativa desses

parâmetros permite avaliar a eficiência deste modelo comparando a quantidade máxima de adsorção adquirida experimentalmente (q_e) e teoricamente (q_{max}).

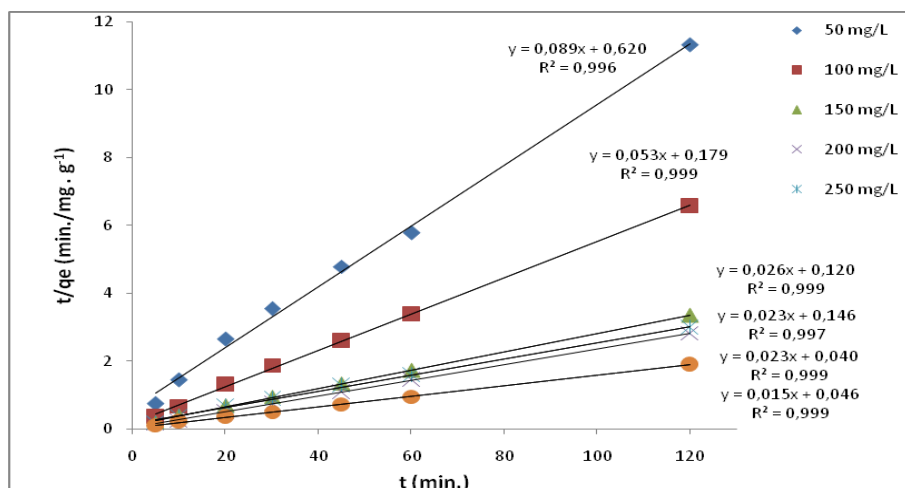
Tabela 8 – Parâmetros obtidos aplicando-se o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, para remoção de NO_3^- em batelada e com o adsorvente substrato S_5 .

C_i (mg/L)	q_e (mg/g)	q_{max} (mg/g)	q_e/q_{max} (%)	$K_2 \times 10^{-3}$ (g/mg min.)	$h \times 10^{-1}$ (mg/g min.)	R^2
50	10,613	11,236	94,456	5,50	6,21	0,996
100	18,266	18,868	96,810	0,50	1,77	0,999
150	35,925	37,037	96,996	0,10	1,17	0,999
200	42,364	43,478	97,436	0,02	0,41	0,999
250	40,336	43,478	92,773	0,10	1,48	0,997
300	63,205	66,667	94,807	0,01	0,47	0,999

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Para as referidas concentrações iniciais foram encontrados os parâmetros indicados na Tabela 8, que relaciona o processo de adsorção de nitrato usando-se como adsorvente, a casca de marisco *Anomalocardia brasiliiana*; sua correlação indicou que os dados experimentais se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem de Ho e McKay, chegando a ser correspondidos a valores acima de 92%. As velocidades de adsorção (h) calculadas a partir das constantes de velocidades de pseudo-segunda-ordem (K_2) e sinalizadas na Tabela 8, indicam que o aumento da concentração inicial de nitrato diminui a velocidade de adsorção porém o coeficiente angular da equação da reta (R^2) permanece muito próximo de 1, mostrando sua aplicabilidade, enquanto se tem, no Gráfico 7, mostra as retas obtidas aplicando-se este modelo na forma linear, permitiram, assim, calcular as constantes de velocidade a partir dos coeficientes angulares de suas equações.

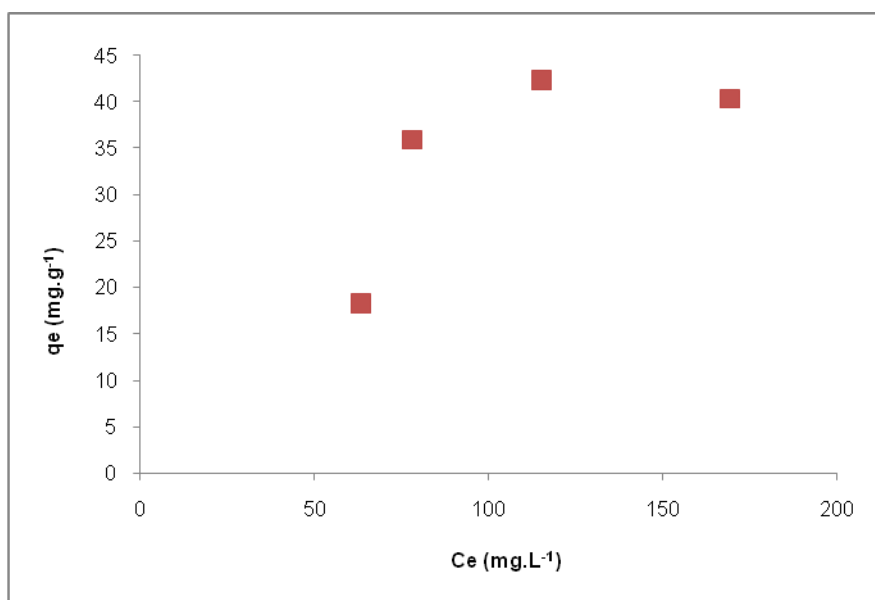
Gráfico 7 – Modelo cinético pseudo-segunda-ordem aplicado ao substrato S_5 em batelada.



O processo de adsorção do íon nitrato pelo substrato S₅, foi analisado usando-se também os modelos das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, os quais são aplicados a processos de adsorção em batelada e podem ser seguidos ou não pelos dados experimentais dependendo da interação entre o adsorvato e o adsorvente.

O Gráfico 8 mostra a curva experimental obtida através do modelo de isoterma de Langmuir aplicado aos dados experimentais do processo de adsorção do adsorvato nitrato pelo adsorvente casca de marisco (substrato S₅).

Gráfico 8 – Curva experimental obtida aplicando-se a isoterma de Langmuir para o substrato S₅ removendo NO₃⁻, em batelada.

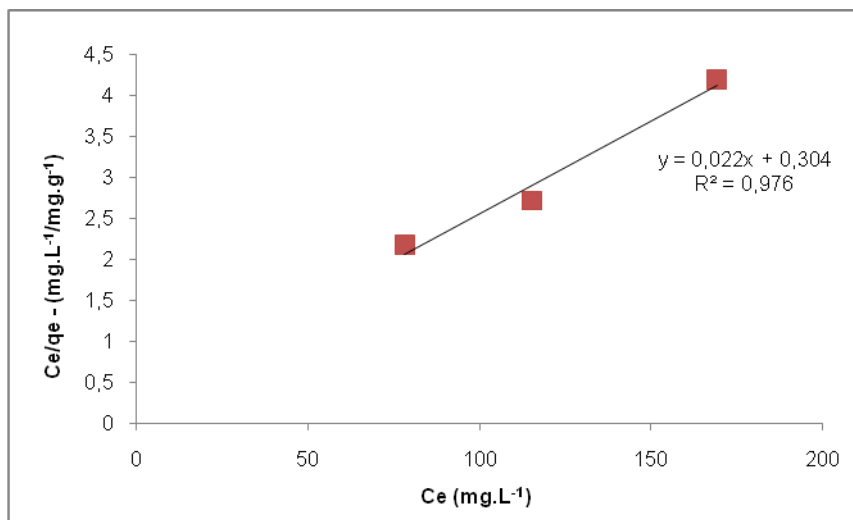


A curva experimental de Langmuir expressa a quantidade de adsorvato retido pelo adsorvente no equilíbrio (q_e) em função da concentração do íon nitrato na solução e no equilíbrio (c_e).

Com os resultados, pode-se descrever o comportamento do sistema de adsorção líquido-sólido e assim classificá-lo quantitativamente de acordo com suas formas, que são indicadas pelo mecanismo de adsorção. O formato da curva experimental apresentada no Gráfico 8 indica que esta é equivalente à curva da isoterma para o mecanismo de adsorção classificado como favorável, citado na Figura 1 (RAULINO, 2011); portanto, a correlação das curvas permite afirmar que o adsorvente, casca de marisco *Anomalocardia brasiliiana*, teve desempenho favorável no processo de adsorção do íon nitrato indicando que este segue o modelo da isoterma de Langmuir.

A equação da reta obtida no Gráfico 9 representa o modelo de isoterma de Langmuir expresso pela interpolação dos eixos, C_e/q_e versus C_e . e corresponde à função linear que indica o parâmetro relativo à capacidade máxima de adsorção ($q_{max.}$), extraída pela expressão matemática referenciada neste trabalho, como a Equação 9.

Gráfico 9 – Modelo de isoterma de Langmuir seguido pelo substrato S₅ em batelada.



A partir da equação da reta ilustrada no Gráfico 9 é possível calcular a capacidade máxima de adsorção ($q_{max.}$) e a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção (K_L) usando respectivamente, os coeficientes angular e linear.

Na Tabela 9 estão expostos os parâmetros obtidos aplicando-se o modelo de isoterma de Langmuir para o processo de adsorção em batelada e se usando o substrato S₅ na remoção de NO₃⁻. Os resultados possibilitaram correlacionar a quantidade máxima adsorvida de nitrato no equilíbrio (q_e), obtida experimentalmente com o valor da capacidade máxima de adsorção ($q_{max.}$) adquirido-se aplicando o supramencionado modelo.

Tabela 9 – Parâmetros do modelo de Langmuir para o substrato S₅ na remoção de NO₃⁻ em batelada.

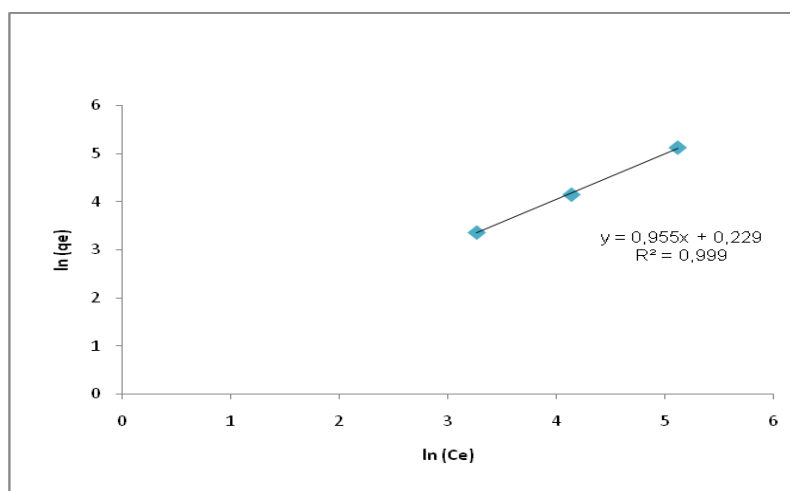
t_e (min.)	q_e (mg g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	q_e/q_{max} (%)	$K_L \times 10^{-2}$ (L mg ⁻¹)	R^2
120	42,36	45,45	93,20	7,24	0,976

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Analisando os resultados da Tabela 9 constata-se que os dados experimentais do processo de adsorção no equilíbrio se ajustaram ao modelo de isoterma de Langmuir. Visto que o alto valor do coeficiente de correlação ($R^2 > 0,9$) seguido pela percentagem relativa (93,20%), comprovou sua aplicabilidade.

O Gráfico 10 mostra o resultado do processo de adsorção do íon nitrato pelo substrato S₅ aplicando-se o modelo de isoterma de Freundlich; a equação da reta representada graficamente por $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$, foi obtida aplicando-se a expressão matemática representada pela Equação 10 (item 2.5.1.2.2).

Gráfico 10 – Modelo de isoterma de Freundlich seguido pelo substrato S₅.



A equação da reta ilustrada no Gráfico 10 foi usada para calcular, respectivamente, os parâmetros, constante de adsorção de Freundlich (K_F) e o expoente de Freundlich (n). Na Tabela 10 estão os parâmetros obtidos aplicando-se o modelo de Freundlich para o processo de adsorção com o substrato S₅; onde os valores de (n) e (K_F) foram obtidos a partir da intersecção e inclinação deste gráfico linear.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos usando-se o modelo de isoterma de Freundlich para o substrato S₅.

t_e (min.)	n	$K_F \times 10^{-1}$ [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	R^2
120	1,047	7,953	0,999

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Analisando os resultados da Tabela 10 observa-se que o valor referente ao coeficiente de correlação foi alto ($R^2 > 0,9$) e o valor do parâmetro relacionado à

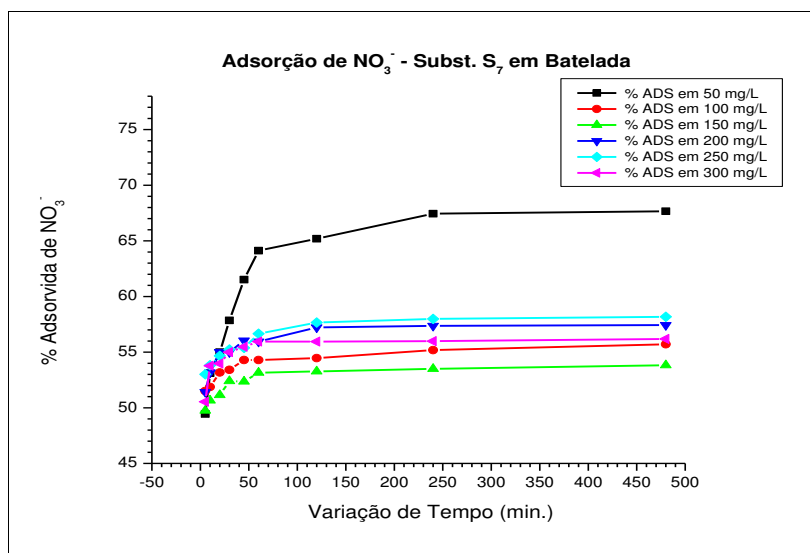
heterogeneidade do material adsorvente (n) ficou dentro da faixa ($1 < n < 10$), indicando que o processo de adsorção foi favorável (NAMASIVAYAM, 2001). Assim, pode-se dizer que os dados experimentais deste sistema se ajustaram ao modelo de isoterma de Freundlich.

4.3.1.3 Adsorção de Nitrato em Batelada com o Substrato S₇

Serão apresentados, a seguir, os resultados da adsorção de nitrato utilizando-se o carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía (substrato S₇) como adsorvente e se adotando o mesmo sistema de batelada em diferentes concentrações do adsorvato. As amostras foram preparadas com águas residuárias da ETA de Gravatá, cujos resultados serão discutidos pontualmente na sequência de gráficos e tabelas deste item.

No Gráfico 11 estão ilustradas as curvas de adsorção obtidas a partir da percentagem adsorvida de nitrato em função do tempo de contato com o substrato S₇ cujas amostras continuavam nas mesmas condições (concentrações iniciais de 50; 100; 150; 200; 250 e 300 mg L⁻¹ de NO₃⁻).

Gráfico 11 – Percentagem adsorvida de nitrato nas diferentes concentrações iniciais e se usando o substrato S₇ em batelada.



Analisando as curvas de adsorção no Gráfico 11 observa-se que o processo atingiu o equilíbrio de adsorção no tempo de contato de 240 minutos. O formato das curvas indica que a partir deste tempo o sistema adquiriu a estabilidade e o equilíbrio foi então estabelecido. A partir do equilíbrio observa-se que a maior adsorção de

nitrito ocorreu na amostra de menor concentração inicial (50 mg/L) e a percentagem máxima adsorvida para esta concentração foi de 68%, aproximadamente; nas outras curvas o percentual adsorvido foi menor e ficou relativamente próximo (entre 53 a 58%, aproximadamente).

Ressalta-se que o carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía foi o substrato que correspondeu com a maior taxa de percentagem adsorvida. Porém, o equilíbrio do processo foi estabelecido num tempo de contato maior (240 min.) o que diminuiu sua eficiência na remoção de nitrito quando comparado aos substratos S₁ e S₅; partindo deste contexto percebe-se que o substrato S₇ foi menos eficiente na remoção deste adsorvato, pois o menor tempo gasto para o processo atingir o equilíbrio responde à maior eficiência (BRANDÃO, 2006).

Todavia, o formato das curvas de adsorção tracejadas no Gráfico 11, indica que o processo de adsorção em batelada utilizando-se o substratos S₇ foi eficiente e ocorreu dentro de uma uniformidade.

Na Tabela 11 se acham os resultados obtidos com a aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para o processo de adsorção de nitrito (NO₃⁻) usando-se o substrato S₇ em batelada. A correlação desses parâmetros permitiu avaliar sua eficiência e também possibilitou comparar a capacidade máxima de adsorção adquirida aplicando-se o modelo (q_{max}) com a quantidade máxima de adsorção adquirida experimentalmente no equilíbrio (q_e).

Tabela 11 – Parâmetros obtidos aplicando-se o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, para remoção de NO₃⁻ com o substrato S₇ em batelada.

C _i (mg/L)	q _e (mg/g)	q _{max} (mg/g)	q _e /q _{max} (%)	K ₂ × 10 ⁻⁴ (g/mg min.)	h × 10 ⁻¹ (mg/g min.)	R ²
50	16,859	17,241	97,782	8,00	2,38	0,999
100	27,591	27,778	99,326	0,40	0,03	1,000
150	40,128	41,667	96,307	0,10	0,17	1,000
200	57,372	58,824	97,532	0,10	0,18	1,000
250	72,485	76,923	94,230	0,03	0,18	0,999
300	83,986	90,909	92,385	0,01	0,06	1,000

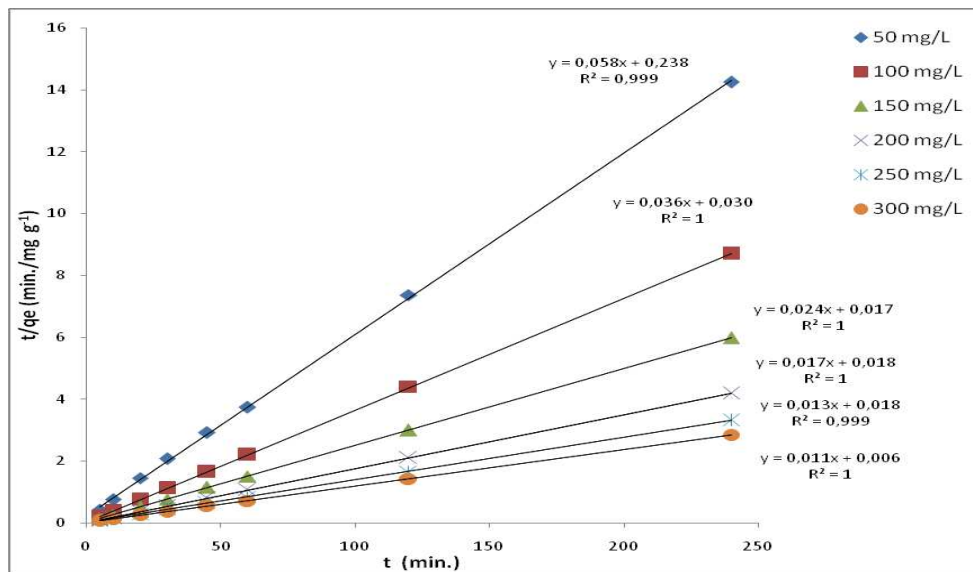
FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Na Tabela 11 estão elucidados os resultados obtidos aplicando-se o modelo cinético supramencionado; a correlação desses parâmetros em diferentes concentrações iniciais (c_i), indica a eficiência do processo de adsorção e este, por

sua vez, correspondeu a valores percentuais acima de 92%; os valores da velocidade de adsorção (h) e constante de adsorção (K_2), obtidos a partir da equação da reta foram diminuindo com o aumento da concentração inicial de nitrato na amostra.

A equação da reta, obtida interpolando os eixos, t/q_e (min./mg.g⁻¹) versus t (min.) no Gráfico 12, permite analisar quantitativamente o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem.

Gráfico 12 – Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem aplicado ao substrato S₇ em batelada.



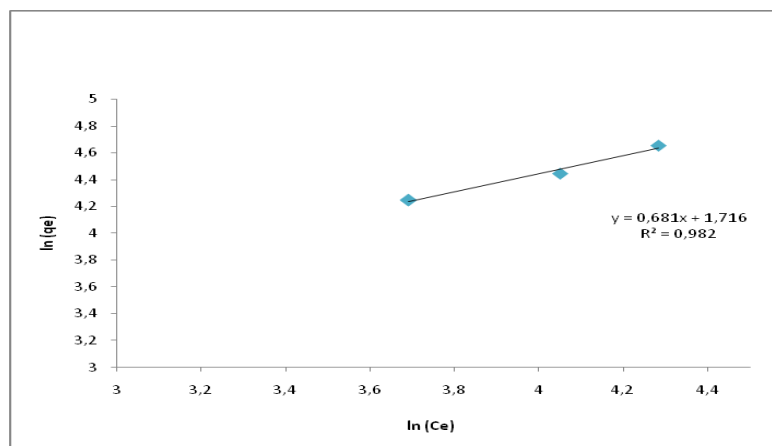
Assim, analisando os coeficientes de correlação das curvas (R^2) na Tabela 11, observa-se que os valores obtidos foram altos ($R^2 > 0,9$) o que mostra sua aplicabilidade e um comportamento favorável ao processo de adsorção do adsorvato nitrato pelo adsorvente carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía.

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) adquirida com a aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem ficou com valores muito próximos aos adquiridos experimentalmente no equilíbrio (q_e). Somada às demais análises dos parâmetros obtidos, esta correlação possibilitou afirmar que os dados experimentais seguiram o referido modelo.

O processo de adsorção em batelada, do íon nitrato pelo carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía, foi analisado usando-se o modelo das isotermas de adsorção de Langmuir, porém os dados experimentais não se ajustaram a essas isotermas.

O Gráfico 13 ilustra o resultado do processo de adsorção do adsorvato nitrato pelo substrato S₇, aplicando-se o modelo de isoterma de Freundlich. A equação da reta obtida graficamente por $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$, indica o comportamento do sistema de adsorção seguido pelo modelo.

Gráfico 13 – Modelo de isoterma de Freundlich seguido pelo substrato S₇.



A partir da equação da reta (Gráfico 13) foi possível calcular a constante de adsorção de Freundlich (K_F) e o expoente (n), em que ambos estão relacionados com a capacidade de adsorção e a heterogeneidade do material adsorvente.

Na Tabela 12 estão expostos os parâmetros obtidos aplicando-se o modelo de Freundlich para o processo de adsorção com o substrato S₇ e os valores dos parâmetros (n) e (K_F) foram obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear (Gráfico 13).

Tabela 12 – Parâmetros obtidos usando-se o modelo de isoterma de Freundlich para o substrato S₇.

t_e (min.)	$K_F \times 10^{-1}$ [(mg g^{-1}) (L mg^{-1}) ^{1/n}]	n	R^2
240	1,798	1,468	0,982

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Analisando os resultados expostos na Tabela 12 observa-se que o valor do coeficiente de correlação (R^2) foi satisfatório, pois ficou acima de 0,9; o parâmetro relativo à heterogeneidade do material adsorvente (n), se manteve dentro da faixa de aceitação ($1 < n < 10$), indicando o favorecimento do processo de adsorção ao modelo aplicado; mesmo assim, a correlação desses resultados possibilitou diagnosticar que os dados experimentais do sistema de adsorção se ajustaram à isoterma de Freundlich.

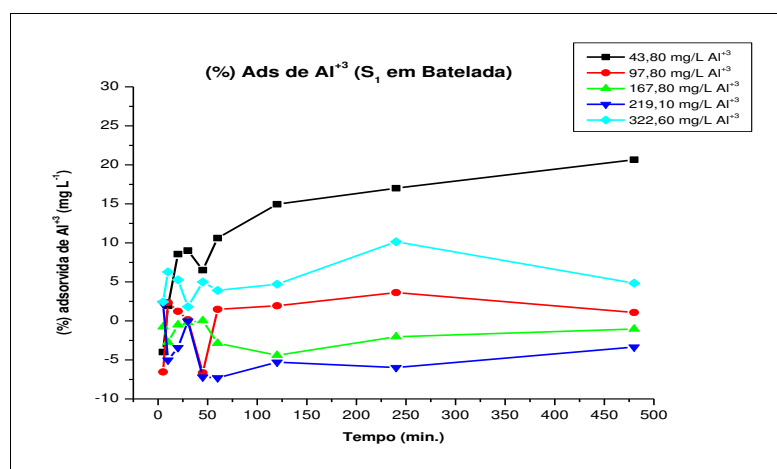
4.3.2 Adsorção de Alumínio em Sistema de Batelada

Os resultados da adsorção de alumínio usando-se o sistema de batelada estão ilustrados nos Gráficos e nas Tabelas deste item; o processo ocorreu utilizando-se uma massa definida dos substratos (S_1 – biomassa seca da *Salvinia* sp, S_5 – casca do marisco *Anomalocardia brasiliana* e S_7 – carvão ativado do endocarpo do coco-da-baía) e em diferentes concentrações iniciais do adsorvato Alumínio (43,80; 97,80; 167,80; 219,10 e 322,60 mg L⁻¹ de Al⁺³), preparadas com águas residuárias da ETA de Gravatá.

4.3.2.1 Adsorção de Alumínio em Batelada com o Substrato S_1

Utilizando-se da biomassa seca da planta aquática *Salvinia* sp (substrato S_1) e se adotando o mesmo sistema de batelada em diferentes concentrações, observa-se que o processo de adsorção do íon alumínio obedeceu ao comportamento visualizado no Gráfico 14, o qual ilustra as curvas de adsorção para o referido sistema de adsorção indicando o quantitativo adsorvido, em percentagem, pelo tempo de contato com o adsorvato alumínio. O formato das curvas revelou que este processo de adsorção não ocorreu de forma regular ou uniforme significando que houve bastante oscilação na adsorção do íon Al⁺³ pela biomassa seca da *Salvinia* sp.

Gráfico 14 – Percentagem adsorvida de Al⁺³ nas diferentes concentrações iniciais usando-se o substrato S_1 em batelada.



As propriedades físicas e químicas do substrato S₁ não favoreceram este processo de adsorção; supõe-se, portanto, que ocorreram interferências no processo de adsorção o que, possivelmente, pode ter sido interposto por materiais particulados presentes no substrato S₁ e/ou também pela própria interação de pares iônicos do adsorvato, quando em meios aquosos saturados ou de altas concentrações.

Segundo Schneider (2000), a biomassa dessa planta aquática contém em sua estrutura molecular, grupos funcionais (grupos carboxila) que detém a capacidade de reagir e fixar metais pesados; no entanto, suas características superficiais podem limitar a remoção de poluentes caso estes se encontrem em altas concentrações.

Analisando o comportamento da adsorção no Gráfico 14 observa-se que nas curvas obtidas em altas concentrações o processo ocorreu irregular e com bastante variação na adsorção, mas na curva de menor concentração inicial (43,80 mg/L Al⁺³), ocorreu uma uniformidade melhor no processo e se obteve a maior percentagem adsorvida; o equilíbrio da adsorção foi estabelecido em torno de 240 minutos.

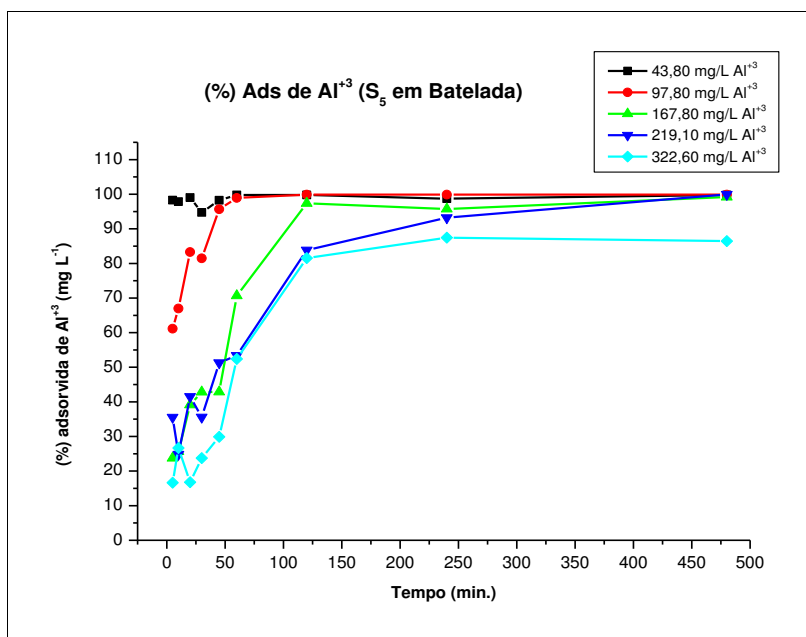
O processo de adsorção também foi analisado usando-se os modelos de cinética de pseudo-segunda-ordem, isoterma de adsorção de Langmuir e isoterma de adsorção de Freundlich embora os dados experimentais não se ajustaram a nenhum desses modelos.

4.3.2.2 Adsorção de Alumínio em Batelada com o Substrato S₅

Na sequência de Gráficos e Tabelas deste item serão mostrados e discutidos os resultados da adsorção do íon alumínio fazendo-se uso da casca do marisco *Anomalocardia brasiliiana* (substrato S₅) como adsorvente e se adotando o método de batelada.

O Gráfico 15 expressa a percentagem adsorvida de alumínio em função do tempo de contato com o substrato S₅ e as amostras estavam nas respectivas concentrações iniciais (43,80; 97,80; 167,80; 219,10 e 322,60 mg L⁻¹ de Al⁺³).

Gráfico 15 – Percentagem adsorvida de Al^{+3} nas diferentes concentrações iniciais e usando o substrato S_5 em batelada.



Analisando o delineamento das curvas de adsorção no Gráfico 15 é possível identificar o ponto em que o processo se estabilizou. O formato das curvas indica que o equilíbrio de adsorção foi estabelecido a partir do tempo de contato de 120 minutos.

Para a menor concentração inicial ($43,80 \text{ mg L}^{-1}$ de Al^{+3}) a curva de adsorção revelou que no tempo de contato de 5 minutos praticamente todo o alumínio foi adsorvido, indicando que houve uma intensa adsorção e depois o processo se estabilizou. Então, os primeiros instantes de contato do substrato S_5 com os íons Al^{+3} dissolvidos na amostra resultaram na maior frequência de adsorção justificando a eficiência do material adsorvente para esta concentração.

Para as demais concentrações iniciais as curvas elucidam que o aumento do teor de alumínio dissolvido no meio aquoso diminuiu progressivamente a percentagem adsorvida.

Por fim, é possível afirmar, avaliando o comportamento das curvas de adsorção que a partir do aumento da concentração do adsorvato se encontrou o rendimento máximo do substrato S_5 para a adsorção de alumínio (99,05%).

Na Tabela 13 se encontram os resultados obtidos com a aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para a adsorção de alumínio (Al^{+3}) através do substrato S_5 em batelada. A análise correlativa desses parâmetros

permite comparar a quantidade máxima de adsorção adquirida experimentalmente (q_e) e teoricamente (q_{max}) e avaliar se os dados experimentais seguem o modelo.

Tabela 13 – Parâmetros obtidos aplicando-se o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, para remoção de Al^{+3} em batelada e com o adsorvente substrato S_5 .

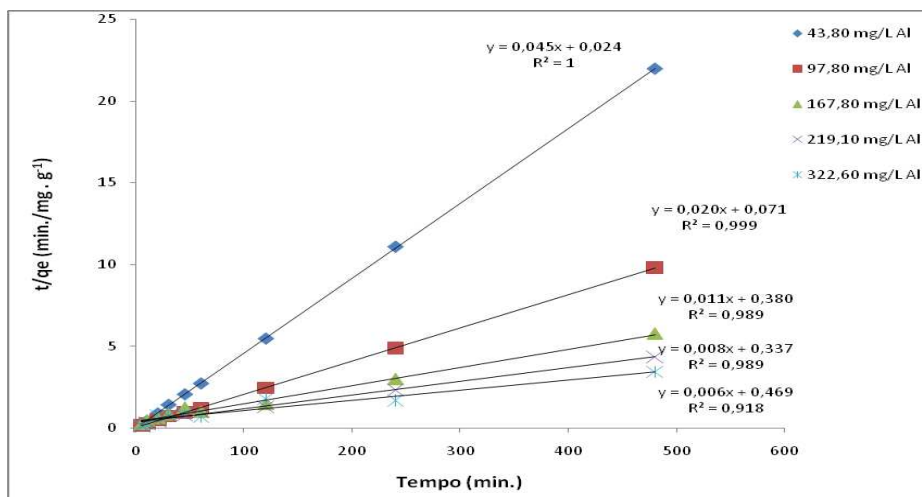
C_i (mg/L)	q_e (mg/g)	q_{max} (mg/g)	q_e/q_{max} (%)	$K_2 \times 10^{-4}$ (g/mg min.)	$h \times 10^{-1}$ (mg/g min.)	R^2
43,80	21,85	22,22	98,325	0,5	0,24	1,00
97,80	48,85	50,00	97,7	0,3	0,71	0,999
167,80	81,7	90,91	89,87	0,6	3,80	0,989
219,10	102,1	125,00	81,68	0,3	3,37	0,989
322,60	141,075	166,67	84,645	0,2	4,69	0,918

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Os resultados obtidos na Tabela 13 revelaram que a correlação de q_e/q_{max} teve alto valor percentual (acima de 97%) nas duas primeiras concentrações iniciais, e depois o rendimento foi caindo; a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem (K_2) diminuiu com o aumento da concentração inicial e a velocidade de adsorção (h) aumentou indicando que em baixas concentrações (C_i) ocorreu a maior intensidade das interações adsorvato/adsorvente, enquanto os coeficientes angular da equação da reta (R^2) ficaram acima de um valor considerável ($R^2 > 0,9$).

O Gráfico 16 apresenta os resultados da aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem na forma linear e a partir das equações das retas foi possível calcular as constantes e as velocidades de adsorção nas diferentes concentrações iniciais.

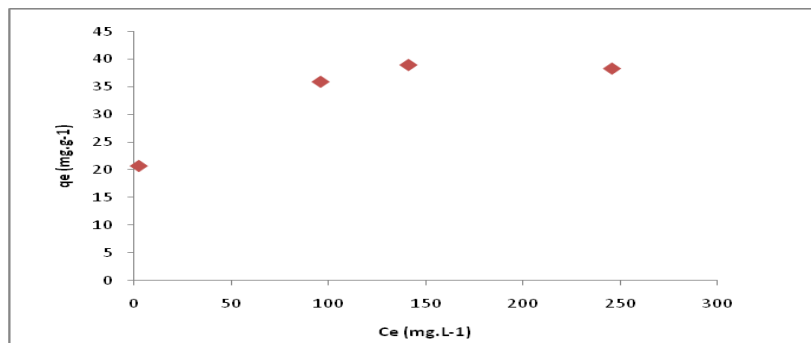
Gráfico 16 – Modelo cinético pseudo-segunda-ordem aplicado ao substrato S_5 , em batelada.



Ante a avaliação quantitativa e correlativa dos resultados pode-se assegurar que os dados experimentais supracitados se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem de Ho e McKay.

O processo de adsorção com o substrato S₅, foi analisado pelo modelo de isoterma de adsorção de Langmuir e o Gráfico 17 mostra a curva experimental obtida usando-se este modelo.

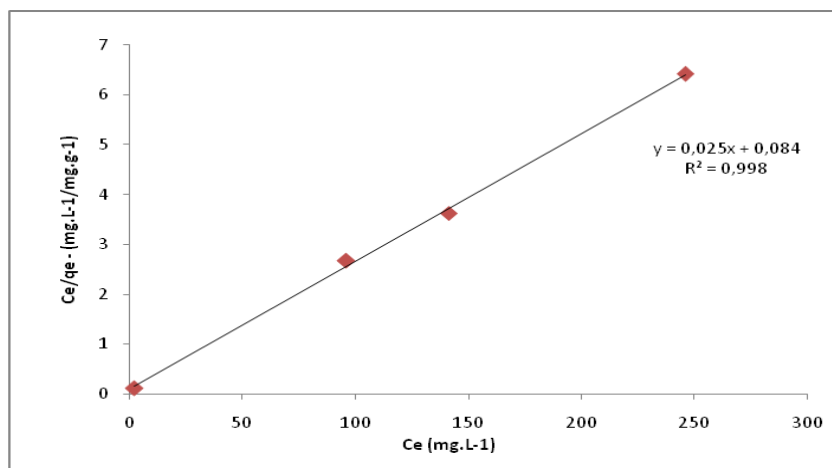
Gráfico 17 – Curva experimental obtida aplicando-se a isoterma de Langmuir para o substrato S₅ removendo Al⁺³, em batelada.



O formato da curva experimental no Gráfico 17 indica que o comportamento da adsorção do íon Al⁺³ pelo substrato S₅ pode ser classificado como favorável haja vista que houve uma equivalência com a curva ilustrada na Figura 1, o que classifica o mecanismo da isoterma de adsorção (RAULINO, 2011).

No Gráfico 18 obteve-se a equação da reta interpolando os eixos, C_e/q_e versus C_e e esta função linearizada também representa o modelo de isoterma de Langmuir.

Gráfico 18 – Modelo de isoterma de Langmuir seguido pelo substrato S₅ na remoção de Al⁺³, em batelada.



A partir da equação da reta ilustrada no Gráfico 18 é possível calcular a capacidade máxima de adsorção ($q_{max.}$) e a constante de Langmuir (K_L), usando-se os respectivos coeficientes angular e linear.

Na Tabela 14 estão expostos os resultados obtidos aplicando-se o modelo de isoterma de Langmuir para esse sistema de adsorção. A correlação do parâmetro obtido experimentalmente quantidade adsorvida (q_e), com o valor da capacidade máxima de adsorção ($q_{max.}$) adquirido evidenciaram a eficiência do substrato S_5 na remoção do íon alumínio.

Tabela 14 – Parâmetros do modelo de Langmuir para o substrato S_5 na remoção de Al^{+3} em batelada.

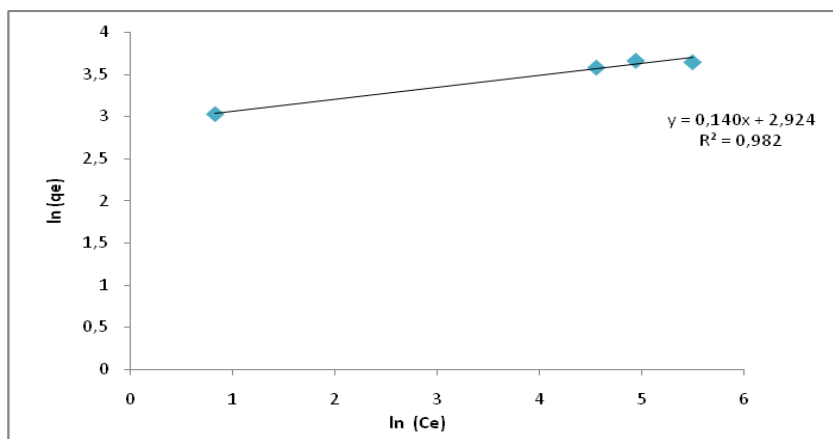
t_e (min.)	q_e ($mg\ g^{-1}$)	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	q_e/q_{max} (%)	$K_L \times 10^{-1}$ ($L\ mg^{-1}$)	R^2
120	38,98	40,00	97,44	2,98	0,998

FORNTE: Dados da pesquisa (2013).

Analisando os resultados expostos na Tabela 14, constata-se que os dados experimentais do processo de adsorção no equilíbrio se ajustaram ao modelo de isoterma de Langmuir; a confirmação da aplicabilidade do mencionado modelo pode ser assegurada avaliando os valores obtidos na porcentagem relativa (97,44%) e no coeficiente de correlação ($R^2 > 0,9$).

O Gráfico 19 expressa os resultados deste processo de adsorção aplicando o modelo de isoterma de Freundlich; a equação da reta obtida pela interpolação de $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$, foi usada para calcular os parâmetros expostos na Tabela 15 e averiguar o comportamento do modelo a ser seguido.

Gráfico 19 – Modelo de isoterma de Freundlich seguido pelo substrato S_5 na remoção de Al^{+3} , em batelada.



A Tabela 15 expõe os parâmetros com os valores obtidos a partir dos dados experimentais do processo de adsorção e calculados pela equação da reta (Gráfico 19); a constante de adsorção de Freundlich (K_F) e o expoente (n), expressam a capacidade de adsorção e a heterogeneidade do material particulado (substrato S_5).

Tabela 15 – Parâmetros obtidos usando-se o modelo de isoterma de Freundlich para o substrato S_5 .

t_e (min.)	n	$K_F \times 10^{-2}$ [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	R^2
120	7,143	5,372	0,982

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Analisando os resultados expostos na Tabela 15 observa-se que o valor do coeficiente de correlação foi alto ($R^2 > 0,9$) e o expoente adimensional (n) também ficou dentro da faixa correlativa ($1 < n < 10$), indicando que o processo de adsorção foi favorável ao modelo aplicado.

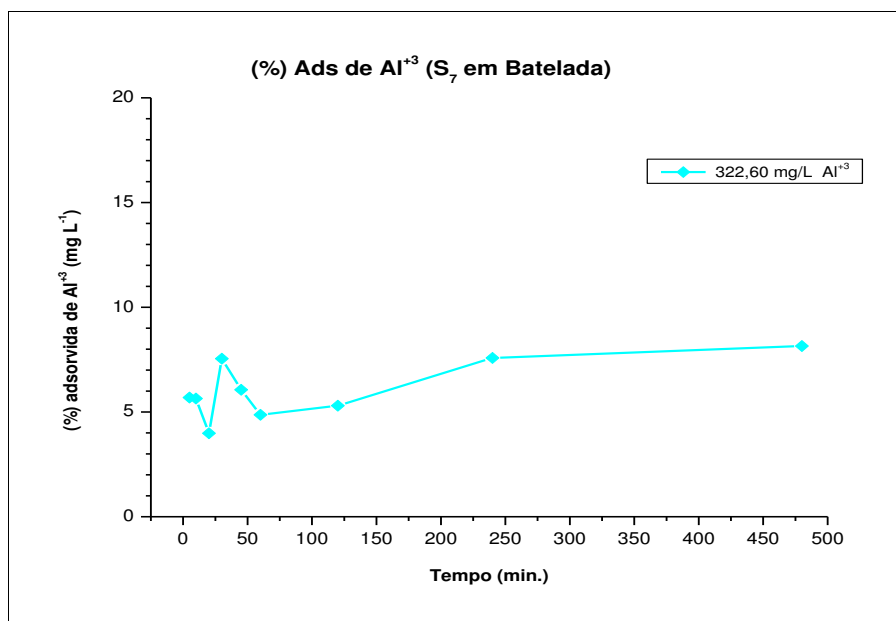
Portanto, com base na avaliação quantitativa e comparativa se presume que os resultados obtidos experimentalmente neste processo de adsorção se ajustaram à isoterma de Freundlich.

4.3.2.3 Adsorção de Alumínio em Batelada com o Substrato S_7

Neste processo foi utilizado o carvão ativado do endocarpo de coco-da-baía (substrato S_7) como adsorvente do alumínio e adotado o sistema de batelada nas mesmas variações de tempo de contato com este adsorvato (5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 240 e 480 min.) e nas concentrações iniciais diferenciadas (43,80; 97,80; 167,80; 219,10 e 322,60 mg L⁻¹ de Al⁺³)

O comportamento deste sistema de adsorção pode ser visualizado no Gráfico 20 que ilustra a curva de adsorção deste processo obtida interpolando os eixos, quantitativo adsorvido (em percentagem) versus o tempo de contato. O formato da curva revelou que a adsorção do alumínio (Al⁺³) pelo substrato S_7 foi irregular para a maior concentração inicial (322,60 mg/L de Al⁺³), com o valor máximo de percentagem adsorvida em torno 10%; para as demais concentrações iniciais não houve adsorção de alumínio.

Gráfico 20 – Percentagem adsorvida de Al^{+3} na concentração inicial de 322,60 mg/L e usando-se o substrato S_7 em batelada.



Avaliando o comportamento dessa adsorção (Gráfico 20) observa-se que o baixo rendimento do substrato S_7 na remoção do alumínio, significa que o processo de adsorção não foi satisfatório.

Este processo de adsorção foi analisado também, usando-se os modelos de cinética de pseudo-segunda-ordem, isoterma de adsorção de Langmuir e isoterma de adsorção de Freundlich, mas os dados experimentais não se ajustaram à nenhum destes modelos.

4.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA

Serão apresentados, neste item, os resultados obtidos com a investigação da adsorção dos íons NO_3^- e Al^{+3} pelos materiais adsorventes (S_1 – biomassa seca da *Salvinia* sp, S_5 – casca do marisco *Anomalocardia brasiliiana* e S_7 – carvão ativado do endocarpo do coco-da-baía), em diferentes concentrações iniciais dos adsorvatos usando-se o sistema de coluna com fluxo contínuo. Com os resultados foi possível avaliar o processo de adsorção adotado experimentalmente.

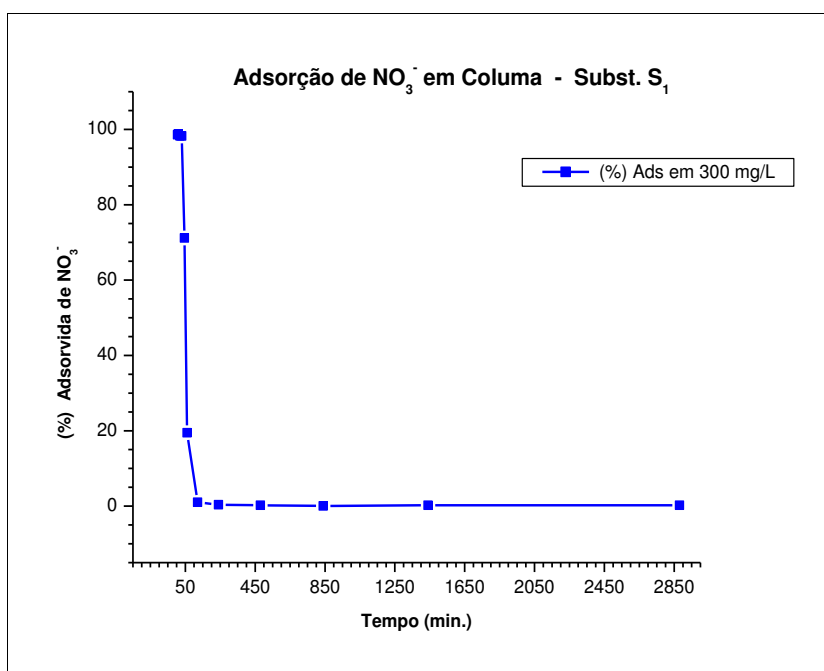
4.4.1 Adsorção de Nitrato em Sistema de Coluna

Os resultados da adsorção de nitrato a partir do sistema em coluna estão ilustrados na sequência de Gráficos e Tabelas deste item e os experimentos ocorreram utilizando-se a concentração inicial de 300 mg/L deste adsorvato (NO_3^-) com massa definida dos substratos (S_1 , S_5 e S_7).

4.4.1.1 Adsorção de Nitrato em Coluna com o Substrato S_1

O Gráfico 21 ilustra a curva de adsorção obtida, em percentagem, pela variação do tempo de contato do adsorvato (NO_3^-) com o adsorvente (substrato S_1). Analisando a curva de adsorção, observa-se que o substrato S_1 apresentou resultados satisfatórios ao processo de adsorção em coluna, visto que a remoção de nitrato foi de 99,8% e o equilíbrio deste processo foi estabelecido no tempo de contato de 120 minutos; a partir do ponto de equilíbrio a adsorção foi mínima, sinal de que o sistema atingiu a saturação, ou seja, o substrato S_1 praticamente não conseguiu adsorver o nitrato.

Gráfico 21 – Curva da adsorção de NO_3^- (em percentagem), com o substrato S_1 em coluna.

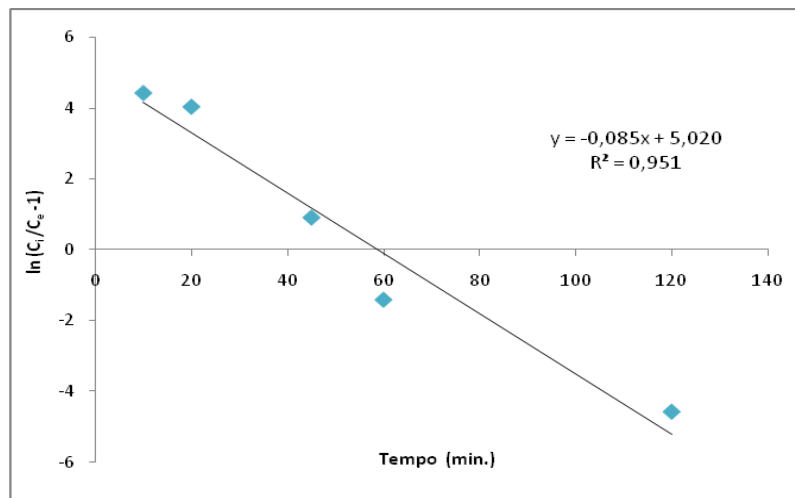


A curva de adsorção exposta no Gráfico 21 revelou que nesta concentração inicial de nitrato e para a vazão do sistema estabelecida em 1,0 L/h, o substrato S₁ demonstrou ser bastante eficiente, uma vez que o equilíbrio do processo de adsorção foi estabelecido com alta percentagem adsorção, chegando ao valor próximo de 100%.

A adsorção do nitrato pelo substrato S₁, em coluna também foi analisado usando-se o modelo de isoterma descrito por Thomas (1948), o qual é bastante aplicado a processos de adsorção em coluna com fluxo contínuo.

O Gráfico 22 ilustra o resultado da adsorção do íon nitrato pelo substrato S₁ aplicando-se o modelo de isoterma de Thomas. A equação da reta na forma linear foi obtida pela interpolação dos eixos, $\ln(C_i/C_e - 1)$ versus o tempo de contato (min.) e se aplicando a expressão matemática referenciada neste trabalho como a Equação 12. Só assim foi possível descrever o comportamento do sistema de adsorção adotado.

Gráfico 22 – Modelo de isoterma de Thomas, seguido pelo substrato S₁ na remoção de NO₃⁻ em coluna.



Na Tabela 16 estão expostos os parâmetros obtidos aplicando-se o mencionado modelo ao processo de adsorção em coluna com o substrato S₁. A partir dos resultados foi possível correlacionar a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio (q_e), obtida experimentalmente, com o valor da capacidade máxima de adsorção ($q_{max.}$) encontrada aplicando-se o modelo.

Tabela 16 – Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Thomas para o substrato S₁ na remoção de NO₃⁻ em coluna.

C _i (mg/L)	t _e (min.)	q _e (mg g ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	q _e /q _{max} (%)	K _{Th} × 10 ⁻⁴ (L mg ⁻¹)	R ²
300	120	55,42	59,06	93,83	2,83	0,951

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

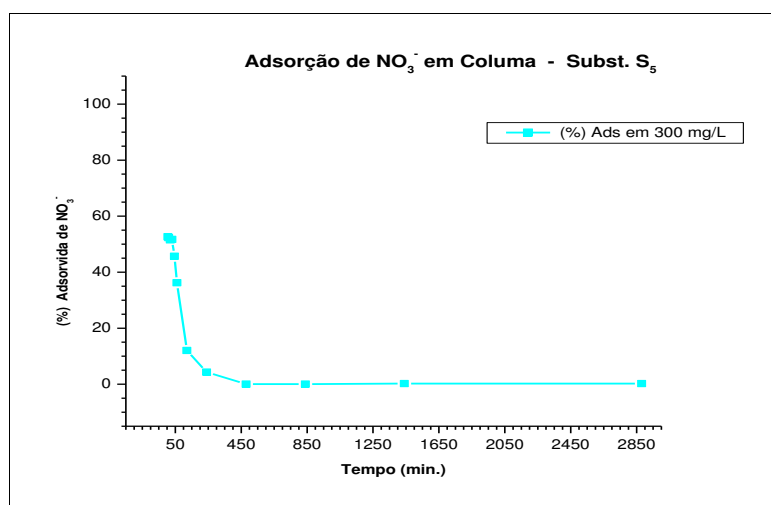
Analisando os resultados expostos na Tabela 16 observa-se que os dados experimentais do processo de adsorção no equilíbrio (adsorvato/adsorvente) se ajustaram ao modelo de isoterma de Thomas.

A correlação dos parâmetros obtidos justificou a aplicabilidade deste modelo. Pois, a comparação dos valores quantitativos adsorvidos revelou a eficiência do sistema de adsorção, que ficou em torno de 93,83% e com o coeficiente de correlação (R²) acima de 0,9.

4.4.1.2 Adsorção de Nitrato em Coluna com o Substrato S₅

Os resultados do processo de adsorção em coluna para o substrato S₅ foram menos eficientes quando comparados aos adquiridos com o substrato S₁, pois a remoção do adsorvato foi de aproximadamente 53% e, o equilíbrio da adsorção ocorreu a partir do tempo de contato de 480 minutos. O Gráfico 23 ilustra a curva do percentual adsorvido em função do tempo de contato entre o adsorvato/adsorvente.

Gráfico 23 – Curva da adsorção de NO₃⁻ (em porcentagem) com o substrato S₅ em coluna.

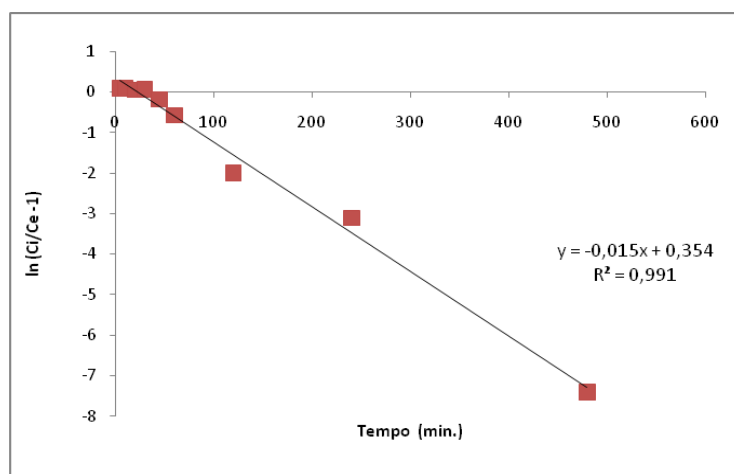


A presente curva (Gráfico 23) permite avaliar o comportamento do sistema de adsorção para o substrato S_5 e o formato da curva revelou que a percentagem adsorvida vai caindo na medida em que o tempo de contato com adsorvato se alonga, indicando uma regularidade no processo de adsorção.

Quando o sistema de adsorção entra no estado de equilíbrio, significa que a relação adsorvato/adsorvente atingiu o ponto de saturação e o processo de adsorção foi estabilizado.

A aplicabilidade dos dados experimentais deste processo foi verificada usando-se o modelo de Thomas e o resultado da aplicação pode ser visualizado no Gráfico 24, o qual expressa a equação da reta na forma linear, obtida interpolando-se os eixos, $\ln(C_i/C_e - 1)$ versus o tempo de contato. Analisando graficamente o sistema, percebe-se que a adsorção foi satisfatória ao modelo aplicado. Isto pode ser confirmado pelo o valor do coeficiente de correlação obtido ($R^2 > 0,9$). No entanto, o rendimento do processo de adsorção ficou por volta de 54%, conforme indicado pelo parâmetro correlativo (q_e/q_{max}) na Tabela 17.

Gráfico 24 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pelo substrato S_5 na remoção de NO_3^- em coluna.



É notável, no delineamento do Gráfico 24, que a maioria dos pontos obtidos pela interpolação, se manteve abaixo de zero (com valores negativos no eixo $\ln C_i/C_e - 1$), indicando que o coeficiente angular ficou negativo na equação da reta.

Constam, na Tabela 17, os parâmetros que mostram a síntese da aplicação do modelo de Thomas a este processo de adsorção. A partir da análise dos resultados é plausível afirmar que os dados experimentais se ajustaram ao supramencionado modelo de isoterma.

Tabela 17 – Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Thomas para o substrato S₅ na remoção de NO₃⁻ em coluna.

C _i (mg/L)	t _e (min.)	q _e (mg g ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	q _e /q _{max} (%)	K _{Th} × 10 ⁻⁵ (L mg ⁻¹)	R ²
300	480	12,79	23,60	54,19	5,00	0,991

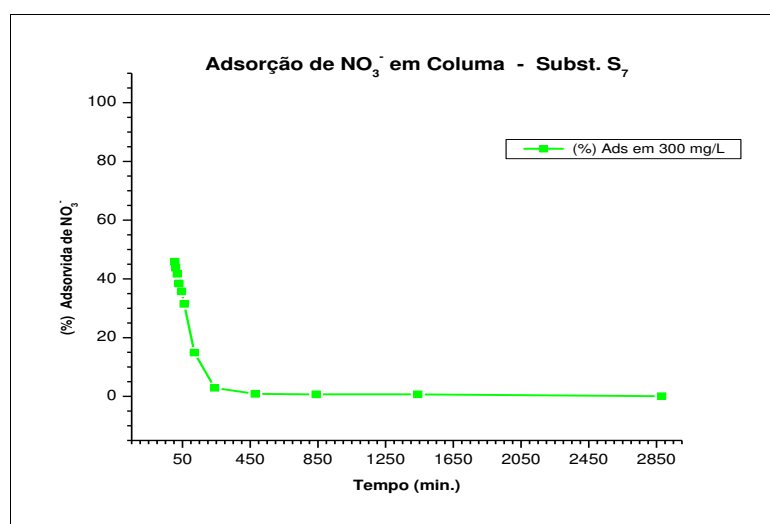
FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Esta confirmação ocorreu mediante as avaliações quantitativas e correlativas dos parâmetros analisados na Tabela 17. Portanto, esta análise investigativa possibilitou dimensionar o comportamento do processo de adsorção, usando-se a casca do marisco como o agente removedor do poluente nitrato presente nas amostras de águas residuárias da ETA de Gravatá.

4.4.1.3 Adsorção de Nitrato em Coluna com o Substrato S₇

Para o substrato, carvão ativado do endocarpo do coco-da-baía, o sistema de adsorção em coluna ocorreu conforme ilustração gráfica (Gráfico 25) e a curva obtida descreve o comportamento deste processo.

Gráfico 25 – Curva da adsorção de NO₃⁻ (em porcentagem) com o substrato S₇ em coluna.



O formato da curva indica que a adsorção do íon nitrato ocorreu regularmente, porém com menos eficiência que os substratos S₁ e S₅. Pois, o valor máximo do percentual adsorvido ficou abaixo de 50% e o equilíbrio da adsorção se deu a partir do tempo de contato de 480 minutos.

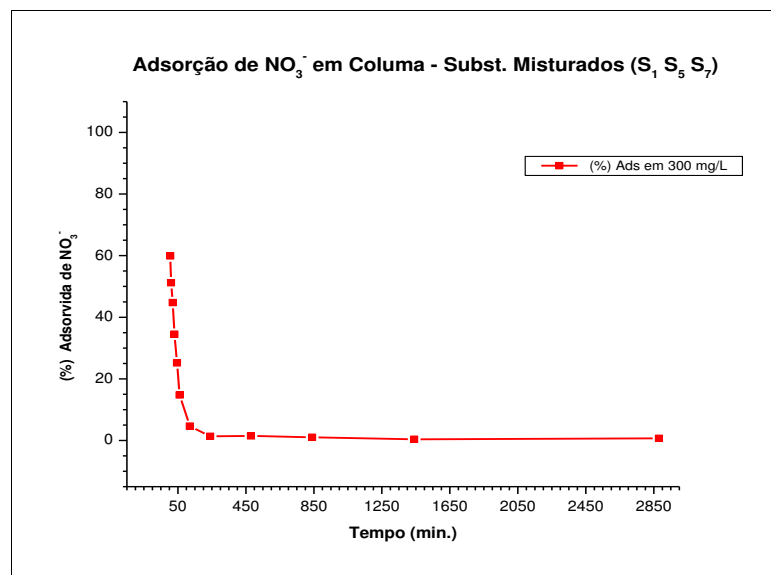
O comportamento da adsorção do íon nitrato pelo substrato S₇, em coluna, também foi examinado usando a isoterma de adsorção de Thomas, mas a aplicabilidade dos dados obtidos experimentalmente não correspondeu satisfatoriamente e, portanto, os resultados deste processo de adsorção não se ajustaram ao referido modelo.

4.4.1.4 Adsorção de Nitrato em Coluna com os Substratos Misturados

Neste processo foram utilizados os três substratos misturados (S₁, S₅ e S₇), como adsorventes do íon nitrato adotando-se o sistema em coluna com fluxo contínuo e nas seguintes condições: concentração inicial de 300 mg/L de NO₃⁻ e o sistema analisado no tempo de contato de 5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 240 e 480 840, 1440 e 2880 minutos.

O Gráfico 26 elucida o comportamento desse sistema de adsorção a partir da curva obtida interpolando os eixos, percentual da quantidade adsorvida versus o tempo de contato com o adsorvato.

Gráfico 26 – Curva da adsorção de NO₃⁻ (em percentagem) com a mistura dos substratos (S₁, S₅ e S₇) em coluna.



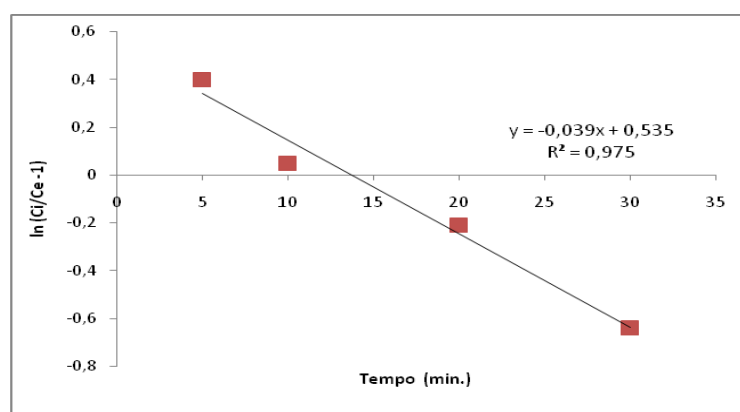
Em análise à curva de adsorção pode-se dizer que o processo ocorreu de forma regular e o rendimento desta adsorção foi de aproximadamente 60%. O formato da curva presume que o equilíbrio da adsorção foi estabelecido no tempo de contato de 240 minutos. Os resultados obtidos misturando os três adsorventes

indicam que houve uma melhora no rendimento deste processo de adsorção, confirmação que é possível, quando se comparam esses dados experimentais com os dos substratos S₅ e S₇, obtidos individualmente.

Ainda analisando o comportamento dessa adsorção a partir da mistura dos adsorventes, percebeu-se que o tempo de equilíbrio foi adiantado quando comparado ao processo de adsorção usando-se o substrato S₁ (individualmente) e foi antecipado quando correlacionado com os resultados dos processos de adsorção usando-se os substratos S₅ e S₇.

O processo de adsorção, usando-se a mistura de substratos (S₁, S₅ e S₇), foi analisado ao se aplicar o modelo de Thomas e a explicação desta aplicabilidade pode ser visualizada no Gráfico 27.

Gráfico 27 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pela mistura de substratos (S₁, S₅ e S₇) na remoção de NO₃⁻ em coluna.



Analisando o resultado desta aplicação pode-se afirmar que o processo de adsorção do nitrato com os adsorventes misturados correspondeu ao modelo de Thomas, pois o coeficiente de correlação (R^2) ficou acima de 0,9. Com os parâmetros mostrados na Tabela 18 é possível efetivar esta confirmação, comparando os valores da quantidade máxima de adsorção adquirida experimentalmente (q_e) com a quantidade obtida aplicando-se o modelo de Thomas (q_{max}).

Tabela 18 – Parâmetros do modelo de Thomas para os substratos misturados (S₁ S₅ e S₇) na remoção de NO₃⁻ em coluna.

C _i (mg/L)	t _e (min.)	q _e (mg g ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	q _e /q _{max} (%)	K _{Th} × 10 ⁻⁴ (L mg ⁻¹)	R ²
300	240	9,95	13,72	72,51	1,30	0,975

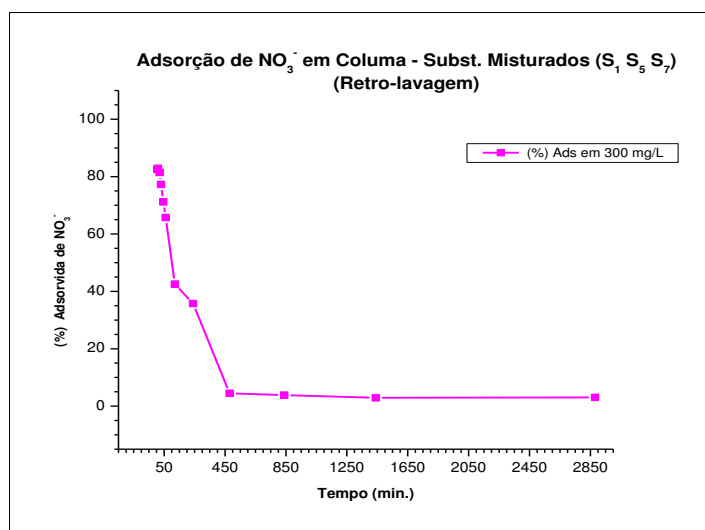
FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Com base nos resultados da Tabela 18, pode-se afirmar que o processo de adsorção usando-se as massas dos adsorventes misturadas na coluna, foi satisfatório diante da aplicação do modelo de Thomas, haja vista que correspondeu a um grau de eficiência superior a 72%; notadamente, os dados experimentais obtidos se ajustaram a este modelo de isoterma utilizado.

Após o processo de adsorção ter atingido a saturação, que foi justamente no ponto em que o equilíbrio se estabeleceu, o sistema em coluna passou por uma retrolavagem; esta operação foi realizada com a água tratada pela CAGEPA, a qual é disponibilizada ao consumo humano cuja quantidade usada foi de 1 litro (valor correspondente a aproximadamente 10% do volume acumulado que passou na coluna até o equilíbrio).

Depois da retrolavagem do sistema de adsorção com os três substratos misturados, deu-se continuidade ao processo de adsorção e o Gráfico 28 mostra a curva obtida a partir do percentual adsorvido de nitrato, em função do tempo de contato.

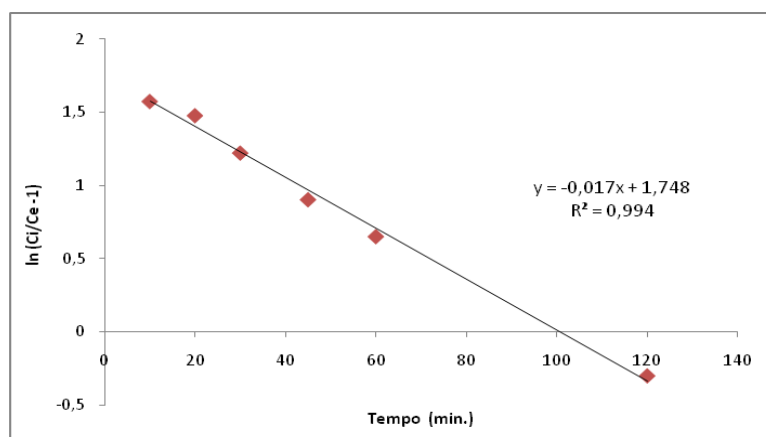
Gráfico 28 – Curva de adsorção do NO_3^- (em porcentagem) com a mistura dos substratos (S_1 , S_5 e S_7) após a retrolavagem do sistema.



O formato da curva revelou que o processo de adsorção ocorreu de forma regular e com rendimento acima de 80%. Observa-se também, no Gráfico 28, que o equilíbrio da adsorção foi estabelecido no tempo de contato de 480 minutos. Deste modo, os resultados obtidos misturando-se os três adsorventes (S_1 , S_5 e S_7) e se efetuando o procedimento da retrolavagem, foi considerado satisfatório.

Também, foi examinada a aplicabilidade dos dados experimentais deste processo de adsorção usando-se o modelo de isoterma de Thomas em que o Gráfico 29 ilustra o resultado obtido nesta aplicação.

Gráfico 29 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pela mistura de substratos (S_1 , S_5 e S_7) na remoção de NO_3^- após a retrolavagem do sistema.



O resultado desta aplicação revelou que o processo de adsorção em análise também foi correspondido pelo modelo de isoterma de Thomas e a equação da reta exposta no Gráfico 29 dispõe de um coeficiente de correlação (R^2) superior a 0,9.

Na Tabela 19 se encontram os parâmetros indicativos da eficiência deste sistema de adsorção obtidos comparando-se os valores da quantidade máxima adsorvida experimentalmente (q_e) com a quantidade adquirida aplicando-se o modelo de Thomas (q_{max}).

Tabela 19 – Parâmetros do modelo de Thomas para os substratos misturados (S_1 , S_5 e S_7) na remoção de NO_3^- , após a retrolavagem do sistema em coluna.

C_i (mg/L)	t_e (min.)	q_e (mg g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	q_e/q_{max} (%)	$K_{Th} \times 10^{-5}$ (L mg ⁻¹)	R^2
300	480	93,78	102,82	91,21	5,67	0,994

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Diante da avaliação correlativa e quantitativa dos resultados da Tabela 19 considera-se que o processo de adsorção usando-se as massas dos adsorventes misturadas e efetuada a retrolavagem do sistema, foi satisfatório ao modelo de Thomas de vez que apresentou uma eficiência por volta de 91%. Portanto, os dados experimentais obtidos com a retrolavagem do sistema em coluna também se ajustaram ao modelo de isoterma aplicado.

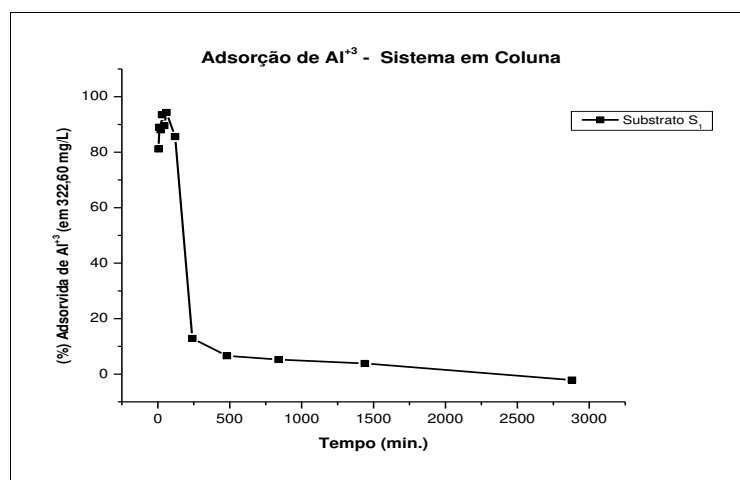
4.4.2 Adsorção do Alumínio em Sistema de Coluna

Os resultados do processo de adsorção do íon alumínio (Al^{+3}) em sistema de coluna com fluxo contínuo, podem ser visualizados nos Gráficos e nas Tabelas deste item, os quais serão discutidos e correlacionados de forma a elevar o nível de entendimento e compreensão. Os experimentos foram realizados com a concentração inicial de 322,60 mg/L de Al^{+3} , para massas definidas de substratos (S_1 , S_5 e S_7).

4.4.2.1 Adsorção de Alumínio em Coluna com o Substrato S_1

O Gráfico 30 expõe a curva de adsorção obtida em porcentagem, a partir da remoção do alumínio (Al^{+3}) pelo adsorvente biomassa seca da planta *Salvinia* sp (substrato S_1).

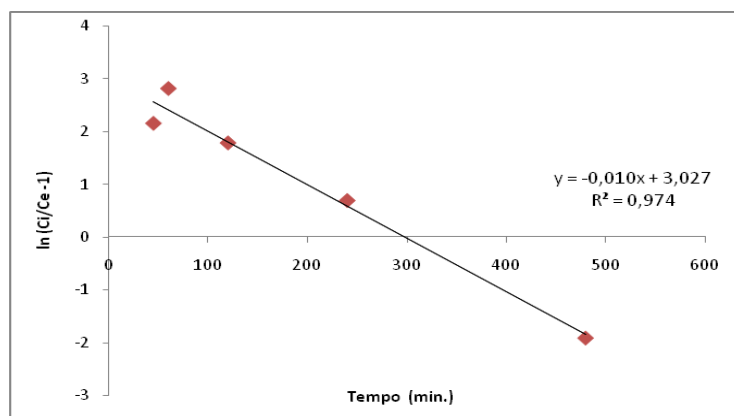
Gráfico 30 – Curva da adsorção de Al^{+3} (em porcentagem) com o substrato S_1 em coluna.



O formato da curva indica que a adsorção do íon Al^{+3} ocorreu com oscilação nos primeiros tempos de contato, adsorvente/adsorvato e depois regularizou. O resultado deste processo foi satisfatório e correspondeu à percentual de adsorção na ordem de 94%, com o equilíbrio estabelecido no tempo de contato de 240 minutos (ponto de saturação do sistema).

O modelo de Thomas foi seguido pelo sistema de adsorção do alumínio em coluna, usando-se o substrato S_1 ; o resultado desta aplicação pode ser observado no Gráfico 31.

Gráfico 31 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pelo substrato S₁ na remoção de Al⁺³ em coluna.



A equação da reta obtida pela interpolação dos eixos no Gráfico 31 apontou para um alto valor do coeficiente de correlação ($R^2 > 0,9$); tal resultado indica que o referido processo de adsorção foi correspondido pelo modelo de isoterma de Thomas.

Na Tabela 20 se encontram os parâmetros avaliativos da aplicabilidade do modelo de Thomas, a correlação desses, indicou o grau de eficiência desse sistema de adsorção.

Tabela 20 – Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Thomas para o substrato S₁ na remoção de Al⁺³ em coluna.

C _i (mg/L)	t _e (min.)	q _e (mg g ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	q _e /q _{max} (%)	K _{Th} × 10 ⁻⁵ (L mg ⁻¹)	R ²
322,60	240	294,80	325,50	90,57	3,100	0,974

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

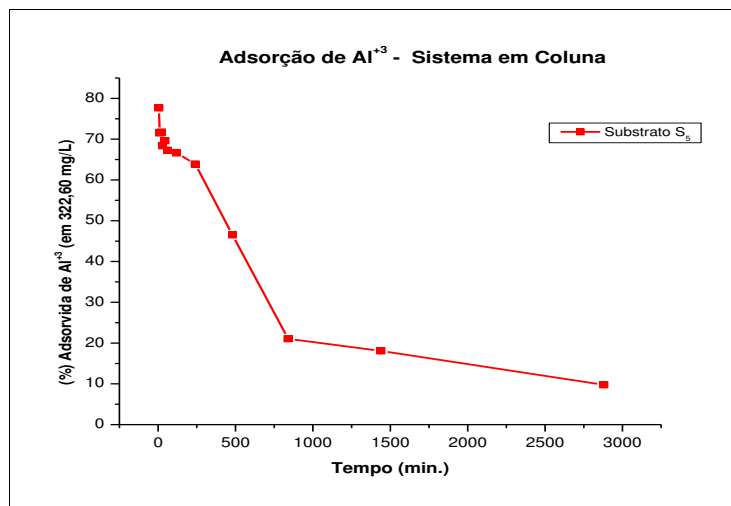
Os resultados obtidos na Tabela 20 indicaram que o processo de adsorção usando-se o substrato S₁ para remover Al⁺³, foi satisfatório ao modelo de Thomas; a eficiência deste substrato, que pode ser indicado pelo percentual correlativo, foi superior a 90%. Assim sendo, os dados experimentais obtidos neste sistema de adsorção se ajustaram ao modelo de isoterma aplicado.

4.4.2.2 Adsorção de Alumínio em Coluna com o Substrato S₅

O Gráfico 32 ilustra a curva da percentagem adsorvida obtida a partir da remoção do alumínio (Al⁺³) sob o sistema de coluna com fluxo contínuo e se usando

o substrato S₅, adsorvente casca de marisco (mexilhão - de nomenclatura *Anomalocardia brasiliana*).

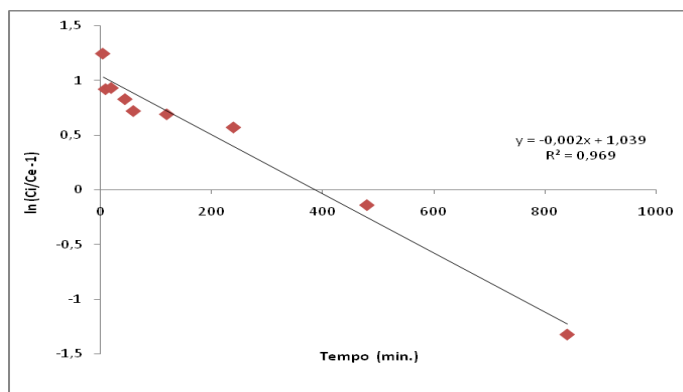
Gráfico 32 – Curva da adsorção de Al⁺³ (em percentagem) com o substrato S₅ em coluna.



O formato da curva indica que a adsorção do íon Al⁺³ ocorreu de forma regular; todavia, o equilíbrio da adsorção neste processo foi parcialmente estabelecido no tempo de contato de 840 minutos; Transcorrido este tempo o sistema prosseguiu com uma leve adsorção até o contato final (2880 min.). No Gráfico 35 está indicada a quantidade máxima adsorvida, que ficou próximo de 80%. Diante do percentual adsorvido é possível asseverar que o processo foi correspondido e/ou satisfatório.

O Gráfico 33 expressa a aplicabilidade deste sistema de adsorção ao modelo de isoterma de Thomas; o resultado desta aplicação pode ser interpretado analisando-se o perfil do gráfico, a equação da reta e o valor do coeficiente de correlação obtido (R²).

Gráfico 33 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pelo substrato S₅ na remoção de Al⁺³ em coluna.



Observa-se, no Gráfico 33, que o valor obtido do coeficiente de correlação foi alto ($R^2 > 0,9$), indicando que o processo de adsorção correspondeu ao modelo de isoterma de Thomas.

Na Tabela 21 estão descritos os parâmetros avaliativos da aplicabilidade deste modelo possibilitando, assim, verificar a eficiência/rendimento do sistema de adsorção em coluna, com o substrato S₅ removendo alumínio.

Tabela 21 – Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Thomas para o substrato S₅ na remoção de Al⁺³ em coluna.

C _i (mg/L)	t _e (min.)	q _e (mg g ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	q _e /q _{max} (%)	K _{Th} × 10 ⁻⁶ (L mg ⁻¹)	R ²
322,60	840	276,70	585,52	47,26	6,00	0,969

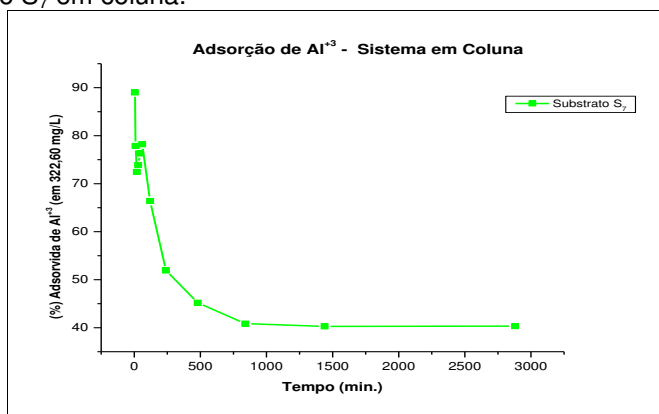
FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Analisando os resultados obtidos na Tabela 21 observa-se que, apesar do alto valor do coeficiente de correlação (R^2), o percentual correlativo ficou abaixo de 50%; tal percentual indica que o processo de adsorção com o substrato S₅ para remover alumínio (Al⁺³) teve baixo índice de satisfação quando comparado com a aplicabilidade obtida fazendo uso do substrato S₁ ao modelo de Thomas (ficou acima de 90%). Logo, os dados experimentais obtidos neste sistema de adsorção se ajustaram moderadamente a este modelo de isoterma.

4.4.2.3 Adsorção de Alumínio em Coluna com o Substrato S₇

O Gráfico 34 ilustra a curva da percentagem adsorvida obtida aplicando-se os dados da adsorção do alumínio (Al⁺³) e usando o substrato S₇ em coluna com fluxo contínuo.

Gráfico 34 – Curva da adsorção de Al⁺³ (em percentagem) com o substrato S₇ em coluna.

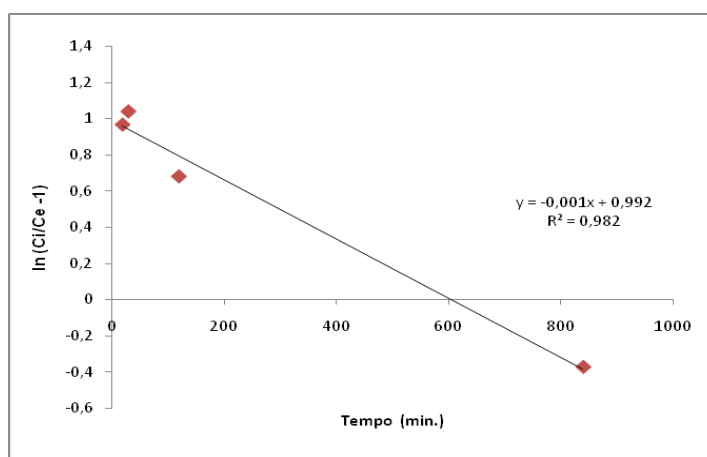


O formato da curva indica que na adsorção do alumínio (Al^{+3}) ocorreu pequena oscilação nos primeiros tempos de contato e depois o sistema foi regularizado; o equilíbrio da adsorção neste processo foi estabelecido no tempo de contato de 840 minutos e a partir deste ponto o sistema atingiu a saturação.

Analisando o quantitativo adsorvido observa-se que o substrato S_7 conseguiu adsorver aproximadamente 90% do alumínio presente na amostra de água residuária em análise. Entretanto, o resultado deste processo de adsorção foi satisfatório e correspondeu a um percentual adsorvido considerado relativamente alto.

Utilizando-se do modelo de Thomas os dados experimentais deste sistema de adsorção foram analisados objetivando averiguar sua aplicabilidade cujo resultado obtido pode ser visualizado no Gráfico 35.

Gráfico 35 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pelo substrato S_7 na remoção de Al^{+3} em coluna.



No Gráfico 35 o coeficiente de correlação obtido foi alto ($R^2 > 0,9$) indicando que o processo de adsorção atendeu ao modelo de isoterma de Thomas; os parâmetros avaliativos da aplicabilidade deste modelo estão expostos na Tabela 22.

Tabela 22 – Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Thomas para o substrato S_7 na remoção de Al^{+3} em coluna.

C_i (mg/L)	t_e (min.)	q_e (mg g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	q_e/q_{max} (%)	$K_{Th} \times 10^{-6}$ (L mg ⁻¹)	R^2
322,60	840	279,40	1066,73	26,19	3,10	0,982

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

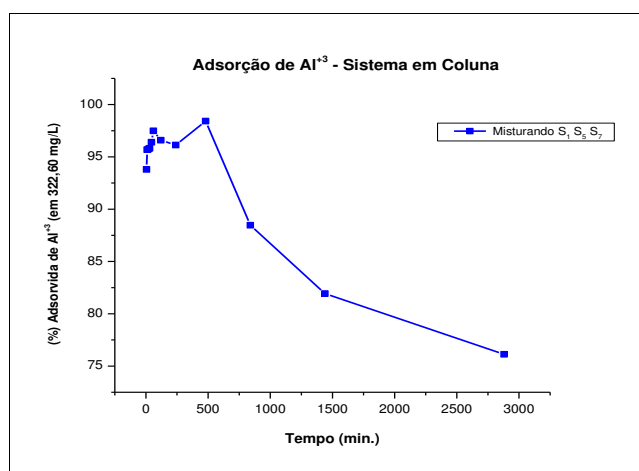
Analisando os resultados obtidos na Tabela 22 observa-se que o parâmetro indicativo do percentual correlativo (q_e/q_{max}) foi baixo, aproximadamente 26%, condições em que se pode afirmar que o processo de adsorção usando-se o substrato S_7 para remover alumínio (Al^{+3}) ficou com baixo nível de satisfação quando correlacionado com a aplicabilidade obtida utilizando o substrato S_1 ($q_e/q_{max} > 90\%$). Observa-se, ainda, que o valor correspondente à constante de Thomas (K_{Th}) foi considerado baixo ($3,10 \times 10^{-6}$ L/mg), sabendo-se que este está correlacionado ao coeficiente angular da equação da reta; portanto, os dados experimentais obtidos nesse sistema de adsorção pouco se ajustaram ao modelo de Thomas.

4.4.2.4 Adsorção de Alumínio em Coluna com os Substratos Misturados

Serão apresentados, neste item, os resultados do processo de adsorção usando-se os três substratos misturados (S_1 , S_5 e S_7) para adsorver alumínio e também com a retrolavagem deste sistema. As condições adotadas foram as mesmas utilizadas nos processos de adsorção desses substratos, separadamente (concentração inicial de 322,60 mg/L de Al^{+3} e no tempo de contato de 5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 240 e 480 840, 1440 e 2880 min.).

O Gráfico 36 expressa o comportamento do sistema de adsorção com a mistura dos substratos e a partir da curva pode-se avaliar o processo de adsorção ocorrido.

Gráfico 36 – Curva da adsorção de Al^{+3} (em percentagem) com a mistura dos substratos (S_1 , S_5 e S_7) em coluna.

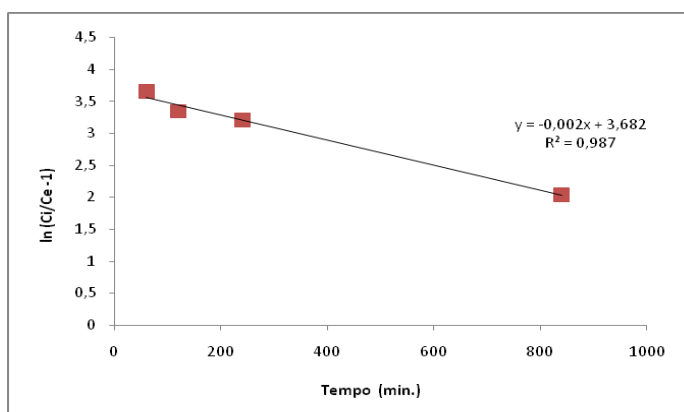


O formato da curva indica que o processo de adsorção sofreu oscilação nos primeiros tempos de contato e depois foi regularizado; a percentagem máxima

adsorvida foi de aproximadamente 98%. O sistema de adsorção não foi totalmente saturado no tempo de contato investigado e, portanto, o equilíbrio do processo não foi estabelecido, significando que o íon Al^{+3} continua sendo adsorvido.

O processo de adsorção, usando a mistura de substratos (S_1 , S_5 e S_7) também foi analisado aplicando-se o modelo de Thomas e no Gráfico 37 pode ser visualizado o resultado desta aplicação.

Gráfico 37 – Modelo de isoterma de Thomas seguido pela mistura de substratos (S_1 , S_5 e S_7) na remoção de Al^{+3} em coluna.



O resultado desta aplicação indica que o processo de adsorção do alumínio pelos referidos adsorventes misturados correspondeu ao modelo de Thomas e o valor do coeficiente de correlação (R^2) ficou acima de 0,9; na Tabela 23 são apresentados os parâmetros que podem confirmar tal aplicabilidade.

Tabela 23 – Parâmetros do modelo de Thomas para os substratos misturados (S_1 , S_5 e S_7) na remoção de Al^{+3} em coluna.

C_i (mg/L)	t_e (min.)	q_e (mg g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	q_e/q_{max} (%)	$K_{Th} \times 10^{-6}$ (L mg ⁻¹)	R^2
322,60	2880	326,10	1979,69	16,47	6,20	0,987

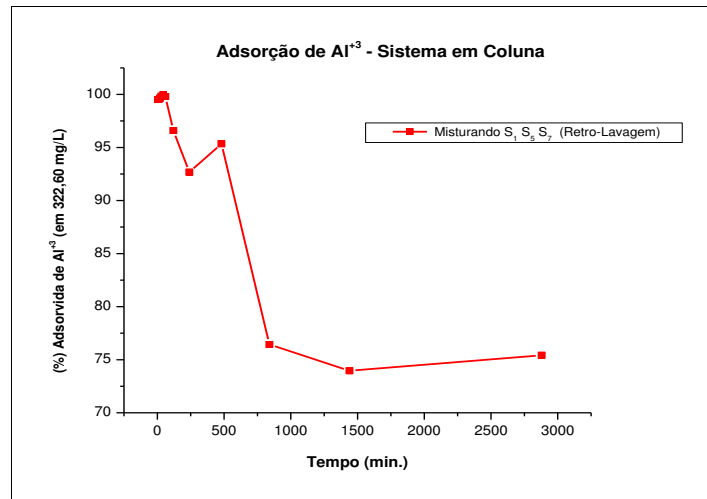
FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Os resultados expostos na Tabela 23 indicaram que o processo de adsorção teve baixo nível de satisfação ao modelo de Thomas, correspondendo a um grau de eficiência por volta de 16%, implicando que os dados experimentais pouco se ajustaram a este modelo aplicado.

Uma retrolavagem foi efetuada no sistema de adsorção de alumínio com os três substratos misturados, procedimento operacional análogo ao descrito na remoção de nitrato (água tratada da CAGEPA, na ordem de 10% do volume que passou na coluna durante o tempo investigado, aproximadamente 5,5 litros de

água). Depois desta retrolavagem o sistema de adsorção foi novamente iniciado e o Gráfico 38 mostra a curva obtida a partir do percentual adsorvido de alumínio, em função do tempo de contato.

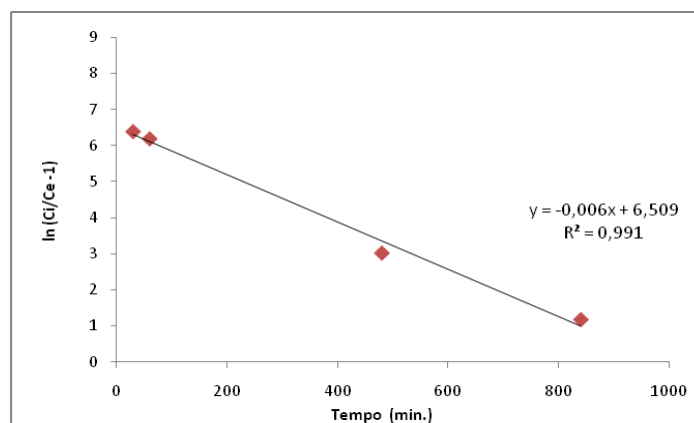
Gráfico 38 – Curva de adsorção do Al^{+3} (em porcentagem) com a mistura dos substratos (S_1 , S_5 e S_7) após efetuado a retrolavagem do sistema.



O formato da curva revelou que o processo de adsorção sofreu pequena oscilação e depois ocorreu de forma regular, com rendimento de adsorção próximo de 100%; também, se observa no Gráfico 38 que o equilíbrio da adsorção foi estabelecido no tempo de contato de 840 minutos. Deste modo, os resultados obtidos misturando-se os três adsorventes (S_1 , S_5 e S_7) após o procedimento da retrolavagem, se mostraram eficientes.

Os dados experimentais deste processo de adsorção foi aplicado usando-se o modelo de isoterma de Thomas e o Gráfico 39 ilustra o resultado obtido nesta aplicação.

Gráfico 39 – Modelo de Thomas seguido pela mistura de substratos (S_1 , S_5 e S_7) removendo Al^{+3} após a retrolavagem do sistema.



O resultado obtido revelou que os dados experimentais desta adsorção corresponderam ao referido modelo aplicado, pois o valor do coeficiente de correlação (R^2), adquirido pela equação da reta exposta no Gráfico 39, ficou próximo de 1,0.

Na Tabela 24, se encontram os resultados dos parâmetros indicativos da eficiência deste sistema de adsorção quanto à aplicabilidade ao modelo de Thomas.

Tabela 24 – Parâmetros do modelo de Thomas para os substratos misturados (S_1 , S_5 e S_7) na remoção de Al^{+3} , após a retrolavagem do sistema em coluna.

C_i (mg/L)	t_e (min.)	q_e (mg g ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	q_e/q_{max} (%)	$K_{Th} \times 10^{-5}$ (L mg ⁻¹)	R^2
322,60	840	373,41	1166,56	32,01	1,86	0,991

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Os resultados expostos na Tabela 24 indicam que o processo de adsorção se mostrou relativamente eficiente ao modelo de Thomas, visto que apresentou um alto valor para o coeficiente de correlação (R^2) e baixa percentagem correlativa (q_e/q_{max}). Daí, os dados experimentais desta adsorção usando-se os adsorventes misturados e após efetuada a retrolavagem do sistema, se ajustaram moderadamente ao modelo de isoterma aplicado.

4.5 TRATAMENTO DE ÁGUA DESENVOLVIDO E APLICADO NA AGRICULTURA IRRIGADA

Apoiado no processo de adsorção e principalmente, seguindo a aplicabilidade do modelo de isoterma de Thomas, a pesquisa desenvolveu um sistema de tratamento para as águas residuárias da ETA de Gravatá, usando os substratos S_1 , S_5 e S_7 em coluna sob fluxo contínuo, visando à sua aplicação na agricultura irrigada que vem sendo praticada por grupos de agricultores alocados no entorno desta estação de tratamento.

Devido à preocupação dessas águas serem utilizadas na produção de hortaliças nessas condições, buscou-se a princípio, sensibilizar e conscientizar os atores sociais locais quanto à importância de tratar o referido efluente a ponto de se enquadrar no nível de segurança e qualidade para esse tipo de atividade agrícola.

Após resgatar a confiança dos agricultores envolvidos no tocante ao uso dessas águas residuárias para este fim, foram estabelecidas rodadas de diálogo objetivando socializar a proposta e, ao mesmo tempo, ouvir sugestões e opiniões do grupo beneficiado, em relação aos materiais adsorventes a serem empregados no modelo de filtro adotado.

No modelo de filtração adotado a água residuária atravessa, de forma ascendente, os materiais adsorventes (substratos S₁, S₅ e S₇) e não adsorventes (cascalho e areia lavada). Sob alimentação contínua e fluxo definido a água residuária entra por baixo e sai por cima, já tratada, conforme ilustrado na Figura 16. Os contaminantes presentes na água de entrada são adsorvidos, ao passo que entram em contato com os substratos sobreposto em camadas; o recipiente utilizado na montagem do filtro foi um tonel de plástico com capacidade volumétrica de 200 litros.

Figura 16 – Modelo de filtro adotado (escala de campo - vazão de 1,2 m³/h).



FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Para a construção deste sistema a pesquisa contou com a participação e colaboração de um grupo de agricultores que já faziam uso dessas águas, mesmo nas condições de efluentes poluentes. Haja vista que o efluente da ETA de Gravatá contém presença de alumínio e nitrato em níveis de concentração superior ao limite

máximo permitido pela legislação regulamentadora (Resoluções CONAMA, 375/2005 e 430/2011).

Para instalar o modelo de filtro na escala de campo (vazão de 1,2 m³/h), antes se investigou, no laboratório (vazão de 1,2 L/h) a capacidade de adsorção de cada substrato, individualmente e misturados.

Na escala de laboratório o desempenho e a eficiência do processo de adsorção em coluna (filtro) foram avaliados em consonância com o modelo de isoterma de Thomas, o qual é considerado simples e de fácil interpretação, o que resultou na sua escolha para descrever o comportamento do sistema de adsorção em coluna de fluxo contínuo. Neste estudo o modelo foi referenciado e descrito a partir da Equação 10, citada no item 2.5.1.2.3, que estabelece a relação entre a vazão, a quantidade adsorvida e a massa dos adsorventes.

De posse dos resultados e sendo fieis as mesmas condições do sistema desenvolvido e analisado na escala laboratorial, projetou-se o filtro na escala de campo obedecendo à proporcionalidade entre as vazões e massas dos adsorventes (substratos S₁, S₅ e S₇).

Na montagem do filtro e obedecendo à escala de campo, os poluentes (Al⁺³ e NO₃⁻) presentes nas águas residuárias da ETA de Gravatá foram removidos quando permearam os adsorventes (substratos S₁, S₅ e S₇) colocados em camadas no filtro (Figura 16). Notadamente, o referido efluente sai deste sistema de filtração com uma concentração menor e/ou anulada desses poluentes.

Quando a concentração desses poluentes começar a se incrementar no efluente filtrado, significa que a massa do adsorvente se encontra saturada; daí o sistema deve passar por um processo de retrolavagem para remover os poluentes incorporados aos adsorventes e permitir empregar um novo ciclo. Na retrolavagem do sistema de filtração (filtro) utilizou-se a água tratada pela companhia CAGEPA, a mesma disponível ao consumo humano. Portanto a quantidade de água usada na retrolavagem variou entre 1 a 10%, aproximadamente, do volume acumulado, que passou no filtro no tempo monitorado (aproximadamente 30 minutos).

Assim surgiu a tecnologia alternativa de tratamento para o efluente da ETA de Gravatá, construída de forma participativa, avaliativa e significativa. Esta triangulação permitiu desenvolver e aperfeiçoar o método proposto na pesquisa cujos resultados obtidos serão apresentados e discutidos no capítulo seguinte.

4.5.1 Montagem do Filtro em Camadas na Escala de Campo

Um sistema de filtração foi desenvolvido a partir da tecnologia alternativa usando-se os adsorventes (substratos S₁, S₅ e S₇) em camadas, para tratar as águas residuárias da ETA de Gravatá numa escala demonstrativa denominada, neste trabalho, escala de campo. Nesta proposta, o referido efluente passou a ser aproveitado com segurança (sobre a ótica da qualidade) na agricultura irrigada, em particular na produção de hortaliças em pequena escala.

4.5.1.1 Filtro Montado com os Substratos S₁, S₅ e S₇, em Camadas

Neste sistema de filtração os materiais adsorventes (substratos S₁, S₅ e S₇) foram montados em camadas conforme ilustrado na Figura 16. No Quadro 5 se encontra o diagnóstico da qualidade das águas residuárias investigadas, antes e depois de passar pelo sistema de tratamento adotado.

Quadro 5 – Parâmetros físico-químicos e bacteriológicos analisados antes e depois do sistema de filtração montado para tratar parte das águas residuárias da ETA de Gravatá.

Parâmetros	Águas Residuárias da ETA de Gravatá, Analisadas		RESOLUÇÃO CONAMA nº357/2005 (LMPLE)*
	Antes do Filtro	Depois do Filtro	
Temperatura (°C)	26,5	26,6	< 40 °C
pH	7,4	7,2	5,5 a 9,0
Cor (mg Pt/L)	164,5	56,3	75
Odor	NO	NO	Não Objetável (NO)
Condutividade (µS/cm, 25°C)	179	118	-
SDT (mg/L)	320,0	110	-
Cloreto Total (mg/L de Cl)	248,15	46,09	250
Cloro Residual Total (mg/L Cl)	0,0	0,0	0,01
Turbidez (UNT)	104	28,1	100
Dureza Total (mg/L)	296	180	-
Dureza de Calcio (mg/L)	76	144	-
Dureza de Magnésio (mg/L)	220	36	-
Alcalinidade (mg/L)	9,0	7,0	-
Acidez Total (mg/L)	15,6	7,1	-
OD (mg/L O ₂)	4,9	5,2	> 5,0
DBO ₅ DIAS a 20 °C (mg/L O ₂)	4,6	3,1	5,0
Nitrato (mg/L N)	14,0	0,2	10
Alumínio Total (mg/L Al)	19,3	< 0,1	0,1
Coliformes Termotolerantes (NMP)**	9	Ausente	200 Coliformes por 100 mL em 80% ou mais, de pelo menos 6 amostras coletadas/ano

(LMPLE)* - Limite Máximo Permitido para Lançamento de Efluentes.

(NMP)** - Número mais provável em 100 mL da amostra.

FONTE: Dados da pesquisa (2013).

Os resultados dos parâmetros físico-químicos e bacteriológicos expostos no Quadro 5 foram analisados a partir do sistema de filtração montado para tratar parte das águas residuárias da ETA de Gravatá. Observa-se que a maioria dos parâmetros investigados teve seus valores reduzidos, implicando dizer que o efluente tratado se elevou qualitativamente; visto que os parâmetros nitrato (NO_3^-) e alumínio (Al^{+3}) presentes neste efluente tiveram seus valores praticamente revogados após o tratamento.

Notadamente, o sistema de tratamento adotado demonstrou-se eficiente e satisfatório na melhoria dessas condições hídricas, visto que correspondeu proporcionalmente aos processos de adsorção estudados no tocante à remoção desses poluentes. Então, as águas residuárias da ETA de Gravatá que passaram pelo tratamento supramencionado poderão ser aproveitadas com segurança (do ponto de vista qualitativo) na produção de hortaliça, atividade esta que vem sendo desempenhada pelo grupo de agricultores contemplados na pesquisa. Antes do tratamento certos parâmetros, a exemplo o alumínio e nitrato, não se enquadravam nas Resoluções CONAMA nº 357/2005 e 430/2011, pois não atendiam aos limites máximos permitido para lançamento de efluentes. Depois do tratamento, passaram a atender aos padrões estabelecidos pela legislação vigente.

Neste aspecto, tornou-se necessário o desenvolvimento de tecnologias na busca do aproveitamento dessas águas para a agricultura irrigada e, para tanto, o trabalho promoveu estudos que possibilitam resgatar a qualidade das águas residuárias advindas dos processos de tratamento adotados pela maioria das ETAs.

Ao desenvolver o sistema de tratamento para as águas residuárias da ETA de Gravatá criou-se, por parte dos agricultores alocados no entorno da estação, a expectativa de tratar todo o volume deste efluente, fato este considerado de extrema importância, pois demonstrou que a pesquisa corroborou no tocante à sensibilidade hídrica dos agricultores que utilizam este efluente na horticultura irrigada.

Contudo, o trabalho contribuiu para o desenvolvimento hídrico local e sensibilizou os participantes e colaboradores no tocante à conscientização hídrica; visto que com a implantação do sistema de tratamento as águas residuárias da ETA de Gravatá podem ser aproveitadas neste ramo de atividade agrícola com mais qualidade e, acima de tudo, preservando o meio ambiente.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

A partir dos estudos que levaram ao desenvolvimento e à aplicação de tecnologia destinada ao tratamento das águas residuárias da ETA de Gravatá para uso na agricultura irrigada, pôde-se concluir que:

- Quanto à caracterização das águas residuárias das principais ETAs verificou-se que os atributos físico-químicos analisados são os principais indicadores do nível de poluição dessas águas.
- Os processos de adsorção em batelada e coluna demonstraram eficiência (variando de 16 a 97%) na remoção de nitrato (NO_3^-) e de alumínio (Al^{+3}), usando a biomassa da *Salvinia* sp (S_1), a casca do marisco *Anomalocardia brasiliiana* (S_5) e o carvão ativado do endocarpo do coco-da-baía (S_7).
- O estudo cinético da adsorção proporcionou informações necessárias para o planejamento e implantação dos sistemas de adsorção na escala de laboratório e de campo, tais como: capacidade de adsorção dos substratos, tempo de equilíbrio da adsorção e quantidade correlativa de adsorvato/adsorvente.
- Nos processos de adsorção em batelada observou-se que quanto menor o tempo de contato para o sistema atingir o equilíbrio da adsorção maior será a eficiência do adsorvente.
- O formato das curvas de adsorção (tracejadas nos Gráficos) indica que os processos de adsorção (em batelada e coluna) utilizando os substratos S_1 , S_5 e S_7 , ocorreram de forma regular e com alta percentagem de adsorção, demonstrando a eficiência desses adsorventes na remoção de nitrato e alumínio presentes nas águas residuárias da ETA de Gravatá.
- O sistema de adsorção em coluna com os três adsorventes (S_1 , S_5 e S_7), teve melhor rendimento na remoção de alumínio e nitrato, quando comparado com

os dados experimentais da adsorção usando-se os substratos S₅ e S₇, individualmente, na coluna.

- O tratamento das águas residuárias da ETA de Gravatá, foi considerado eficiente, pois removeu/anulou o quantitativo de nitrato e alumínio presente nestas águas.

5.2 RECOMENDAÇÕES

Em concernência ao resultado positivo do sistema de tratamento desenvolvido e implantado, recomenda-se que:

- Ao final do tratamento da águas residuárias, todos os resíduos sólidos e líquidos oriundos do sistema de tratamento adotado, tenham destinos apropriados e, como sugestão, que sejam reaproveitados como matéria-prima no sistema de compostagem.
- A técnica desenvolvida seja aplicada para todo o volume de efluente gerado na ETA de Gravatá e após o tratamento este seja utilizado na agricultura irrigada de baixo escala, em particular, fornecidas aos agricultores alocados no entorno da referida estação – aproximadamente um grupo de 10 trabalhadores.
- Os efluentes das demais ETAs do Estado da Paraíba também recebam o sistema de tratamento adotado e que haja participação e comprometimento da CAGEPA (Companhia responsável pela ETA de Gravatá) no aperfeiçoamento do sistema implantado.
- A tecnologia alternativa desenvolvida seja incorporada como importante ferramenta para subsidiar ações de gestão na política ambiental e social de combate a possíveis impactos hídricos.

REFERÊNCIAS

AESA – Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba. Disponível em: <<http://www.aesa.pb.gov.br>>. Acesso em: 21 fev. 2011

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Relatório das Atividades da Vigilância em Saúde Ambiental relacionada á Qualidade de Água para Consumo Humano - VIGIAGUA, 1998 a 1º Setembro 2007. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 10 nov. 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil). Panorama da Qualidade das Águas Subterrâneas no BRASIL. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 15 nov. 2011.

AMERICAN Public Health Association, STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTERWATER, (Métodos: 3030 e 3120) 21st EDITION, 2005.

APRIRATIKUL, R; PAVASANT P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technol.* vol. 99, 2008. p. 2766–2777.

AQUAREC Project (EVK1-CT – 2002 - 00130). 2006. Funded by the European Commission spart of the impletamentation of Key Action 1, Sustainable Use of Water, Within the Energy, Environment and Sustainable Development Thematic Programme of the 5th Framework Programme.

AYERS, R. S, WESTCOT, D. W. *A Qualidade da Água na Agricultura*. Campina Grande: UFPB, 1991. 218 p.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. *A Review of Potentially Lowcost Sorbents for Heavy Metals*. *Water Research*, v 33, p. 2469-2479, 1998.

BRANDÃO, P. C. *Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados de petróleo, de efluentes*. 2006. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG. 2006.

BRASIL. CONAMA. Resolução nº 357 de 2005. Brasília: Ministério do Meio Ambiente – Água bruta.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. Ministério da Saúde. Manual do Curso Básico de Vigilância Ambiental em Saúde. Brasília, 2009.

_____. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Brasília: Ministério da Saúde – Água tratada.

BRASIL. Manual de Gerenciamento de Resíduos de Serviços de Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Ministério da Saúde. Editora ANVISA, Brasília 2007.

BOISIER, S. *Post-scriptum sobre desarrollo regional: Modelos reales y modelos mentales*. EURE (Santiago-CL), vol. 24, nº 72, set, 1998.

BRUNO, M. *Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas na remoção de corantes em água*. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), 2008.

CABES - Catálogo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental: Guia do saneamento ambiental no Brasil 1992/1993. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES. 17 ed. Rio de Janeiro: ABES, 1993.

CAIXETA, C. E. T. *Avaliação do atual potencial de reúso de água no Estado do Ceará e proposta para um sistema de gestão*. Fortaleza. 2010. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, UFC.

CASTELS, M.; BORJA, J. *As cidades como atores políticos*. Novos estudos CEBRAP – Dossiê Cidades, nº 45, julho de 1996.

CASTILLA, C. M.; *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*, Carbon, v. 42, 1ª edição, 240 p, 2004.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. *Plantas aquáticas secas: uma alternativa moderna para remoção de metais pesados de efluentes industriais*. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.5, n.1-2, p.19-24, 2000.

DIAS, T. L. P; SOUZA ROSA, R; DAMASCENO, L. C. P. Aspectos socioeconômicos, percepção ambiental e perspectivas das mulheres marisqueiras da Reserva de Desenvolvimento Sustentável Ponta do Tubarão (Rio Grande do Norte, Brasil). *Revista Gaia Scientia. Informação e Sociedade: Estudos*, Universidade Federal da Paraíba (ies.ufpb.br), v. 1, n. 1, p. 25-35, 2007.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*, vol 1 e 2, 2ª Edição. Editora Scielo Brasil. Rio de Janeiro, 2006.

EMBRAPA - *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária*. Disponível em: <<http://www.cpatsa.embrapa.br>>. Acesso em: 10 set. 2007.

EREN, E. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, n. 235, 2008.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. Adsorption Process for Water Treatment, Butterwerths, Boston, London, Wellington, p. 16-18, 1987.

FERREIRA LEITE, A. M. *Reuso de água na gestão integrada de recursos hídricos*. 2003, 120 fls. Dissertação (Mestrado em Planejamento e Gestão Ambiental) – Universidade Católica de Brasília, Brasília (DF), 2003.

FLEURY, M. T.; SHINYASHIKI, G. T.; STEVANATO, L. A. *Arqueologia teórica e dilemas metodológicos dos estudos sobre cultura organizacional*. In: MOTTA, F. C.

P.; CALDAS, M. P. *Cultura organizacional e cultura brasileira*. São Paulo: Atlas, 1997.

FINCATO, F.; WALBER, M.; SCHNEIDER, I.A.H. *Remoção do corante Rodamina B de efluentes do tingimento de ágatas por adsorção na biomassa do macrófito aquático Salvinia sp.* In: 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 1998. Florianópolis, SC. Adsorção'98, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998, p.357-364.

GARCIA, G. O.; CECILIO, R. A.; REIS, E. F. *Qualidade, uso e reúso de água na agropecuária*. In: Waldir Cintra de Jesus Junior; Henrique Otes Nicoline; Isabela Vilhena Freire Martins; José Geraldo de Vargas Junior; Maria Izabel Vieira de Almeida; Roberto Avelino Cecilio; Rafael Rebelo de Oliveira Albane; Mariana Aparecida Viana. (Org.). *Novas tecnologias em Ciências Agrárias*. Visconde do Rio Branco: Suprema Gráfica e Editora, 2007, p. 119-141.

GOLDEMBERG, J.; OLMOS, F. *Espécies e Ecossistemas*. Série Sustentabilidade. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2011.

HAMESTER, M. R. *Caracterização do Carbonato de Cálcio Obtido de Cascas de Mariscos e Incorporação em Polipropileno*. 2010. 67 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Sociedade Educacional de Santa Catarina Instituto Superior Tupy. Joinville (SC), 2010.

HAVERI, A. *Strategy of comparative advantage in local communities*, 1996, publicado originalmente em Oulasvirta, Lasse (ed.), Finnish local government in transition, Finnish local government studies, vol. 22, nº 4. 1996.

HELLER, L. *Saneamento e Saúde*. Brasília: Organização Pan-Americana de Saúde, 2007.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. *Abastecimento de água para consumo humano*. 2ª Edição revista e atualizada – Belo Horizonte: Editora UFMG, 2010.

HESPANHOL, I. *Potencial de Reúso de Água no Brasil: Agricultura, Indústria Município e Recarga de Aquífero*. In MANCUSO, P. C. S; SANTOS, H. F. dos (EDS). *Reúso de Água*. Barueri (SP). Manole, 2003 cap. 3, p 37 – 95.

HO, Y. S.; MCKAY, G. *Pseudo second-order model for sorption process*. Process Biochemical, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. *Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat*. Environm. Technol., v. 17, p. 71-77, 1996.

HUBER; M. (2010). *Compendium of bivalves. A full-color guide to 3,300 of the world's marine bivalves. A status on Bivalvia after 250 years of research*. Hackenheim: ConchBooks. 901 pp. 1 CD-ROM.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Senso 2010. Disponível em <www.ibge.gov.br>. Acesso em 05 nov. 2011.

LEFF, E. *Epistemologia ambiental*. 4ª. edição. São Paulo: Cortez, 2006. 240p.

LEME, F. Pereira. *Teoria e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro: ABES, 1990.

LIMA, V. L. A. et al. *Água na Agricultura*. In: LIMA, V. L. A.; CHAVES, L. H. G. *Qualidade da Água*. Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) - LICTA – Laboratório Interdisciplinar de Ciências e Tecnologias Agroambientais, 2008, p. 55 - 69.

LINNAEUS, C. *Amoenitates Academicae; Dissertationes variae physicae, medicae, botanicae, antehac seorsim editae, nunc collectae et auctae cum tabulis aenaeis*. 1749.

MACEDO, J. A. B. *Águas e Águas*. 3ª Edição Atualizada e Revisada, Belo Horizonte, 2007.

MALTA, T. S. *Aplicação de lodos de estações de tratamento de esgotos na agricultura: Estudo do caso do município de Rio das Ostras – RJ*, Rio de Janeiro, 2001.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M. *Metodologia do Trabalho Científica*. 7ª edição. São Paulo: Editora Atlas, 2009.

MARTINS, M. F.; CÂNDIDO, G. A. *Índice de Desenvolvimento Sustentável – IDS dos estados brasileiros e dos municípios da Paraíba*. Campina Grande: Sebrae, 2008.

MASEL, R. *Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces*. Wiley Series in Chemical Engineering. 1ª ed. 1996.

MEDEIROS, L.L.; *Remoção de Cobre (II) de Soluções Aquosas por Carvões Ativadas de Bagaço de Cana-de-Áçúcar e Endocarpo de Coco da Baía Isentos de Tratamentos Químicos Superficiais*. 2008. 99 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa (PB), 2008.

METCALF, L.; EDDY, H. P. *Tratamiento y depuración de las aguas residuales*. Tradução de wastewater engineering: Collection, treatment and disposal, Barcelona - Espanha: Labor, 1977, 837 p.

MOREIRA, A. S. *Biossorção Utilizando Alga Marinha (Sargassum sp.) Aplicada em Meio Orgânico*. Natal. 2007. 115 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal (RN), 2007.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D.; SELVI, K.; BEGUM, R. A.; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. *“Waste” Coir Pith – a Potencial Biomass for the Treatment of Dyeing Wastewaters*. Biomass e Bioenergy, n.21, p. 477-483, 2001.

NISHIDA, A. K; NORDI, N.; ALVES, R. R. N. *Abordagem Etnoecológica da Coleta de Moluscos no Litoral Paraibano* Revista Tropical Oceanography, Recife: v. 32, n. 1, p. 53-68, 2004

NISHIDA, A. K. *Catadores de moluscos do litoral Paraibano. Estratégias de subsistência e formas de percepção da natureza*. Tese (Doutorado) – UFSCar, São Carlos (SP). 2000.

OPAS/OMS. Publicação da Organização Pan-Americana de Saúde. Escritório Regional da OMS – Organização Mundial de Saúde, *A Saúde no Brasil*. Brasília – DF. Brasil, 1998.

PEASA - Programa de Estudo e Ações para o Semi-Árido. Disponível em: <<http://www.peasa.paqtc.org.br/peasa>>. Acesso em: 15 out. 2008.

PEHLIVAN, E.; ARSLAN, G.; Removal of metal ions using lignin in aqueous solution – Low cost biosorbents, *Fuel Processing Technology*, v. 88 : n. 99, 2007.

PHILIPPI JR. A; MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. *Reuso de Água*. 2ª Edição. São Paulo: Editora Manole, 2007.

PERRICH, J. R. Activated carbon adsorption for waste water treatment. CRC Press, Boca Raton, FL, 1981.

PINO, G. A. H. *Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)*. 2005. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (RJ). 2005.

POPURI, S. R; VIJAYA, Y; BODDU, V. M; ABBURI, K. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads, *Bioresource Technology*, 2009.

RAULINO, G. S. C. *Sistema Piloto de Adsorção de Íons de Metais em Coluna (Leito Fixo) Utilizando como Adsorvente o Pó da Casca do Coco Verde*. 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil - Saneamento ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (CE). 2011.

REINOSO, F. R; MARSH, H; HEINTZ, E. A. *Introduction to carbon Technologies*, Universidade de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997.

SANTOS, H. F.; MANCUSO, P. C.S. *Reuso de Água*. 1ª Edição. São Paulo: Editora Manole, 2003.

SCHNEIDER, I. A. H. *Biossorção de Metais Pesados com a Biomassa de Macrófitos Aquáticos*. 1995. 141p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 1995.

SEMARH – Secretaria Extraordinária do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e Minerais. Governo do Estado da Paraíba. Plano diretor de recursos hídricos da Bacia do Rio Gramame. vol.1, UFPB: SCIENTEC, 2000.

SILVEIRA, F. S. *et al.* *Desempenho da Pesca e da Aquicultura. In: Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina*, 2007.

TELLES, Dirceu D'Alkmin; COSTA, R. H. P. *Guimarães. Reúso de Água: Conceitos, Teorias e Práticas*. 2ª Edição Revista, Atualizada e Ampliada. Editora Edgard Blucher. São Paulo, 2010.

THOMAS, H. G.; *Chromatography: a problem in kinetic*. Annals of the New York Academy of Sciences, vol.49, p.161–182, 1948.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. *Adsorption technology in and design*. Reed Educational and Professional Publishing. Oxford, p.27, 32 e 68, 1998.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto Rice husk. J. Colloid Interface Sci., v.286, p. 90 – 100, 2005.

VAGHETTI, J. C. P. *Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos*. 2009. 100 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (RS), 2009.

VARSHINEY, K.G.; KHAN, A. A.; GUPTA, U.; MAHESHWARI, S. M. Kinetics of adsorption of phosphamidon on antimony (V) phosphate cation exchanger: evaluation of the order of reaction and some physical parameters. Collids and Surfaces: A physicochem Engin. Aspects, v. 133, 1996.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIAS E RECURSOS NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

APÊNDICE

- **Roteiro de entrevista para os servidores da CAGEPA – ETA de Gravatá**

Este roteiro de entrevista se refere ao trabalho de pesquisa em nível de Doutorado que tem, como tema, “TECNOLOGIAS PARA APROVEITAMENTO DE EFLUENTES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS NA AGRICULTURA IRRIGADA: O CASO DA ETA DE GRAVATÁ-PB”. Ao responder às respectivas questões, o participante não precisa se identificar. Agradecemos sua participação.

1. Função/Cargo: _____

2. Trabalha em qual Setor? _____

3. Há quanto tempo trabalha neste setor? _____

4. Qual o volume de água bruta que chega à ETA de Gravatá?

5. Qual o volume de água tratada que sai desta ETA?

6. A ETA de Gravatá tem quantos filtros?

7. Todos os filtros estão sendo utilizados para o tratamento da água de abastecimento?

() Sim () Não () Outra resposta: _____

8. Qual o volume de cada filtro?

9. A lavagem dos filtros ocorre de quanto em quanto tempo?

10. A lavagem dos tanques de decantação, floculação e outros utilizados na ETA de Gravatá, ocorrem com que frequência?

11. Em média qual o volume de água que se gasta na lavagem desses tanques?

12. Atualmente, que volume de água por dia é usado na ETA de Gravatá, na lavagem dos filtros?

13. Atualmente, o que se faz com a água da lavagem dos filtros?

() Volta para o açude de Boqueirão como Efluente.

() É bombeado para uma área fora da Estação de Tratamento.

() É feito um tratamento com esta água residuária.

() É disponibilizada para os agricultores no entorno da ETA.

() Outra resposta: _____

14. Você, como servidor da CAGEPA, tem interesse em participar do projeto de reaproveitamento da água da lavagem dos filtros?

() Sim. () Não. () Outra resposta: _____

15. Quais os produtos químicos utilizados na ETA de Gravatá para o tratamento da água de abastecimento público?

16. Que quantidade de cada produto químico é utilizada no Tratamento?
