

REVISTA AIDIS



de Ingeniería
y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

<http://www.journals.unam.mx/index.php/aidis>
DOI: <http://dx.doi.org/10.22201/iingen.0718378xe.2023.16.2>

Vol. 16, No. 2
6 de agosto de 2023

ISSN 0718-378X

Editado por:





ISSN 0718-378X

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

Temática y alcance

La Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica es una publicación electrónica cuatrimestral coeditada por AIDIS y el Instituto de Ingeniería UNAM. Publica contribuciones originales de calidad y actualidad evaluadas por pares, dentro de su área de competencia. Se presentan trabajos que abarcan aspectos relacionados con el conocimiento científico y práctico, tanto tecnológico como de gestión, dentro del área de Ingeniería y Ciencias Ambientales en Latinoamérica.

El enfoque es multidisciplinario, buscando contribuir en forma directa a la generación de conocimiento, al desarrollo de tecnologías y a un mejor desempeño profesional. Entre los temas cubiertos por la revista están los siguientes: agua potable, calidad de agua, aguas residuales, residuos sólidos, energía, contaminación, reciclaje, cambio climático, salud ambiental, nuevas tecnologías, ética, educación, legislación y política ambiental, gestión ambiental, sostenibilidad y participación social, entre otros.

Cada edición muestra los trabajos que derivan del arbitraje académico estricto de carácter internacional. También se publican números especiales de temas particulares que fueron presentados en los diversos Congresos Interamericanos realizados por la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS) y que en forma adicional fueron sometidos al proceso de revisión interno de la revista.

Editor en Jefe de la revista

Dr. Guillermo Quijano

Instituto de Ingeniería, UNAM

ISSN

0718-378X

Entidad editora

Instituto de Ingeniería, UNAM

Ciudad Universitaria, Coyoacán, México D.F., C.P. 04360

Teléfono: (52) (55) 56-23-36-00; Fax: (52) (55) 56-16-28-94

Coordinadora editorial y Secretaría técnica

Biól. Blanca P. Gamboa Rocha

Instituto de Ingeniería, UNAM, México

Información Legal

La Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica es una publicación electrónica cuatrimestral, editada en el Instituto de Ingeniería, UNAM.

Administrador de la plataforma (OJS)

Biól. Blanca P. Gamboa Rocha

Instituto de Ingeniería, UNAM, México

Reservas de derechos al uso exclusivo:

04-2011-011413271800-203

Contacto

revista_aidis@pumas.iingen.unam.mx (Principal)

revista.aidis@gmail.com

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

Directorio

Junta editorial

Dr. Guillermo Quijano

Editor, Instituto de Ingeniería, UNAM.

Ing. José Luis Inglese

Presidente de AIDIS .

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Directora del Instituto de Ingeniería, UNAM.

Consejo editorial

Dr. Adalberto Noyola Robles

Instituto de Ingeniería, UNAM, México.

Prof. André Bezerra dos Santos

Universidade Federal do Ceará, Brasil.

Prof. Cleverson V. Andreoli

Instituto Superior de Administração e Economia, FGV, Brasil.

Dr. Darci Campani

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

Dr. David Jeison Núñez

Universidad de la Frontera, Chile.

Dr. Diógenes Hernández Espinoza

Universidad de Talca, Chile.

Dr. Eric Houbron

Universidad Veracruzana, México.

Prof. Eugenio Foresti

Universidade de São Paulo, Brasil.

Dra. Fabiana Passos

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

Dr. Francisco Cervantes Carrillo

Instituto de Ingeniería, UNAM, México.

Dra. Gabriela Moeller Chávez

Universidad Politécnica de Morelos, México.

Dr. Germán Buitrón Méndez

Instituto de Ingeniería, UNAM, México.

Dr. Iván Moreno Andrade

Instituto de Ingeniería, UNAM, México.

Prof. Léo Heller

Fundação Oswaldo Cruz, Brasil.

Dr. Manuel Salvador Rodríguez Susa

Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

Dr. Marcel Szanto Narea

Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.

Prof. Marcelo Zaiat

Escola de Engenharia de São Carlos, Brasil.

Dra. Mirna Argueta Iria

Servicio Autónomo Nacional de Acueductos y Alcantarillados, Honduras.

Dr. Quetzalcoatl Hernández Escobedo

Escuela Nacional de Estudios Superiores Juriquilla, UNAM, México.

Prof. Rafael Bastos

Universidade Federal de Visos, Brasil.

Dr. Raúl Muñoz

Universidad de Valladolid, España.

Dr. Rolando Chamy Maggi

Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile..

Dra. Sonia Arriaga

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, México.

Editorial

Con mucho gusto presentamos el segundo número de 2023 de la Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Extendemos una felicitación a Ian Rocha de Almeida y colaboradores ya que su artículo ***Carbendazim adsorption on granular activated carbon of coconut shell: optimization and thermodynamics*** es la Selección del Editor de este número. Este trabajo fue realizado en el Instituto de Pesquisas Hidráulicas de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. Enhorabuena a los autores y a la institución por el trabajo realizado.

Como siempre, invitamos a toda la comunidad Iberoamericana especializada en Ingeniería y Ciencias Ambientales a que continúen sometiendo sus trabajos a Revista AIDIS. Los idiomas oficiales de publicación son inglés, español y portugués. El Equipo Editorial trabaja con gran entusiasmo para mantener altos estándares de calidad y fluidez en los procesos de revisión y publicación de los artículos. Actualmente, el tiempo promedio entre la primera revisión y la aceptación de un artículo sometido a la Revista AIDIS es de 6 semanas. Seguiremos trabajando para consolidar el prestigio de la Revista AIDIS en la comunidad Iberoamericana como una publicación de alta calidad y como referente internacional en el área de Ingeniería y Ciencias Ambientales.

Guillermo Quijano

Editor en Jefe

Instituto de Ingeniería, UNAM
México

Tabla de Contenido

Vol. 16 No. 2

Sección editorial. Información del número

ENGLISH ABSTRACTS

INFORMACIÓN LEGAL Y DIRECTORIO

EDITORIAL

Artículos completos

1. **ELABORAÇÃO DE UM PLANO DIRETOR PARA LOGÍSTICA REVERSA DE EMBALAGENS VAZIAS DE AGROTÓXICOS PÓS-CONSUMO DO ESTADO DO TOCANTINS**
PREPARATION OF A MASTER PLAN FOR REVERSE LOGISTICS OF EMPTY POST CONSUMPTION PESTICIDE PACKAGING IN THE STATE OF TOCANTINS
Luciane de Paula Machado, Marcelo Mendes Pedroza, Luciana Rezende Alves de Oliveira 386-397
2. **EVALUATION OF THE PROPERTIES OF BIOCHAR OBTAINED FROM RICE HUSK FOR ITS APPLICATION IN AGRICULTURAL SOILS**
Débora Machado de Souza, Regina Célia Espinosa Modolo, Emanuele Caroline Araujo dos Santos, Jenifer Lima da Silva, Felipe Aloísio Sachetti, Genyr Kappler, Feliciane Andrade Brehm, Carlos Alberto Mendes Moraes 398-417
3. **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DE CICLO COMPLETO LOCALIZADA NO MUNICÍPIO DE MARINGÁ-PR**
PERFORMANCE EVALUATION OF A FULL CYCLE WATER TREATMENT PLANT LOCATED IN THE MUNICIPALITY OF MARINGÁ-PR
Camila Hamano Toledo, Cláudia Telles Benatti 418-438
4. **UTILIZAÇÃO AGRÍCOLA DE BIOSÓLIDOS: ANÁLISE CRÍTICA DA RESOLUÇÃO CONAMA N° 498/2020**
USE OF BIOSOLIDS IN AGRICULTURE: CRITICAL ANALYSIS OF THE RESOLUTION CONAMA N° 498/2020
Lucas Jediael de Souza Paes, Jussara Ferreira-Santos, Edgard Henrique Oliveira Dias 439-455
5. **CARBENDAZIM ADSORPTION ON GRANULAR ACTIVATED CARBON OF COCONUT SHELL: OPTIMIZATION AND THERMODYNAMICS**
Ian Rocha de Almeida, Salatiel Wohlmuth da Silva, Lígia Conceição Tavares, Antônio Domingues Benetti 456-476

Selección del
Editor

**6. ASPECTOS ASSOCIADOS À PROMOÇÃO DA SUSTENTABILIDADE NA INDÚSTRIA TÊXTIL:
ESTUDO BIBLIOMÉTRICO E ANÁLISE DE TENDÊNCIAS**

ASPECTS ASSOCIATED WITH THE PROMOTION OF SUSTAINABILITY IN THE TEXTILE INDUSTRY: A BIBLIOMETRIC STUDY AND TREND ANALYSIS

Marcos Pereira de Araujo, André Felipe de Melo Sales Santos, Rosângela Gomes Tavares

477-502

**7. RELAÇÃO ENTRE INDICADORES DE SANEAMENTO BÁSICO E SOCIOECONÔMICOS E A OCORRÊNCIA
DE DOENÇAS DIARREICAS AGUDAS NOS ESTADOS DA AMAZÔNIA ORIENTAL**

RELATIONSHIP BETWEEN BASIC AND SOCIOECONOMIC SANITATION INDICATORS AND THE OCCURRENCE OF ACUTE DIARRHEA DISEASES IN THE EASTERN AMAZON STATES

Ana Carolina Moraes Reis, João Pedro Machado Duarte, Enilde Santos de Aguiar,
Dênis José Cardoso Gomes, Hélio Raymundo Ferreira Filho

503-517

8. AQUAPONICS IN BRAZIL: REVIEW AND SURVEY ON WASTE MANAGEMENT PRACTICES

Larissa Bizon, Marco Aurélio Soares de Castro

518-534

**9. GEOPOLÍMEROS POROSOS SÃO ADSORVENTES ALTERNATIVOS PARA A ADSORÇÃO DE METAIS
PESADOS? ANÁLISE DAS RECENTES DESCOBERTAS**

ARE POROUS GEOPOLYMERS ALTERNATIVE ADSORBENTS FOR HEAVY METALS REMOVAL?
ANALYSIS OF RECENT DISCOVERIES

Jamile Sheron Marcon, Gabriel André Tochetto, Adriana Dervanoski, Gean Delise Leal Pasquali

535-562

**10. ATERRO MUNICIPAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE CARUARU: UM CASO DE ESTUDO SOBRE RETENÇÃO
DE GASES NA CAMADA DE COBERTURA**

CARUARU MUNICIPAL SOLID WASTE LANDFILL: A CASE STUDY ON GASES RETENTION IN THE COVER LAYER

Glauber Galdino Santos, Maria Isabela Marques da Cunha Vieira Bello,
Maria Odete de Holanda Mariano, Eduardo Antônio Maia Lins

563-580

**11. REMOÇÃO DE CO₂ DE BIOGÁS DE ATERRO SANITÁRIO EMPREGANDO COLUNA DE ABSORÇÃO COM
SOLUÇÃO ALCALINA**

REMOVAL OF CO₂ FROM LANDFILL BIOGAS USING AN ABSORPTION COLUMN WITH ALKALINE SOLUTION

Marcelo Mendes Pedroza, Rui Felipe de Miranda Rios, Matheus Gomes Arruda,
Cláudia da Silva Aguiar Rezende, João Evangelista Marques Soares

581-593

**12. O SANEAMENTO COMO MERCADORIA: UMA ANÁLISE DA LEI 14.026 E SUA APLICABILIDADE NO
ESTADO DA PARAÍBA – BRASIL**

COMMERCIALIZATION OF SANITATION: AN ANALYSIS OF LAW 14.026 AND ITS APPLICABILITY IN THE STATE OF PARAÍBA – BRAZIL

Lucas Alves Batista Pequeno, Whelton Brito dos Santos, Daniel Epifânio Bezerra,
Amanda Laurentino Torquato

594-613

13. ANAEROBIC CO-DIGESTION OF MICROALGAE AND RESIDUAL GLYCEROL RECOVERED FROM BIODIESEL: EVALUATION OF PRETREATMENT AND COD/N RATIO

Francisca Lívia de Oliveira Machado, Alexandre Colzi Lopes, Geísa Vieira Vasconcelos Magalhães,
Debora Nery de Souza, Ronaldo Stefanutti

614-631

14. ASSESSMENT OF HYDROGEOCHEMISTRY AND GIS-BASED EVOLUTION OF GROUNDWATER QUALITY AND SALINITY IN THE SHALLOW AQUIFER OF SÃO JOSÉ DO NORTE, SOUTHERN BRAZIL

Hullysses Sabino, Juliana Menezes

632-655

15. MONITORING OF CONTAMINATION OF URBAN SURFACE WATERS IN THE CITY OF CAMPO GRANDE/MS BY HORMONES 17β -ESTRADIOL AND 17α -ETHINYLESTRADIOL USING DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION AND HPLC-UV

Leandro Honório, Deisy S. Lopes, Geovanna V. Freire, Mayara L. de Matos, João Batista G. de Souza

656-677

16. TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE MICROPOLuentes EMERGENTES PRESENTES NA ÁGUA: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA

TECHNIQUES FOR REMOVING EMERGING MICROPOLLUTANTS IN WATER: A SYSTEMATIC REVIEW

Augusto César Rezende Azevedo, Anderson de Jesus Lima,
Denise Conceição de Gois Santos Michelan

678-696

17. COMPARISON OF CONTAMINANTS REMOVAL EFFICIENCIES IN WASTEWATER USING CONSTRUCTED WETLANDS OF SINGLE AND TWO STAGES

Jorge I. Cifuentes, Paris Rivera, Jennyfer Paiz, José Cortéz, Andrea Barrera

697-710

18. DATA ENVELOPMENT ANALYSIS APPLIED TO SOLID WASTE MANAGEMENT IN THE 21ST CENTURY: A BIBLIOGRAPHIC ANALYSIS

Viviane Jin Hee Kim, Samara Avelino de Souza França, Raphael Tobias de Vasconcelos Barros

711-729

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

ELABORAÇÃO DE UM PLANO DIRETOR PARA LOGÍSTICA REVERSA DE EMBALAGENS VAZIAS DE AGROTÓXICOS PÓS-CONSUMO DO ESTADO DO TOCANTINS

PREPARATION OF A MASTER PLAN FOR REVERSE LOGISTICS OF EMPTY POST CONSUMPTION PESTICIDE PACKAGING IN THE STATE OF TOCANTINS

Recibido el 10 de marzo de 2022. Aceptado el 28 de junio de 2022

Abstract

Concerns about pesticide packaging justify this work due to the lack of data on the management of empty post-consumer packaging, in addition to the importance of this issue today and the need to present solutions on improving reverse logistics. The main objective of the study is the elaboration of the master plan for the reverse logistics of empty packaging of post-consumer pesticides in the state of Tocantins. The research development methodology included theoretical basis and field work to collect qualitative data, carried out through bibliographic research on the subject, the SWOT matrix tool was applied to identify and understand the strengths and weaknesses of reverse logistics of empty packaging of pesticides in the state of Tocantins. A diagnosis of the situation of agrosilvopastoral residues (empty post-consumer pesticide containers) in Brazil and in the State of Tocantins was presented, covering the set of types of residues according to the National Solid Waste Policy, classified according to their origin and dangerousness. A diagnosis was carried out for the implementation of guidelines, and objectives director of waste management of empty post-consumer pesticide packaging, which were guided as scenarios and developed through SWOT analysis. As a result, a planning for the development of the master plan was obtained, taking the State of Tocantins as a model, but it can be applied in other Brazilian states since the political and national law is for the whole country, taking care that each place has its particularity and problems in the execution of reverse logistics of empty post-consumer pesticide containers.

Keywords: pesticides, reverse logistics, SWOT matrix, national solid waste policy, planning strategic.

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins – IFTO, campus Palmas, Brasil.

² Programa de Pós-graduação Mestrado e Doutorado em Tecnologia Ambiental da UNAERP do Campus Ribeirão Preto, Brasil

* Autor correspondente: Coordenação do Programa de Pós-graduação Mestrado e Doutorado em Tecnologia Ambiental, UNAERP do Campus Ribeirão Preto., Brasil. Email; lderezende@yahoo.com.br

Resumo

As preocupações com as embalagens de agrotóxicos justificam este trabalho devido à carência de dados relativos às características sobre gerenciamento das embalagens vazias de pós-consumo, além da importância desse assunto na atualidade e, ainda, da necessidade de apresentar soluções acerca do melhoramento da logística reversa. O objetivo principal do estudo é elaboração do plano diretor para a logística reversa de embalagens vazias de agrotóxicos pós-consumo no estado do Tocantins. A metodologia de desenvolvimento da pesquisa incluiu embasamento teórico e trabalho de campo para coleta de dados qualitativos, realizado por meio de pesquisa bibliográfica sobre o assunto, foi aplicada a ferramenta matriz SWOT para identificação e conhecimento dos pontos fortes e fracos da logística reversa das embalagens vazias de agrotóxico no estado do Tocantins. Apresentou-se um diagnóstico da situação dos resíduos agrossilvipastoril (embalagens de agrotóxicos vazias pós-consumo) no Brasil e no Estado do Tocantins, abrangendo o conjunto de tipo de resíduos de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, classificados quanto à sua origem e periculosidade. Foi realizado um diagnóstico para implantação das diretrizes, e objetivos diretor de gerenciamento de resíduos de embalagens vazias de agrotóxicos pós-consumo, que foram orientados como cenários e desenvolvidos por meio da análise SWOT. Obteve-se como resultado um planejamento para o desenvolvimento do plano diretor levando como modelo o Estado do Tocantins, mas podendo ser aplicado nos demais estados brasileiro visto que a lei da política e nacional é para todo o país, tendo um cuidado que cada local tem sua particularidade e problemas na execução da logística reversa das embalagens vazias de agrotóxicos pós-consumo.

Palavras-chave: agrotóxicos, logística reversa, matriz SWOT, política nacional de resíduo sólido, planejamento estratégico.

Introdução

O Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, estimado pelo volume comercializado, vem registrando ao longo dos anos a taxa de crescimento das plantações agrícolas, em contraponto a esse crescimento está o uso de agrotóxicos, desde a década de 60 formou-se um modelo agrícola, onde ocorreram por meio de incentivos fiscais, isenções fiscais e financiamento público subsidiado. Com o surgimento do novo cenário rural, de certa forma atraiu investimentos estrangeiros para a instalação de fábricas para produção de agrotóxicos, fertilizantes sintéticos, máquinas e ferramentas agrícolas (Brasil, 2016).

O plano diretor da logística reversa de embalagens vazias de agrotóxicos pós-consumo é uma das exigências da Política Nacional de Resíduos Sólidos, definida pela Lei nº 12.305/2010, que trata sobre o gerenciamento desse resíduo. No artigo 20 da lei alíneas V, estabelece que todos estão sujeitos à elaboração de plano de gerenciamento de resíduos sólidos, isso se aplica as todas partes envolvidas na gestão de resíduos sólidos agrossilvipastoril (fabricantes de bens que geram resíduos durante a produção, consumo e pós-consumo, comerciantes, distribuidores, importadores, fornecedores de gestão de resíduos públicos ou privados e consumidores), a situação da gestão de resíduos sólidos, através a logística reversa de embalagens vazias de agrotóxicos, estão sujeitos à elaboração de plano de gerenciamento de resíduos sólidos.

A lei 12.305/2010 impõe obrigações de elaboração de um plano de gerenciamento e logística reversa dessas embalagens a empresas, governos e cidadãos para a gestão de resíduos sólidos, e prioriza a corresponsabilidade pelo ciclo de vida dos produtos, em que os envolvidos na cadeia produtiva do mesmo devem se esforçar para criar produtos com elementos recicláveis, logística reversa as embalagens de agrotóxicos e minimizar a geração de resíduos de embalagens de agrotóxicos.

O plano diretor de resíduos de embalagens vazias de agrotóxicos consiste na coleta das das embalagens vazias realizada nos postos de recebimento realizados pelos consumidores, todo material coletado é destinado separado, classificado e pesado para ser encaminhado para o destino final. Os gestores de logística reversa têm dificuldade em desenvolver estratégias de gestão de resíduos sólidos que se adaptem aos princípios, objetivos, ferramentas e direcionamento da PNRS. O inpEV- Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias é o responsável pelo gerenciamento e destinação final dessas embalagens através dos postos de recebimentos.

Faz-se necessário uma indagação em torno do assunto acerca da destinação correta dessas embalagens. O descarte e armazenamento das embalagens de agrotóxicos no Estado do Tocantins realizadas feitas de forma certa. Justifica-se esse trabalho pela carência de dados relativos às características sobre gerenciamento das embalagens vazias de agrotóxicos pós-consumo, além da importância que o assunto possui na atualidade e da necessidade de apresentar soluções acerca do melhoramento da logística reversa.

Visto que, com a aprovação da Política Nacional de Resíduos Sólidos, esse tema deverá ser amplamente estudado pelas empresas para facilitar sua coleta e compreensão pós-consumo, pois saber como funciona esse processo em uma determinada área pode ajudar na implantação nas empresas em outros campos, facilitando o processo de logística reversa das embalagens vazias de agrotóxicos.

O objetivo principal deste trabalho é de elaborar o plano diretor para logística reversa de embalagens vazias de agrotóxicos pós-consumo, através de diagnóstico aplicando a ferramenta matriz SWOT a partir de uma visão de conceitos e práticas operacionais no período de 2015 a 2019, elaborando um plano de metas e ações desenvolvidas para o enriquecimento da logística reversa no estado do Tocantins.

Metodología

Para realizar o diagnóstico do plano diretor de resíduos sólidos em embalagens vazias de agrotóxicos pós-consumo, foram analisados dados relativos à produção e coleta (entregas no posto de recebimentos), destinação final, bem como as bases de dados disponíveis mais

utilizadas, para o período de 2015 a 2019 no estado do Tocantins. Seguindo as diretrizes e políticas do INPEV, e de acordo com a legislação vigente no país, está sendo desenvolvido em duas centrais de recebimento de embalagens de agrotóxicos nas cidades de Silvanópolis e Pedro Afonso, no Tocantins.

A metodologia de desenvolvimento da pesquisa inclui-se embasamento teórico e trabalho de campo para coleta de dados qualitativos, realizado por meio de pesquisa bibliográfica sobre a logística reversa de embalagens de agrotóxicos no estado do Tocantins. Para a análise dos dados estudados, verificaram-se quais as práticas de manejo de resíduos de agrotóxicos, para fins do estudo, qualificadas conforme descrito, para os métodos de coleta.

Realizou-se uma revisão da literatura para compreender as regulamentações em vigor no estado do Tocantins, os tipos de resíduos de embalagens de agrotóxicos, os métodos de coleta e destinação desses resíduos. Os trabalhos analisados para a produção deste foram consultados através das bases de dados Science Direct, Scielo, Scopus, etc, o órgão responsável no Tocantins – ADAPEC (Agência de Defesa Agropecuária), INPEV e nas associações de recebimento de embalagens.

Na etapa de verificação da prática de gerenciamento da logística reversa, foi aplicada a ferramenta matriz SWOT para identificação e conhecimento das fortalezas, oportunidades, fraquezas e ameaças da logística reversa no estado do Tocantins. Para entender melhor essa ferramenta SWOT pode ser conceituado como uma análise que mostra as forças (Strengths), fraquezas (Weakness), oportunidades (Opportunities), ameaças (Threats). Por essa razão, tem particular relevância por se tratar de uma ferramenta de gestão que relaciona em ordem diferente aos mesmos significados. Partindo da ideia que o enfoque, o planejamento contempla a relação entre as condições externas e internas (Tavares, 2005).

No Tabela 1, apresenta o modelo da matriz SWOT, que é importante considerar que análise da matriz SWOT, nesse sentido, a ferramenta visa cruzar as oportunidades e as ameaças externas à organização com seus pontos fortes e fracos. na qual cabe dizer que esse cruzamento forma uma matriz com quatro células, e para cada célula haverá um nome sendo força, fraqueza, oportunidades e ameaças.

Ao estabelecer essas metas, objetivos futuros e monitorar regularmente os resultados, identificar desvios e tomar as ações necessárias para garantir que os resultados planejados sejam alcançados, priorizando e criando uma relação entre todos os itens que foram colocados na matriz para realizar o cruzamento e classificação em relações entre eles.

Tabela 1. Modelo de aplicação da matriz SWOT.

FATORES	POSITIVOS	NEGATIVOS
INTERNOS (ORGANIZAÇÃO)	FORÇA	FRAQUEZA
EXTERNOS (AMBIENTE)	OPORTUNIDADES	AMEAÇAS

Fonte: Chiavenato (2003).

Resultados

Os resultados apresentados da pesquisa são relacionados ao plano diretor da logística reversa das embalagens vazias tendo como base o Estado do Tocantins com os dados coletados entre os anos 2015 a 2019. Onde foram descritos o planejamento estratégico e prática de gestão na logística reversa das embalagens de agrotóxicos aplicando a matriz SWOT e a criação de um plano com as metas e ações para aplicação para logística reversa.

Apresentado um diagnóstico da situação dos resíduos das embalagens de agrotóxicos vazias pós-consumo no Brasil e no Estado do Tocantins, abrangendo o conjunto de tipo de resíduos de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, classificados quanto à sua origem e periculosidade. Além de apresentar a situação de cada tipo de resíduo, o documento aborda questões fundamentais para a gestão integrada dos resíduos sólidos. Nessa perspectiva, o documento trata da logística reversa, aspectos relacionados ao planejamento, por meio dos planos de gerenciamento.

Para a realização deste diagnóstico dos resíduos sólidos de embalagens de agrotóxicos gerados no Estado do Tocantins e no Brasil, sujeitos à logística reversa, é um dos itens obrigatórios de um Plano Municipal de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos -PMGIRS e deve incluir origem, volume, caracterização e formas de destinação e disposição final (Brasil, 2010). O estudo apresenta uma análise de dados comparativos relacionados ao uso de agrotóxicos no Brasil e no Tocantins entre 2015 e 2019. Neste estudo, foram avaliados os dados referentes à revenda e comercialização de agrotóxicos, através do site do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2019).

Observa-se que os dados referentes ao sistema de logística reversa no Estado do Tocantins e no Brasil, onde o volume comercializado e as embalagens vazias de agrotóxicos que chegam ao seu destino final (reciclagem ou incineração), excluindo o volume armazenado (estoques temporários) nas centrais de recebimento. Para isso, é necessária uma logística, principalmente

em termos de transporte e embalagem, que são os meios ambientais que só têm custos associados devido à vida útil dos ambientes (Barros *et al*, 2018).

Nas centrais de recebimento destas embalagens vazias, estes estabelecimentos devem receber e igualmente armazenar de forma adequada até que a fábrica ou autorizado efetuar a retirada, esses locais são administrados por associações vinculadas ao INPEV. Ainda cabe ao comerciante demonstrar os procedimentos necessários no momento da compra com se devolva, se destine e transporte, assim como, emitir comprovantes para o agricultor contendo a nota fiscal e documentos da devolução com data de recebimento e quantidades e tipos de embalagem recebida (Brasil, 2000). Na Figura 1 descreve o volume de vendas e entrega de embalagens de agrotóxicos no Brasil entre os anos 2015 a 2019.

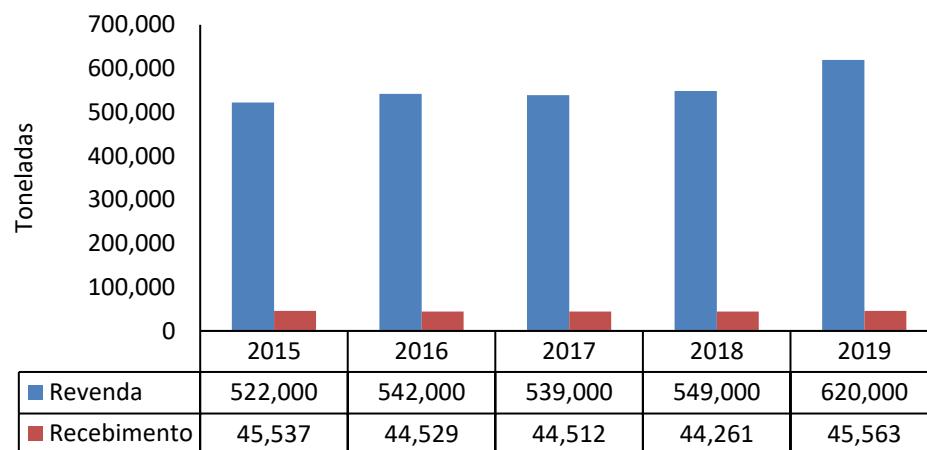


Figura 1. Volume de vendas e entrega de embalagens de agrotóxicos no Brasil entre os anos 2015 a 2019
 (Fonte: Autora, 2021).

No Brasil no ano de 2015, das mais de 522 mil toneladas de embalagens vazias vendidas naquele ano, 45.537 toneladas foram coletadas e enviadas ao destino final, correspondendo por 8.72% do volume de vendas. Em 2016, das 542 mil toneladas de embalagens de agrotóxicos colocadas no mercado, 44.529 mil toneladas foram encaminhadas para a unidade de recebimento, ou seja, 8.21% das embalagens de agrotóxicos colocadas no campo foram retiradas.

Em 2017, foram entregues 44.512 mil toneladas dessas embalagens vazias, o que representa 8.24% do total nacional. Em 2018, o volume nacional de reciclagem de embalagens vazias diminuiu 8.05% e, em 2019 foram 7.34%, isso representa uma redução de 7% no recolhimento das embalagens nesse período.

Destaca-se que o destino final das embalagens vazias dos agrotóxicos é um processo complexo. Percebe-se conforme citado acima que esse quadro remete exigindo a participação efetiva e distinta de todos os envolvidos na fabricação, comercialização, utilização, licenciamento, fiscalização e monitoramento, relativamente ao tratamento, transporte, armazenamento e processamento de tais embalagens.

Segundo Gontijo, Dias e Werner (2010), a logística reversa embora seja um dos meios de reduzir a degradação do meio ambiente, lamentavelmente, existe pouca atenção pelo estudo de planejamento de canais de distribuição reversos. É importante considerar que haja vista a necessidade de esforços em gerenciamento e o baixo retorno financeiro que proporcionam. Não é exagero afirmar que o fortalecimento dos padrões de licença ambiental de instalações comerciais para recebimento de embalagens de agrotóxicos e armazenamento temporário e aumentar o monitoramento sob o fabricante em todo esse processo, ocorreu na coleta em instalações comerciais licenciadas, facilitando o transporte.

No Estado do Tocantins, segundo dados referentes à devolução de embalagens, foram devolvidos 498 mil quilos de embalagens em 2015. Esse número saltou para 722 mil no ano de 2019, um aumento de mais de 45%. Neste contexto, para (Cometti e Alves, 2010) ressalta-se que entre a estação de recebimento do agricultor e a central é distante, isso vem sendo um dos principais problemas na hora da devolução das embalagens de agrotóxicos e outro é a falta de aprovação do local de recebimento.

O mais preocupante, contudo, é constatar que como muitas embalagens são deixadas de ser entregue, por problemas fáceis de serem resolvidos, a solução sugere encorajar a coleta de patrulhamento em pequenas instalações localizadas longe de postos e centros de recepção. Como um consumo elevado de plástico na agricultura torna o descarte de resíduos uma importante questão ambiental (Blanco *et al*, 2018).

Com a consolidação dos instrumentos estabelecidos na Política Nacional de Resíduos Sólidos a melhor maneira de compreender esse processo é entendendo que logística reversa das embalagens de agrotóxicos, tem se tornado uma prática bastante debatida nos ambientes organizacionais e acadêmicos e acabou se consolidando como um instrumento para o melhoramento do ambiente de trabalho.

Portanto, é importante observar nas cadeias agrossilvipastoris e agroindustriais, a importância de implantar sistemas logísticos reversos sem explicação para isso, portanto é também tem ganhado relevância visto que os resíduos oriundos destas atividades. Trata-se de problemas para o meio ambiente e saúde coletiva, que ao longo do tempo vem percebendo inúmeras mudanças nas formas, processos e relações de trabalho.

O estado do Tocantins tem duas centrais de recebimento de embalagens vazias nos municípios de Pedro Afonso e Silvanópolis. Também existem quatro postos de coleta nos municípios de Araguaína, Tocantinópolis, Gurupi e Lagoa da Confusão. Nossa estudo foi realizado nas centrais de recebimento nos municípios de Pedro Afonso e Silvanópolis, ao realizar a análise SWOT foi elaborada com base nas informações obtidas durante entrevista com os responsáveis técnicos das centrais de recebimento.

É importante destacar o papel fundamental que a matriz SWOT desempenha como uma ferramenta de planejamento estratégico, a qual é muito utilizada para análise dos ambientes internos e externos das empresas, mas, em cima disso, a aplicação da análise SWOT deve-se à necessidade das empresas analisarem seu posicionamento em um ambiente de permanente mudança (Carneiro, 2010).

Nesse sentido, no Quadro 1 expõe a matriz SWOT elaborada a partir dos dados coletados no levantamento de campo nas centrais de recebimento de embalagens do estado do Tocantins. Observa-se que os fatores internos da logística destacam-se as forças e fraquezas do programa, onde evidenciam as políticas de conscientização do consumidor com força no mercado de logística, execução da política de logística reversa, pessoas capacitadas e treinadas e condições de aumentar suas capacidades de produção nos centros de recebimento de embalagens. Uma das principais fraquezas do programa de gestão são as informações e divulgação sobre logística reversa de pós-consumo e reciclagem das embalagens no estado e ampla fronteira com outros estados, onde as embalagens podem ser entregues.

Já na questão envolvendo os fatores externos, em que as oportunidades e ameaças evidenciam os ganhos ambientais com a venda dos resíduos gerados, há um mercado em 84 crescimento após a aprovação da legislação sobre Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei nº12.305/2010, quanto à responsabilidade compartilhada, coleta seletiva, logística reversa, reciclagem de embalagens e inclusão social. Com valorização cada vez maior dos produtos reciclados, suas fraquezas podem interferir no resultado da logística, mas com baixa conscientização das pessoas na cadeia de logística/devolução das embalagens.

Para compreender esse processo, é necessário considerar a evolução da legislação acerca da logística reversa, onde podemos verificar as inovações trazidas pelo decreto nº 10.936, de 12 de janeiro de 2022 que Regulamenta a Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, no art. 12 fica instituído o Programa Nacional de Logística Reversa, integrado ao Sistema Nacional de Informações Sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos - Sinir e ao Plano Nacional de Resíduos Sólidos - Planares.

Quadro 1. Análise da matriz SWOT da logística reversa de embalagens de agrotóxicos vazia pós-consumo.

FATORES INTERNOS	FORÇAS	FRAQUEZAS
	OPORTUNIDADES	AMEAÇAS
FATORES EXTERNOS	Política de conscientização do consumidor Execução da política de logística reversa Pessoas capacitadas e treinadas Redução de problemas associados descarte e contaminação Novas tecnologias de produtos que se encaixam formando novos produtos a partir do plástico reciclado Aumento na capacidades de produção nos centros de recebimento Fácil processamento das embalagens vazias na logística reversa	Amplia fronteira com outros estados, onde as embalagens podem ser entregues Custo elevado da logística reversa Poucos programas de informação e divulgação sobre logística reversa de pós-consumo e reciclagem das embalagens

Fonte: Autores, 2021.

Considerando a finalidade de um dos objetivos desta pesquisa, vê-se, pois, que a análise SWOT como ferramenta de auxílio na tomada de decisão pode colaborar muito com a gestão da organização tendo em vista que esta trouxe visões relacionadas a logística reversa. Logo, é indiscutível o fato que esse processo auxilia no processo de criação do planejamento estratégico, para o melhoramento do sistema adotado pelas cooperativas no estado.

Para a responsabilidade compartilhada e a logística reversa das embalagens de agrotóxicos pós-consumo, faz-se necessário o envolvimento de todos os agentes do processo. Na Tabela 2 descreve as diretrizes, estratégias, programas, ações e metas para o manejo dos resíduos sólidos de embalagens de agrotóxicos.

Para o cumprimento da lei, são celebrados acordos setoriais entre os fabricantes e o governo para estabelecer um sistema de logística reversa. A Lei nº 12.305/2010 que regulamenta o gerenciamento adequada de resíduos e descrevem outras duas ferramentas para viabilizar a logística reversa: o termo de compromisso e o acordo setorial. No planejamento realizado pelo plano diretor levou-se como modelo o Estado do Tocantins, mas podendo ser aplicado nos demais estados brasileiros visto que a lei da política e nacional é para todo o país, tendo um cuidado que cada local tem sua particularidade e problemas na execução da logística reversa das embalagens vazias de agrotóxicos pós-consumo.

Tabela 2. Diretrizes, Estratégias, Programas, Ações e Metas para os Resíduos Sólidos de embalagens de agrotóxicos.

Diretrizes, Estratégias, Programas, Ações e Metas para o Manejo dos Resíduos Sólidos de embalagens de agrotóxicos.

Tipos de Resíduos	Diretrizes	Estratégias	Metas Quantitativas
Resíduos Especiais – Agrotóxicos e Embalagens Pós-consumo.	Desenvolver ferramentas regulatórias, acordos setoriais e prazos de compromisso para logística reversa de agrotóxicos e embalagens.	Os resíduos de embalagens de agrotóxicos possuem atualmente o método de logística reversa mais avançado. Para maior abrangência e eficiência, deverá ser alargada a obrigatoriedade de devolução de encomendas, através do registo de compradores individuais junto de estabelecimentos comerciais. A não devolução resultará em multas e suspensão da compra.	1)Estabelecer ferramentas regulatórias por meio de acordos setoriais, criando um compromisso de responsabilidade compartilhada entre produtores, comerciantes e consumidores no prazo de um ano. 2) Implantar e divulgar programa para orientar a população sobre a importância e a responsabilidade na Logística Reversa das embalagens de agrotóxicos. Prazo de dois anos. 3)Realizar a fiscalização da Logística Reversa. Prazo de três anos.

(Fonte: Autores, 2022).

Ressalta-se que o gerenciamento de resíduos de embalagens de agrotóxicos deve ser avaliado regularmente por meio de dados e informações obtidos em indicadores de logística reversa. No entanto, é necessário estabelecer fatores importantes por meio de informações estatisticamente consistentes para avaliar a qualidade da logística reversa pós-consumo.

Elaboração de um estudo setorial para o melhoramento da logística reversa de embalagem de agrotóxico no Estado. Procurar novas tecnologias de produtos que se encaixam formando novos produtos a partir do plástico reciclado estimulando seu reaproveitamento. Incentivar e apoiar a modernização tecnológica dos instrumentos para monitoramento e fiscalização de agentes.

Uma das estratégias para o fortalecimento da logística reversa no Estado do Tocantins está no estruturamento do processo onde caberá ao estado instituir um grupo de trabalho e acordos setoriais para buscar soluções naquilo que excede sua competência do Estado, ser rigoroso no cumprimento da legislação relativa ao resíduo de agrotóxicos. O planejamento estratégico é essencial para o sucesso da logística, pois permite aos fabricantes, por meio do Inpev esclarecer quais são os objetivos e a partir disto, poder-se definir estratégias e ações, orientando o desenvolvimento da logística reversa, em especial os das embalagens de agrotóxicos, entre os geradores de resíduos.

Conclusão

O resultado da pesquisa mostrou que, o plano de gerenciamento de embalagens vazias de agrotóxicos para a aplicação da logística reversa é necessária para um gerenciamento adequado e sustentável ao meio ambiente. Nota-se também que a logística reversa tem muitas etapas e responsáveis, por isso, todos os membros do processo têm de cumprir suas responsabilidades na logística reversa das embalagens de agrotóxicos. No diagnóstico, foi possível identificar que esses resíduos sólidos de embalagens de agrotóxicos pós-consumo gerados no estado, contendo a origem, o volume e a caracterização dos resíduos e não possui uma logística eficaz vista o pequeno número de embalagens recolhidas.

Identificou-se as principais dificuldades e potencialidades da implantação da logística reversa no Tocantins, sendo desenvolvida uma proposta de plano de gerenciamento de resíduos de embalagens de agrotóxicos pós-consumo. No Brasil, um marco nos esforços do governo para reduzir seu impacto no meio ambiente é a Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei Federal nº 12.305/2010 e regulamentada decreto nº 10.936 de 12 de janeiro de 2022.

Apresentou-se um percentual positivo quanto à destinação final correta das embalagens vazias. parece aceitável a hipótese que a eficiência de um processo de logística reversa das embalagens é possível devido à integração de todos os setores envolvidos, um treinamento correto aos agricultores, distribuidores e vendedores, e governo que estimule o processo de retorno e a reciclagem das embalagens vazias. Vê-se, pois, que a análise SWOT estabeleceu estratégias para aproveitamento das vantagens e se proteger das desvantagens nos dois ambientes em que a cooperativa está inserida. Logo, é indiscutível o fato que a partir deste levantamento, foram evidenciadas alternativas da forma de conduzir o melhoramento da logística.

Agradecimento

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referencias bibliográficas

- Barros, M.V., Salvador, R., Piekarski, C. M., Francisco, A. C. (2018) Mapeamento das Principais Linhas de Pesquisa em Estudos de Ciclo de Vida em Sistemas de Embalagem no Brasil e no Mundo, *International Journal of Life Cycle Assessment, o International Journal of Life Cycle Assessment*, 24, 1429–1443, <https://doi.org/10.1007/s11367-018-1573-2>
- Blanco, I., Loisi , R.V., Sica, C. , Schettini. E., Vox, G. (2018) Mapeamento de Resíduos Plásticos Agrícolas Usando SIG. Um Estudo de Caso na Itália . *Recursos, Conservação e Reciclagem* 137(october), 229-242. doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.06.008>
- Brasil (1989) *Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.* Diário Oficial da União. 11 jul 1989.
- Brasil (2010) *Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.* Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2010.
- Brasil (2016) *Agrotóxicos na Ótica do Sistema Único de Saúde: relatório nacional de vigilância em saúde de populações expostas a agrotóxicos.* Brasília: MS, 2016. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador.
- Brasil (2000) *Lei nº 9.974 de 06 de junho de 2000. Altera a lei nº 7.802, de 11/07/1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.* Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2000.
- Carneiro, M. F. (2010) Gestão pública: o papel do planejamento estratégico, gerenciamento de portfólio, programas e projetos e dos escritórios de projetos na modernização da gestão pública. In: BASPORT. Rio de Janeiro, 2010. Acesso em: 16 Agos. 2021. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=PW06BpdpdLcC&pg=PA71&dq=matriz+swot&hl=ptBR&sa=#v=one_page&q=matriz%20swot&f=false.
- Chiavenato, I. (2003) Comportamento Organizacional. 1^a edição.
- Cometti, J. L. S., Alves, I. T. G. (2010) Responsabilização Pós-Consumo e Logística Reversa: O Caso das Embalagens de agrotóxicos no Brasil. *Sustentabilidade em debate.* 1(1), 13–24. <https://doi.org/10.18472/SustDeb.v1n1.2010.727>
- Gontijo, F.E.K., Dias, A.M.P., Werner, J. (2010) A logística reversa de ciclo fechado para embalagens PET. In: Congresso Nacional de Excelência em Gestão, 6., 2010, Niterói. Anais. Niteroi [s.c.p.], p. 1-16. Acesso em 30 ago. 2021. . Disponível em: http://www.inovarse.org/sites/default/files/T10_0275_1347_3.pdf
- IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (2019) Relatório de Comercialização de Agrotóxicos. Acesso em 03 ferv. 2021. Disponível em <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatoriosde-comercializacao-de-agrotoxicos#sobre os relatórios>
- INPEV, Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias. Relatório de Sustentabilidade 2015. Destinação adequada. Acesso em: 13 set. 2021. Disponível em: <http://www.inpev.org.br/relatorio-sustentabilidade/2015/destinacao-adequada.html>
- Tavares, M. C. (2010) Gestão Estratégica. 3^a ed. São Paulo: Atlas.

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

EVALUATION OF THE PROPERTIES OF BIOCHAR OBTAINED FROM RICE HUSK FOR ITS APPLICATION IN AGRICULTURAL SOILS

Recibido el 12 de abril de 2022. Aceptado el 18 de octubre de 2022

* Débora Machado de Souza ¹
Regina Célia Espinosa Modolo ^{1,2}
Emanuele Caroline Araujo dos Santos ¹
Jenifer Lima da Silva ³
Felipe Aloísio Sachetti ⁴
Genyr Kappler ¹
Feliciane Andrade Brehm ¹
Carlos Alberto Mendes Moraes ^{1,2}

Abstract

The increasing world population boosted the demand for basic needs such as energy, water, and food. In turn, agricultural production has increased, generating a large amount of agro-industrial waste every year. Globally, Brazil is the seventh-largest rice producer, and the State of Rio Grande do Sul is responsible for 70% of the rice production in Brazil. Rice husks are composed of organic compounds (cellulose, hemicellulose, lignin, and extractives) and inorganic elements that include potassium, calcium, magnesium, and sulfur. These inorganic elements are essential nutrients in the soil. Since natural degradation is slow due to the aromaticity of lignin, rice husk (RH) waste accumulates and poses an environmental threat, causing air and water pollution. In this context, in order to return the biochar to the soil, the properties of rice husk and rice husk biochar were evaluated. Parameters such as pH, true density, bulk density, porosity, identification of the composition and concentration of the elements, analysis of the functional groups, total carbon (TC), and cation exchange capacity (CEC) were performed on RH biochar samples. These samples were produced in a laboratory-scale pyrolysis rig, under a controlled atmosphere of Nitrogen (N), using three peak temperatures (350 °C, 450 °C, and 550 °C) and three soak times (30, 60, and 120 min). Based on the results obtained in the characterization analyses of the biochar, as well as the yield values found, it is concluded that the best pyrolysis temperature for the production of biochar from rice husks, for application in soils, is 550 °C.

Keywords: rice husk, agro-industrial waste, biochar, agricultural soils.

¹ Graduate Program in Civil Engineering – PPGEC, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo (Unisinos), RS, Brazil.

² Graduate Program in Mechanical Engineering – PPGEM, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), São Leopoldo, RS, Brazil.

³ Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), São Leopoldo, RS, Brazil.

⁴ Municipal School of Elementary School Spring – Nova Hartz, RS, Brazil.

* Autor correspondente: Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), São Leopoldo RS. Av. Unisinos, 950 Bairro Cristo Rei São Leopoldo/Rio Grande do Sul/Brazil. CEP: 93.022-750. Email: debosouza@edu.unisinos.br

Introduction

Soil is a finite resource that is essential for the survival of humanity and the preservation of the planet's biodiversity. To meet the basic needs of a world population of 7 billion inhabitants, about 1.87 billion hectares of land are used for cultivation (USGS, 2018). Unfortunately, however, data show that, since the second decade of the 21st century, about 30% of the world's soil has been degraded (FAO, 2015) due to improper practices, which negatively affect their agricultural properties. Such degradations include increased compaction and erosion, loss of microorganisms and organic matter, and change in water holding capacity and pH.

However, agriculture needs soils with fundamental characteristics such as organic matter, some minerals, and capillary water (Brassley and Richard, 2016). Crops need fertile soil with a sufficient composition of nutrients, as well as favorable environmental conditions on the site. Macronutrients (C, H, O, N, P, K, S, Ca, and Mg) and micronutrients (B, Mn, Cu, Zn, Fe, Mo, and Cl), available in soils, are essential for crop growth and development (Merladete, 2022).

Thus, soil conditioners (Babla *et al.*, 2022) and substrates (which are materials that help to deal with some inadequate soil conditions) contribute to the nutritional dynamics of the growing place, in order to create the ideal conditions that satisfy the physical, chemical and biological needs of crops. (Schafer and Lerner, 2022). An example of a substrate that can be used for this purpose is 'biochar', a material that is produced by the carbonization of biomass.

Biochar is produced by the thermal decomposition of carbonaceous materials from different kinds of biomass, with limited oxygen and at relatively low temperatures. It is made up of high-carbon organic matter and inorganic components, which include minerals such as Ca, Mg, and K. Biomass carbonization has been used in agriculture to reduce the volume of waste and compromised land area. As a secondary objective, biochar is used as soil amendment for plant cultivation (Yong *et al.*, 2016).

Biochar differs from charcoal in that it is intentionally produced to improve soil adsorption properties, ion exchange capacity, low density (Oelbermann, Berruti and Lévesque, 2020). Many studies suggest that adding this material to the soil improves its sorbent capacity, avoiding the percolation of organic and inorganic pollutants due to the high surface area of biochar (Tong, 2014). Research conducted between 2000 and 2018 suggests increases in soil nutrient content and plant growth, but there is no data for long-term experiments.

According to the World Bioenergy Association (2017), the agricultural sector contributes at least 10% of the global supply of biomass waste, which is estimated between 3.6 to 17.2 billion tons of biomass waste per year (World Bioenergy Association, 2017). According to the United States Department of Agriculture - USDA (2018), the worldwide rice production in 2017-2018 was in the

range of 488.5 million tons (USDA, 2018). Brazil is the seventh-largest rice producer in the world and, according to the grain harvest bulletin of the National Supply Company (CONAB), it is expected to harvest about 10 million tons of rice in the 2022-2023 cropping season (National Supply Company, 2023).

Table 1. Research by authors on the use of rice husk pyrolysis in different countries and applications.

Author	Country	Biochar application	Parameters pirolise
Zhang, Kaikaiet; Sun, Peng; Faye, Marie Christine As; Zhang, Yanrong. (2018)	China	Chlorobenzene degradation	Temperature of 550°C, heating rate 5 °C min ⁻¹ , Flow of N 0.2 L m ⁻¹ and residence time of 2h
Abbas, Qumber; Liu, Guijian; Yousaf, Balal; Ali, Muhammad Ubaid; Ullah, Habib; Munir, Mehr Ahmed Muitaba; Liu, Ruijia. (2018)	China	Investigation of the influence of various pyrolysis conditions and biomass particle sizes on products	Temperatures of 300, 400, 500, 600 and 700°C, heating rate 1-10 °C min ⁻¹ , flow of N 0.002 - 0.2 L m ⁻¹ and residence time of 1h
Connor, David O.; Peng, Tianyue; Li, Guanghe; Wang, Shuxiao; Duan, Lei; Mulder, Jan; Cornelissen, Gerard; Cheng, Zhenglin; Yang, Shengmao; Hou, Deyi. (2018)	China	Soil: Application of biochar and biochar modified with the addition of sulfur in mercury contaminated soil	Temperature of 550°C, heating rate 15 °C min ⁻¹ , flow of N 0.2 L m ⁻¹ and residence time of 2h
Li, Xiao Xiao; Chen, Xubing; Siwirska, Marta Weber; Cao, Junjun; Wang, Zhao Long (2018)	China	Root change based on sand and grass growth	Temperature of 400°C, heating rate 10°C min ⁻¹ , unreported N flow and 5h residence time
Gunal, Elif; Erdem, Halil; Çelik, İsmail. (2018)	Turkey	Soil: Effects on silt water retention in slime and clay soils	Temperature of 500°C, heating rate 10°C min ⁻¹ , unreported N flow and residence time from 4 to 6h
Cornelissen, Gerard; S, Jubaedah; Nurida, Neneng L; Hale, Sarah E; Martinsen, Vegard; Silvani, Ludovica; Mulder, Jan. (2018)	Norway	Soil: Reduced acidity and increased productivity	Temperature of 400 and 500°C, heating rate 26°C min ⁻¹ , unreported N flow and 2h residence time
Oladele, S. O. O; Adeyamo, A. J.; Awodun, M.A.A. (2019)	Nigeria	Soil: Influence of rice husk biochar and inorganic fertilizer on soil nutrients	Temperature of 350°C, heating rate 1.5°C min ⁻¹ , unreported N flow and residence time of ± 1h
Dunnigan, Lewis; Morton, Benjamin J.; Hall, Philip Anthony; Kwong, Chi Wai.(2018)	Australia	Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbon (HPAs) emissions	Temperature of 400, 500, 600, 700 and 800°C, heating rate 15°C min ⁻¹ , Flow of N 0.25 L m ⁻¹ and unreported residence time

Considering that 20 to 22% of the grain of rice is husk, a considerable amount of waste is generated (Pandey, 2010). Rice husk (RH) is the outer layer of the grain and is generated when rice is milled along the steps of grain processing, being essentially composed by silica, cellulose e hemicellulose between 55-60% and lignin 22% (Kaviyarasu *et al.*, 2016). In soils, lignin decomposes slowly because it has a complex chemical structure, making the natural process of decomposition of rice husk (RH) very slow. Therefore, it is common to see piles of rice husks exposed to the open air in rural areas (Kappler *et al.*, 2018).

It can also be considered that the use of rice husk biomass through pyrolysis has already been studied in different countries of the world in different applications, including the soil (as shown in Table 1). In this context, the purpose of the present research is reinforced, to study the feasibility of applying the biochar produced by the pyrolysis of rice husks for use as a soil conditioner or fertilizer.

The influence of pyrolysis parameters, as well as the available characterization methods, will be better explained in the following items.

Influence of pyrolysis parameters on the characteristics of pyrolysis products

Many authors have studied the influence of the operating conditions of a pyrolysis reactor (such as temperature) on the properties of biochar (Tan Zhongxin, 2018, Kim *et al.*, 2018). Tan *et al.* (2018) observed that the nitrogen retention rate, obtained by the tracer ^{15}N method, decreases from 45.23% to 20.09% in biochar as the pyrolysis temperature increases from 400 °C to 800 °C, due to the volatilization of organic material (Tan Zhongxin, 2018). Tomczyk, Sokołowska and Boguta, (2020) showed, through a literature review, the influence of pyrolysis parameters in relation to the increase in temperature and the decrease in the production of biochar or charcoal, caused by the increase in the volatile content.

Kim *et al.* (2018), on the other hand, reported the elemental analysis and pH variation in biochar produced from rice straw in different temperature ranges (Kim *et al.*, 2018). The authors verified pH of 8.2, 10.5, and 10.3 for pyrolysis temperatures of 300 °C, 550 °C, and 700 °C, respectively. And the elemental analysis showed that the carbon content ranged from 53.5% to 60.8%.

The operating conditions adopted for the reactor configuration in this work were based on the values obtained in exhaustive research on the most frequent operating conditions used in benchtop pyrolysis reactors. The literature shows that the temperature range for obtaining biochar from several types of biomass, including rice husk, varies from 300 °C to 800 °C (Zang *et al.*, 2018; Abbas *et al.*, 2018; Connor *et al.*, 2018; Li, Xiao *et al.*, 2018; Günal, Elif *et al.*, 2018; Cornelissen *et al.*, 2018; Oladele *et al.*, 2019; Dunnigan, Lewis *et al.*, 2018).

Standard methods of biochar characterization for application in the soil in Brazil and worldwide

There is still no worldwide unified standardization concerning biochar characterization methodology. However, some of the methods used are:

- European Biochar Certificate: European non-profit foundation based in the Netherlands. The standardized methods for biochar characterization follow the DIN standard (Deutsches Institut für Normung).
- International Biochar Initiative: International Organization with approximately 400 paying members from 34 countries, located in the United States. Some of the analyses standardized by them for biochar characterization follow the American Society for Testing and Materials (ASTM) standard.

In Brazil, there is no specific standard for biochar. However, some normative instructions can serve as a basis to guide production standards of this material, being:

- Normative Instruction SDA-MAPA 35 (MAPA, 2006), which determines necessary tolerances and criteria for soil conditioners and fertilizers and shows some possible paths to be followed for application in the soil.
- Normative Instruction - MAPA 53 (MAPA, 2013), which establishes the minimum requirements for organic and mineral fertilizers produced in Brazil.
- In addition to these normative instructions, there is the Manual of Official Analytical Methods of Fertilizers and Correctives prepared by the Ministry of Agriculture, Livestock, and Supply of 2017, which describes all the necessary methods and analyses for a product to be considered a soil fertilizer.

In this context, this study aims to: evaluate the feasibility of converting rice husk biomass into a carbonaceous material suitable for use as a soil conditioner or fertilizer; compare characteristics of the biochar obtained with a commercial soil conditioner expanded perlite; contribute to a closed life cycle for RH biomass, responding to environmental, social, and economic aspects of sustainable development (Kappler *et al.*, 2018; Souza *et al.*, 2018; Souza *et al.*, 2019).

Materials and methods

The materials used in this work and their origin are presented in Figure 1.

Table 2 summarizes the parameters measured in the rice husk, biochar and perlite samples, as well as the methods or instruments used to carry out the analyses.

Sample:	Sample:	Sample:
Rice husk	Biochar	Expanded perlite
		
Origin:	Origin:	Origin:
Rice industry, city of Santo Antônio da Patrulha, RS.	Produced through carbonization, in an inert atmosphere in the Laboratory of the University of Vale do Rio dos Sinos	Vitreous volcanic rock. (Predominant composition in silica. Marketed as an organomineral fertilizer for the physical improvement of agricultural soil)

Figure 1. Samples of rice husk, carbonized RH, and commercial expanded perlite.

Table 2. Description of which techniques were used in samples of in natura rice husks, biochar and perlite.

Parameter/Technic	Husks	Biochar	Perlite	Method/ Instrument
Apparent density	✓	✓	✓	Teixeira <i>et al.</i> (2017)
True density	✓	✓	✓	Pycnometer (helium gas) model AccuPyc II 1340
Porosity	✓	✓	✓	Raji, 1987
X-Ray Fluorescence - XRF	✓	✓	✓	Spectrometer, by energy , mark EDX 720 HS
Superficial Area	✓	✓	✓	Brunauer-Emmett-Teller
Hydrogen potential	✗	✓	✓	IN SDA n° 17 (BRASIL,2007)
Total Carbon	✓	✓	✓	Equipment LECO SC 144-DR – burning temperature 1300°C
Analysis of Functional Groups	✓	✓	✓	Infrared Spectroscopy with Fourier Transform and Attenuated Total Reflectance
Cationic Exchange Capacity	✗	✓	✓	IN SDA n° 17 (BRASIL,2007)
Fixed carbon yield	✗	✓	✗	Protásio <i>et al.</i> (2014)

Biomass used: rice husk - preparation and characteristics

Rice husks are generated during the peeling stage in the grain processing. About 20% of the gross grain mass becomes a non-hazardous and non-inert Class IIA waste according to the ABNT, 2004 classification.

In the laboratory, the RH sample was washed with deionized water to remove dust particles and dried at 105°C for 24 hours to remove moisture (Zhang, Kaikaiet *et al.*, 2018; Abbas, Qumber *et al.*, 2018).

The characterization was carried out at the Materials Characterization and Valuation Laboratory (LCVMat) at the University of UNISINOS. Fresh rice husks were analyzed for: the specific surface area, determined by nitrogen adsorption using the Brunauer-Emmett-Teller - BET method; true density with Pycnometer (helium gas) model AccuPyc II 1340; analysis of functional groups by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR). Porosity was measured by the method of Raij (1983) which uses the apparent density (measured pycnometer) and the true density (measured by pycnometer), according to Equation 1.

$$n = 1 - \left(\frac{\text{apparent density}}{\text{true density}} \right) \times 100 \quad \text{Equation (1)}$$

Production of biochar

The pyrolysis experiments of RH were carried out in a horizontal quartz reactor, heated by an electric furnace, in an inert atmosphere. The nitrogen flow was 0.2 L m⁻¹ (Günal, Elif *et al.*, 2018; Cornelissen *et al.*, 2018; Oladele et al, 2019) and the heating rate 10 °C min⁻¹ (Abbas, Qumber *et al.*, 2018; Li, Xiao *et al.*, 2018; Günal, Elif *et al.*, 2018; Grutzmacher, Priscila *et al.*, 2018; Wagas, M. *et al.*, 2018). The selected pyrolysis temperatures were 350 °C, 450 °C, and 550 °C (Zhang, Kaikaiet *et al.*, 2018; Abbas, Qumber *et al.*, 2018; Connor *et al.*, 2018; Li, Xiao *et al.*, 2018; Günal, Elif *et al.*, 2018; Cornelissen *et al.*, 2018; Oladele et al, 2019; Dunnigan, *et al.*, 2018).

Approximately 25g of biomass sample was placed into the reactor in a 410 stainless-steel crucible. A rotameter controlled the flux of Nitrogen at 100 cm³ min⁻¹. The pyrolysis temperature was measured by a K-type thermocouple and controlled by a PLC model NOVUS N1200. The stainless-steel crucible had an orifice so that the thermocouple could be placed inside the biomass sample. The pyrolysis was carried out in two ways for each temperature and each residence time, resulting in 18 tests. The pyrolysis gases passed through impingers filled with cotton (used as a filter) and placed in a thermal box with cold water. The condensable oil was trapped into the impingers, and the permanent gas was released into the atmosphere.

Slow pyrolysis was carried out to obtain the carbonization of the biomass and transformation into biochar. Slow pyrolysis is characterized by slower heating rates to ensure that volatiles are released with sufficient time to recombine with the biochar, maximizing yield and producing a carbon-dense biochar. (FOONG *et al.*, 2020; AL-RUMAIHI *et al.*, 2022).

Evaluation of the yield of pyrolysis products

The yield of the biochar samples obtained from RH biomass was calculated to evaluate the influence of soaking time. The results were obtained according to Protásio *et al.* (2014), using Equation 2.

$$\text{Yield (\%wt)} = \left(\frac{\text{mass of biochar}}{\text{mass of biomass}} \right) \times 100 \quad \text{Equation (2)}$$

Analysis of Variance (ANOVA) was applied to statistically analyze the results of the yields obtained. Therefore, the Tukey test with a confidence interval of 95% was used to identify significant inequalities within each treatment found in the ANOVA, in which statistical differences $P \leq 0.05$ were considered.

Characterization of biochar and expanded perlite

The biochar samples and the expanded perlite were analyzed for specific surface area (determined by Nitrogen adsorption using the Brunauer-Emmett-Teller - BET method), true density (determined using a helium gas Pycnometer model AccuPyc II 1340), analysis of functional groups (by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Attenuated Total Reflectance FTIR-ATR).

Cation exchange capacity (CEC) and the pH were determined by the Normative Instruction n° 17 of the Agricultural Defense Secretariat - SDA of the Ministry of Agriculture, Livestock, and Supply – MAPA, 2007.

The apparent density was performed according to Teixeira *et al.* (2017). This method consists of obtaining the mass by weighing the sample on a dry basis in a cylinder of known internal volume. Porosity was calculated according to Raij (1983).

The characterization was carried out at the Materials Characterization and Valuation Laboratory (LCVMat) at the University of UNISINOS.

Results

The results obtained from the methodology used are presented as follows.

Analysis of the yield

Table 3 presents the pyrolysis yields at different immersion times, followed by the Tukey test results. The results at the temperature of 350 °C were the most satisfactory in relation to the other temperatures, staying between 48%, with a time of 30 minutes, and 47%, with 60 and 120 minutes of immersion. At the temperature of 450 °C, the yield of the carbonizations of 30, 60, and 120 minutes was maintained at an average of approximately 40%, having a decrease of 1% with the maximum immersion time. At 550 °C, the highest yield observed was with an immersion time of 30 minutes, with an approximate drop of 1% for the time of 60 Minutes and 2% in 120 minutes. It is possible to observe, regarding the yield, that there is no statistically significant difference ($P \leq 0.05$) in the immersion times between 30 and 120 minutes by the Tukey test. On the other hand, the yield results suggest that, as the pyrolysis temperature increases, the yield decreases. These results agree with studies carried out by other authors about biomass pyrolysis (Dunnigan, Lewis *et al.*, 2018; Usman, *et al.*, 2015; Muñoz, *et al.* 2017; Kieling, 2016). The biochar samples selected for further characterization are the samples obtained at 30 minutes of soaking time. The criteria for this decision were the higher biochar yield and the lower consumption of electricity than the other treatments.

Table 3. Statistical analysis of pyrolysis yields at different immersion times.

	Yields (%)		
	Immersion Time (30 min)		
	Biochar 350 °C	Biochar 450 °C	Biochar 550 °C
1 st sample	48.71	40.03	40.42
2 nd sample	48.07	40.32	37.32
Average	48.39 b	40.17 a	38.87 a
Immersion Time (60 min)			
	Biochar 350 °C	Biochar 450 °C	Biochar 550 °C
1 st sample	47.49	40.36	37.41
2 nd sample	47.19	40.14	37.72
Average	47.34 b	40.25 a	37.56 a
Immersion Time (120 min)			
	Biochar 350 °C	Biochar 450 °C	Biochar 550 °C
1 st sample	46.72	39.28	37.28
2 nd sample	47.08	39.17	37.36
Average	46.90 b	39.23 a	37.32 a

* Average followed by the same letter do not differ statistically from each other, by Tukey's test ($P \leq 0.05$)

Characterization of rice husks, biochar samples, and expanded perlite

Table 4 summarizes the comparative results between rice husks, expanded perlite, and rice husks biochar produced at 350 °C (B350 °C), 450 °C (B450 °C), and 550 °C (B550 °C) with a soaking time of 30 minutes for all temperatures.

Expanded perlite is commercialized in Brazil as an organomineral fertilizer, resulting from the combination of mineral and organic fertilizers (MAPA, 2005). Organomineral fertilizers are used to improve the physical properties of the soil, such as aeration, and increase the interaction of minerals with plants. Thus, expanded perlite was used in this research as a source of comparison between its properties and that of the produced biochars.

The porosity of expanded perlite is 92%, close to that of the biochar samples, which averaged at 94%. This porosity of perlite justifies the fact that it is marketed as a soil conditioner with an aeration effect. Both the alkaline pH of perlite and biochar are following what is specified in the Chemical Products Safety Information Sheet (FISPq) and demonstrate that the results of porosity of biochar samples are favorable for the same application as perlite.

Table 4. Results of characterization analyses.

Parameter	Units	Rice Husk	B350 °C	B450 °C	B550 °C	Expanded perlite
Surface area	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	0.700	5.544	20.720	163.525	1.053
pH	-	-	6.4	7.7	8.7	7.4
CEC	mmol kg^{-1}	-	43	47	49	63
True density	g cm^{-3}	1.293	1.420	1.478	1.542	1.292
Apparent density	g cm^{-3}	0.091	0.077	0.089	0.089	0.107
Porosity	%	-	95	94	94	92
Total carbon	%	27.974	44.706	52.242	53.562	0.063

The semi-quantitative elemental chemical composition of the rice husk and biochar samples is shown in Figure 2. The results were presented in elementary form with no estimation concerning detectable and non-detectable elements, because the limits are given in an elementary form and not in oxides, according to the Ministry of Agriculture, Livestock, and Supply (MAPA) normalization. Results are expressed as a percentage of mass. As presented, silicon (Si) content is the main inorganic element in the samples. Fernandes *et al.* (2018), Kieling (2016), and Calheiros *et al.* (2016) also report Si as one of the main components of rice husk, being a topic of study in several areas (GAI, Xiapu *et al.*, 2014). Furthermore, with the increase in the pyrolysis temperature, there was an increase in the concentration of inorganic elements — and, consequently, Si — in mass percentage.

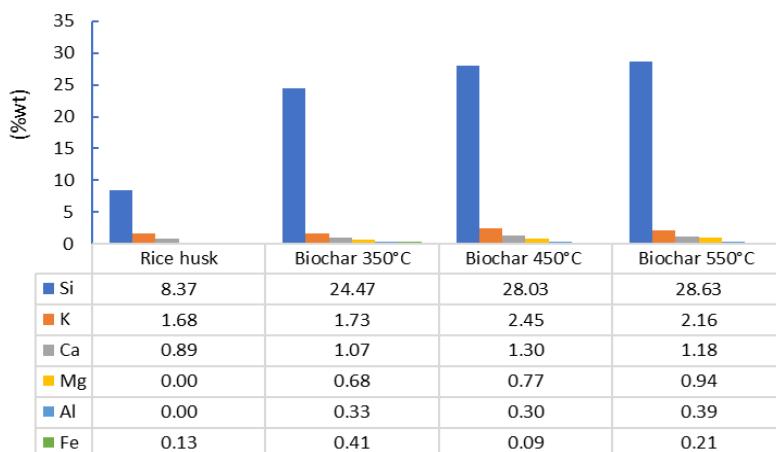


Figure 2. Elements found through the analysis of semiquantitative FRX in rice husk and biochar samples.

Because the FTIR-ATR is a qualitative analysis, it was only possible to identify the existing functional groups in biomass, biochar, and perlite samples through their spectra. The spectra of the biochar and expanded perlite samples are very similar, especially in the fingerprint region, between the wavelengths from 1500 to 500 cm⁻¹, where the peak pattern usually varies more from one compound to another. (CAREY, 2011). In both, in this region, there is an intense vibrational stretching in the band between 1060 and 1000 cm⁻¹, followed by another place-intensity stretching, between 1100 and 800 cm⁻¹, characteristic of the absorption of the Si-O-Si bond (Weller, 2015; Zhao *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018).

The biochar samples show a low intensity stretching in the region between 3650 and 3200 cm⁻¹ associated with the absorption of the O-H (WELLER, 2015; CAREY, 2011) hydroxyl group, followed by the C-H in the bands between 3200 and 2840 cm⁻¹, which suggest the presence of alcohols. The absorption of C≡C in the low-intensity stretching between 2260 and 2100 cm⁻¹ is identified in the biochar produced at a temperature of 450 °C and in the expanded perlite, which was not possible to observe in the other samples, this fact may be associated with the Alkenes group, which has a symmetrical bond, with identical or very similar groups, not absorbed in the infrared (Pavia, 2013).

The presence of the aromatic ring in the biochar samples can be identified between the bands of 1600 and 1450 cm⁻¹ with the presence of the C=C group (DIAS *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2013). The finding of the presence of aromatic rings, of structural origin of lignin, even after the process of thermochemical transformation of in natura rice husks into biochar, reinforces its relevance as a conditioner in cultivable soils, and the greater the degree of aromaticity. Thus, the recalcitrance of labile carbon in soils will be higher, due to the higher degree of aromaticity (TRAZZI *et al.*, 2018),

which in turn allows for greater stability in the quality of the soil-plant system (NUNES and Rezende, 2015).

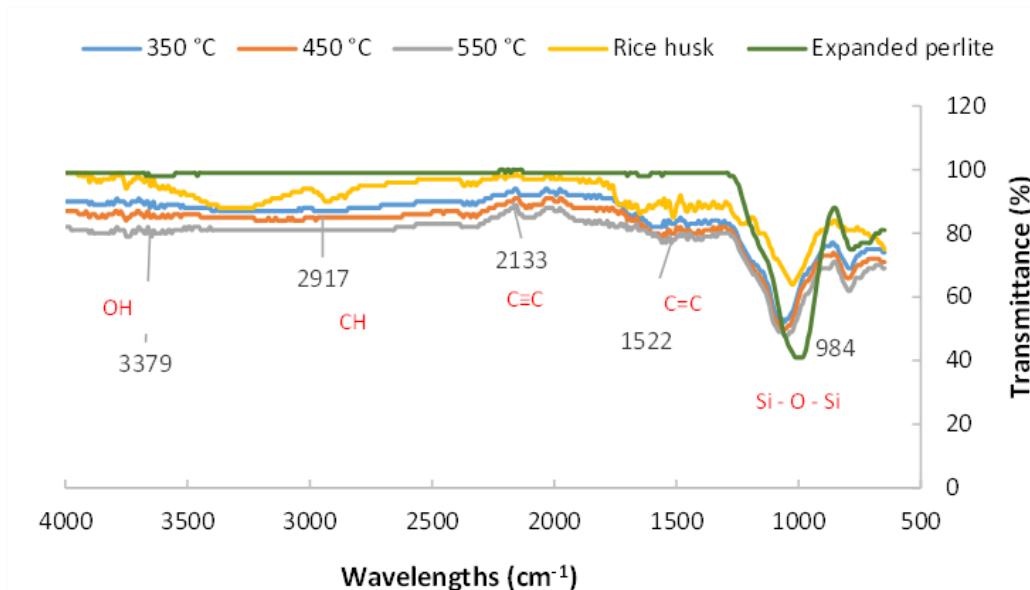


Figure 3. Spectral profile of biochar, raw RH, and expanded perlite samples.

Discussion

In this section, discussions are held on the results obtained.

Influence of different temperatures (350 °C, 450 °C, and 550 °C) on the properties of the biochar

The values for the surface area (SA) of biochar samples produced at temperatures of 350 °C and 450 °C were, respectively, $5.5442 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $20.7202 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and are similar to the results presented by Zhao *et al.* (2018), who found $20.25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ in RH biochar samples at a temperature of 700 °C. The biochar samples produced at the pyrolysis temperature of 550 °C presented the highest SA among the samples ($163.5246 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). This difference in SA of RH biochar samples between one temperature and another was also identified by Qin *et al.* (2017) at temperatures of 300 °C, 400 °C, 500 °C, and 600 °C, with surface areas of $0.99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $1.89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $13.38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and $152.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively. These authors attributed the increase in surface area at higher temperatures to a higher volatilization rate and, consequently, loss of organic compounds (Kappler *et al.*, 2018; Crombie *et al.*, 2013). The same behavior was observed between biochar samples and other types of biomasses, such as apple tree branches, which, at pyrolysis

temperatures of 400 °C, 500 °C, and 600 °C, presented SA values of 11.9 m² g⁻¹, 58.6 m² g⁻¹, and 208.69 m² g⁻¹, respectively (Jindo, K. *et al.*, 2014).

The results obtained in the analysis of biochar samples indicate that, for the studied temperature range (350 °C to 550 °C), the increase in pyrolysis temperature is proportional to the increase in:

- Surface area (Abbas, Qumber *et al.*, 2018; Quin *et al.*, 2017; Xiaofeng *et al.*, 2017);
- CTC and pH (Kim *et al.*, 2018, Quin *et al.*, 2017; Xiaofeng *et al.*, 2017);
- True density and carbon content (Kim *et al.*, 2018; Quin *et al.*, 2017; Xiaofeng *et al.*, 2017).

Potential applications of RH biochar on agricultural soils

The total organic carbon content of the three biochar samples was three times above the minimum threshold specified by MAPA, suggesting the feasibility of its application in soils, contributing to carbon fixation through its relatively slow process of biodegradation, which results in its mobilization (Menegale *et al.*, 2015).

The spectra of the biochars show, qualitatively, smaller transmittance peaks in the bands of 1600 and 1450 cm⁻¹ than the spectrum of rice husk, suggesting that the aromatic rings present in rice husk increased after pyrolysis. In addition to its higher degree of aromaticity, it also has higher labile carbon recalcitrance (organic compounds are more easily mineralized by microorganisms) in the soil (Trazzi, *et al.*, 2018), which in turn allows for higher stability in the quality of the soil-plant system (Nunes, 2005; Rezende *et al.*, 2011).

Sustainable socioenvironmental and economic development depends on the availability of material and energy resources (Tukker *et al.*, 2013; Wiedmann *et al.*, 2013). The traditional linear model has limited the environmental component to theoretic models (Heshmati *et al.*, 2013; Szita *et al.*, 2017) that accept the generation of waste and emissions as inevitable due to the entropy of processes, considering these externalities and causing material and energy losses. This model is unsustainable, and the closed cycle models may present alternatives to obtain economic and socioenvironmental gains simultaneously (Winkler *et al.*, 2011).

Therefore, it is plausible to assume that the results found for the organic carbon content, the presence of aromatic rings, and the presence of macronutrients and micronutrients in the biochar samples strengthen the importance of returning these materials to the soil. In this way, in addition to increasing the return of nutrients to the soil, it also captures and stores carbon. The stability of carbon in biochar produced from different types of biomass has been studied by different authors (Rosas *et al.*, 2021; Raya-Moreno *et al.*, 2017; Xu *et al.*, 2018; Grutzmacher *et al.*, 2018). Its application in the sustainable management of soil and plants in the perspective of circular economy (De Corato *et al.*, 2021) has also been studied. As an example, Kappler *et al.* (2018) conducted a study with green coconut shells. The authors state that by ensuring a closed cycle,

as proposed, there is a reduction in the use of fertilizers and pesticides, and, thus, a reduction of global warming. As "the value chain is expanded by making industries be created, materials be regenerated, and energy to be recovered, building this closed cycle in the production chain."

The pH found in the biochar samples was alkaline, suggesting that its application as a conditioner in acidic soils could intervene beneficially in the pH-soil relationship, increasing its potential ((Singh *et al.*, 2018; Amoakwah, *et al.*, 2017; Pandit, N. Raj *et al.*, 2018; Kappler *et al.*, 2018; Cornelissen *et al.*, 2018)).

The elements Mg, Ca, and K are present in the RH biochar samples. These elements are considered essential macronutrients for soils and may improve CEC properties (Teixeira *et al.*, 2017), suggesting an increase in the fertility of soils with the addition of RH biochar. Moreover, Si is the main element identified in the semiquantitative FRX analysis. Though it is not called a soil nutrient, it is beneficial to plants (Molina Junior, 2017). The intensive and successive cultivation leads to a decrease in the concentration of Si in the soil. Consequently, it may affect the productivity of some crops (Menegale *et al.*, 2015). Silica deficiency in plants makes them more susceptible to tipping and fungal infections (Taiz *et al.*, 2017). Although it is not considered a nutrient for the soil, silicon is classified as beneficial for plants (Molina Jr., 2017) and can provide greater rigidity to plant cells, in addition to controlling pests and increasing the productivity and/or quality of crops. (Cassel *et al.*, 2021). According to Bakhat *et al.* (2018), soluble Si in the cytosol releases metabolic pathways that cause the production of jasmonic acid, increasing plant defenses against insects, fungi and bacteria. Intensive and successive cultivation leads to a decrease in the concentration of Si in the soil, reflecting on the productivity of some crops (MENEGALE *et al.*, 2015). Silicon deficiency in plants makes them more susceptible to damping-off and fungal infections (Taiz *et al.*, 2017). The Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Supply does not specify a limit on the silicon content for soil conditioners. It is important to note that although the elements Ca, K, Mg, Fe and Si are present in the biochar, the availability of these elements to plants will depend on factors such as hydrogenic potential and cation exchange capacity of the place. The process occurs with the absorption of soil compounds through the roots and incorporation into organic compounds, which are essential for growth. Cations taken up by plant cells form complexes with organic compounds, in which the cation becomes bound to the complex by non-covalent bonds. Non-covalent bonds, which are defined by electrostatic and coordinated valence bonds. Therefore, plants are able to assimilate cationic macronutrients such as potassium, magnesium and calcium. (Taíz *et al.*, 2017).

Rice husk biochar samples presented low CEC values when compared to the findings of other authors. The disagreement between the CEC values found in this study and those of others exposes the divergences in the methods applied by different authors. In Brazil, there are divergences in studies that used the same normative instruction to analyze the CEC. Normative Instruction n°17 of MAPA (2007) establishes 5 grams of sample for 2 grams of activated carbon, as well as the use of calcium acetate for substrates or soil conditioners.

Regarding total organic carbon content (TOC), MAPA does not establish a minimum threshold for soil conditioners, but it does for fertilizers (IN n° 25). For instance, the lowest TOC is 8% for organometal fertilizers and 15% for mixed organic fertilizers and compost, while the minimum sulfur content is 1% for mixed organic fertilizers and composts. Thus, three of the biochar samples produced in this study meet the requirements to be used as organic fertilizers in terms of carbon content but would not meet the minimum sulfur content. Perlite did not meet either of the two criteria.

It is relevant to point out that the porosity, although not within the thresholds established by the MAPA, is a substantial property for the quality of arable soils. In soils with limited aeration, plant growth is affected by metabolic processes, water absorption, and nutrients. Low porosity values cause O₂ deficiency, which interferes with the organic matter decomposition process, causing some microorganisms to start using the anaerobic form to survive, reducing the decomposition of some substances, which can cause toxic effects to plants (Molina Junior, 2017). Because of its porosity, when biochar is added to soils, it has the potential to increase, in the long term, their water holding capacity (Trazzi *et al.*, 2018) and contribute to the reduction of nitrous oxide emissions from the soil (Petter *et al.*, 2012).

Conclusions

Regarding the characterization of carbonized rice husks, it has been noted that the granular porosity, bulk density, true density, specific surface area, and cation exchange capacity have raised as the pyrolysis temperature increased, suggesting that the best pyrolysis temperature to produce biochar from rice husks, aiming for soil application, is 550 °C.

The properties of RH biochar, reinforced by the theoretical framework studied, suggest that its application in agricultural soils to improve fertility is interesting.

The similarity in the spectral profile of the samples of expanded perlite and biochar highlights the potential use of biochar, produced by pyrolysis of rice husks, as a soil-improving agent, mainly as an aerating agent as well as for raising the pH.

From the perspective of the potential characteristics analyzed in the case of biochar, the conclusion is that it falls within the concept of soil improver, as a product that promotes the improvement of physico-chemical or biological activity of the soil, which can recover degraded or nutritionally unbalanced soils, in accordance with approved standards for specifications and guarantees of soil improvement for agriculture.

Acknowledgments

The authors thank CAPES for the master and doctorate grant, and to CNPq (Brazilian National Council for Scientific Research) for the grants given to some of the authors: Technological Development Research Grant - DT2/CNPq, and Research Productivity Grant PQ2/CNPq.

References

- Abbas, Q., Liu, G., Yousaf, B., Ali, M.U., Ullah, H., Munir, M.A. M., Liu, R. (2018) Contrasting effects of operating conditions and biomass particle size on bulk characteristics and surface chemistry of rice husk derived-biochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (134), 281–292. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2018.06.018>
- Al-Rumaihi, A., Shahbaz, M., Mckay, G., Mackey, H., Al-Ansari T. (2022) A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 167. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112715>
- Amoakwah, E., Frimpong, K.A., Arthur, E. (2017) Soil water retention, air flow and pore structure characteristics after corn cob biochar application to a tropical sandy loam. *Geoderma*, (307), 189–197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.025>
- Babla, M., Katwal, U., Yong, M.T., Jahandari, S., Rahme, M., Chen, Z.H., Tao, Z. (2022) Value-added products as soil conditioners for sustainable agriculture. *Resources, Conservation and Recycling*, 178. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106079>
- Bakhat, H.F., Bibi, N. Zia, Z., Abbas, S., Hanmad, H.M., Fahad, S., Ashraf, M.R., Shah, G.M., Rabbani, F., Saeed, S. (2018) Silicon mitigates biotic stresses in crop plants: A review. *Crop Protection*, 104 21–34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cropro.2017.10.008>
- Brassley, P., Sofie, R. (2016) Agriculture: A Very Short Introduction. Oxford: Oxford University Press.
- Calheiro, D., Fernandes, I. J., Kieling, A.G., Moraes, C.A.M. (2016) Influence of the particle size segregation and the additive milling use for the suitability of rice husk ash as byproduct. *Matería Rio J.*, 21(02). <https://doi.org/10.1590/S1517-707620160002.0027>
- Carey, A. Francis (2011) Organic Chemistry. 7th ed. São Paulo, SP: Amgh.
- Cassel, J.L., Gysi, T., Rother, G.M., Pimenta B.D., Ludwig, R.L. (2021) Benefits of the application of silicon in plants *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*. <https://doi.org/10.34188/bjaerv4n4-140>
- Connor, D.O., Peng, T., Li, G., Wang, S., Duan, L., Mulder, J., Cornelissen, G., Cheng, Z., Yang, S., Hou, D. (2018) Sulfur-modified rice husk biochar: A green method for the remediation of mercury contaminated soil. *Science of the Total Environment*, (621), 819–826. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.213>
- Cornelissen, G., Jubaedah, S., Nurida, N. L., Hale, S.E., Martinsen, V., Silvani, L., Mulder, J. (2018) Fading positive effect of biochar on crop yield and soil acidity during five growth seasons in an Indonesian Ultisol. *Science of the Total Environment*, (634), 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.380>
- Crombie, K., Ondrej, M., Sohi, S.P., Brownsort, P., Cross, A. (2013) The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *Global Change Biology Bioenergy*. 5, 122–131. <https://doi.org/10.1111/Gcbb.12030>
- De Corato, U. (2021) Soil Microbiome Manipulation Gives New Insights in Plant Disease-Suppressive Soils from the Perspective of a Circular Economy: A Critical Review. *Sustainability*, 2021, 13(4), 1688 <https://doi.org/10.3390/su13010010>
- Dias, S. L. P., Vaghetti , J.C.P., Lima, É.C., Brasil, J. de L., Pavan, F.A. (2016) *Analytical Chemistry: Essential Theory and Practice*. Porto Alegre, RS: Bookman.

- Dunnigan, L., Morton, B.J., Hall, P.A., Kwong, C.W. (2018) Production of biochar and bioenergy from rice husk: Influence of feedstock drying on particulate matter and the associated polycyclic aromatic hydrocarbon emissions. *Atmospheric Environment*, **190**, 218-225. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.07.028>
- Federal University of Juiz de Fora (UFJF) (2016) *Fundamentals of spectrophotometry*. Accessed on: 30 Oct. 2019. Available at: <http://www.ufjf.br/quimica/files/2016/08/Espectrometria-UV-vis.pdf>
- Fernandes, I.J., Santos, R.V., Santos, E.C.A., Rocha, T.L.A.C., Junior, N.S.D., Moraes, C.A.M. (2018) Replacement of Commercial Silica by Rice Husk Ash in Epoxy Composites: A Comparative Analysis. *Materials Research*, **21**(3). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0562>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO (2015) *Status of the World's Soil Resources Main report*. Prepared by Intergovernmental Technical Panel on Soils (ITPS). <https://www.fao.org/3/i5199e/i5199e.pdf>
- Foong, S.Y., Liew, R.K., Yanga, Y., Cheng, Y.W., Yek, P.N.Y., Maharai, W.A.W., Lee, X.Y., Han, C.S., Vo, D.V.N., Le, Q.V., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Sonne, C., Peng, W., Lam, S.S. (2020) Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. *Chemical Engineering Journal*, **389**. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124401>
- Gai, X., Wang, H., Liu, J., Zhai, L., Liu, S., Ren, T., Liu, H. (2014) Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. *Plos One*, **9** (12), e113888. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113888>
- Grutzmacher, P., Puga, A.P., Bibar, M.P.S., Coscione, A.R., Packer, A.P., De Andrade, C.A. (2018) Carbon stability and mitigation of fertilizer induced N₂O emissions in soil amended with biochar. *Science of the Total Environment*, **625**, 1459-1466. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.196>
- Gunal, E., Erdem, H., Çelik, İ. (2018) Effects of three different biochars amendment on water retention of silty loam and loamy soils. *Agricultural Water Management*, **208**, 232–244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.196>
- Heshmati, A. (2016) *A Review of the Circular Economy and its Implementation," Working Paper Series in Economics and Institutions of Innovation 431, Royal Institute of Technology, CESIS - Centre of Excellence for Science and Innovation Studies*. <https://static.sys.kth.se/itm/wp/cesis/cesiswp431.pdf>
- Jindo, K., Mizumoto, H., Sawada, Y., Monedero, M.A.S., Sonoki, T. (2014) Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*, **11**, p. 6613–6621. <https://doi.org/10.5194/bg-11-6613-2014>
- Kappler, G., Souza, D.M., Schröpfer, S.B., Modolo, R.C.E., Moraes, C.A.M., Wander, P.R., Tarelho, L.A. C. (2018) *Carbonized Rice Husk Characterization for Soil Substrate Application*. The 7th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation (WasteEng2018) Prague, Czech Republic.
- Kaviyarasu, K., Manikandan, E., Kennedy J., Jayachandran M., Maaza, M. (2016) Rice husks as a sustainable source of highquality nanostructured silica for highperformance Li-ion battery requital by sol-gelmethod – a review. *Adv. Mater. Lett.*, **7** (9), p. 684-696. <http://www.dx.doi.org/10.5185/amlett.2016.6192>
- Kieling, A. G. (2016) *Adsorption of BTEX – Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene – into rice husk ash and activated carbon*. 175 pp. Thesis (PhD in Mining, Metallurgical, and Materials Engineering) – Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/143762>
- Kim, H.B., Kim, S., Jeon, E.K., Kim, D.H., Tsang, D.C.W., Alessi, D.S., Kwon, E.E., Baek, K. (2018) Effect of dissolved organic carbon from sludge, Rice straw and spent coffee ground biochar on the mobility of arsenic in soil. *Science of the Total Environment*, **636**, p. 1241–1248. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.406>
- Li, X. X., Chen, X., Siwirska, M.W., Cao, J., Wang, Z.L.(2018) Effects of rice-husk biochar on sand-based rootzone amendment and creeping bentgrass growth. *Urban Forestry & Urban Greening*, **35**, p. 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2018.09.001>.
- Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S.K., Balasubramanian, R. (2013) Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, **103**, p. 943-949. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.069>
- Luz, A.B.; LINS, F.A. F. (2005) Industrial Rocks & Minerals: uses and specifications. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/674>

Menegale, M.L.C., Castro, G.S.A., Mancuso, M.A.C.(2015) Silicon: interaction with the soil-plant system. *Journal of Agronomic Sciences, Umuarama*, **4**, n. special, p.435-454.

<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/130412/1/CPAF-AP-2015-Silicio-interacao-com-o-sistema-solo-planta.pdf>

Merladete, A. A importância dos macro e micronutrientes para o desenvolvimento das culturas. *Agrolink*. Acesso em 07 out 2022. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/noticia/a-importancia-dos-macro-e-micronutrientes-para-o-desenvolvimento-das-culturas_469289.html

Ministry of Agriculture and Agrarian Production (MAPA) Agricultural Defense Secretariat (SDA) (2006) IN 35, 4 July 2006. "Approved the standards on specifications and guarantees [...] of soil conditioners, intended for agriculture." Portal MAPA, Brazil, 2006. Available at: <https://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=gravarAtoPDF&tipo=INM&numeroAto=00000035&seqAto=000&valorAno=2006&orgao=SDA/MAPA&codTipo=&desItem=&desItemFim=>> Accessed on: 20 Oct. 2018.

Ministry of Agriculture and Agrarian Production (MAPA) Agricultural Defense Secretariat (SDA) (2007) *Approves the official analytical methods for analyses of substrates and soil conditioners*. Portal MAPA, Brazil, 2007a. Accessed on: 20 Oct. 2018. Available at: <https://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=gravarAtoPDF&tipo=INM&numeroAto=00000017&seqAto=000&valorAno=2007&orgao=SDA/MAPA&codTipo=&desItem=&desItemFim=>>

Ministry of Agriculture and Agrarian Production (MAPA) (2005) *Definitions and standards on the specifications and guarantees, tolerances, registration, packaging, and labeling of simple, mixed, compound, organomineral, and biofertilizer organic fertilizers intended for agriculture*, Portal MAPA, Brazil, 2005. Accessed on: 10 Jan. 2022. Available at:

<https://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=gravarAtoPDF&tipo=INM&numeroAto=00000023&seqAto=000&valorAno=2005&orgao=SDA/MAPA&codTipo=&desItem=&desItemFim=>>

Ministry of Agriculture and Agrarian Production (MAPA) (2013) IN 53, 23 October 2013. "Establishes, in the form of this Normative Instruction, the provisions and criteria." Portal MAPA, Brazil, 2013. Available at: <https://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=gravarAtoPDF&tipo=INM&numeroAto=00000053&seqAto=000&valorAno=2013&orgao=MAPA&codTipo=&desItem=&desItemFim=>> Accessed on: 20 Oct. 2018.

Molina Junior, W.F. (2017) Soil mechanical behavior in agricultural operations. Piracicaba: ESALQ / USP, 223 p. <https://www.livrosabertos.sibi.usp.br/portaldelivrosUSP/catalog/view/124/104/529>

Muñoz, E., Curaqueo, G., Cea, M., Vera, L., Navia, R. (2017) Environmental hotspots in the life cycle of a biochar-soil system. *Journal of Cleaner Production*, **158**, p. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.163>

National Supply Company (2023) Monitoring of the Brazilian Harvest of Grains. Brasília. https://www.conab.gov.br/component/k2/item/download/47720_642c6cc3d60e063c21c87a3094e7f5f7

Nunes, W.A.G.A. (2005) Cationic exchange under a thermodynamic approach: intervening factors and mass action equations. Embrapa Documents West Agriculture and Livestock. <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/38090/1/DOC200571.pdf>

Oelbermann, M., Berruti, F., Lévesque V. (2020) Biochar e seu uso no solo: lições da agricultura temperada. *Open Access Journal of Environmental and Soil Sciences - OAJESS* **5** ed. 3. <http://dx.doi.org/10.32474/OAJESS.2020.05.000211>

Oladele, S.O.O., Adeyamo, A. J., Awodun, M.A.A. (2019) Influence of rice husk biochar and inorganic fertilizer on soil nutrients availability and rain-fed rice yield in two contrasting soils. *Geoderma*, **336**, p. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.08.025>

- Pandey, S., Dawe, D., Byerlee, D., Dobermann, A., Mohanty, S., Rozelle, S., Hardy, B. (2010). Rice in the Global Economy: Strategic Research and Policy Issues for Food Security, *IRRI Books, International Rice Research Institute (IRRI)*, number 164488.
- Pandit, N.R., Mulder, J., Hale, S.E., Martinsen, V., Schmidt, H.P., Cornelissen, G. (2018) Biochar improves maize growth by alleviation of nutrient stress in a moderately acidic low-input Nepalese soil. *Science of the Total Environment*, **625**, p. 1380-1389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.022>
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.S. (2013) Introduction to spectroscopy. 4th ed. São Paulo: Cengage Learning.
- Petter, F.A.; Madari, B.E. (2012) Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. *Environmental Control and Management - Rev. bras. eng. agríc. ambient.* **16** (7) <https://doi.org/10.1590/S1415-43662012000700009>
- Primavesi, A. M. (2002) Ecological soil management: agriculture in tropical regions. São Paulo: Nobel.
- Qin, J., Cheng, C.Q., Mingxing, S., Peng, S., Qing, S.G.. (2017) Pyrolysis temperature-induced changes in the catalytic characteristics of rice husk-derived biochar during 1,3-dichloropropene degradation. *Chemical Engineering Journal*, **330**, p. 804-812. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.013>
- Raij, B.V. (1981) Evaluation of soil fertility. Piracicaba: Institute of Potash & Phosphate.
- Raya-Moreno, I., Cañizares, R., Domene, X., Carabassa, V., Alcañiz, J.M. (2017) Comparing current chemical methods to assess biochar organic carbon in a Mediterranean agricultural soil amended with two different biochars. *Science of the Total Environment*, **598**, p. 604–618. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.168>
- Rezende, E. I. P., Angelo, L. C., Dos Santos, S. S., Mangrich, A. S. (2011) Biochar (Biochar) and carbon sequestration * *Journal Virtual Chem*, **5**, p. 426-433. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.168>
- Rosas, J.G., Gómez, N., Cara- Jiménez, J., González-Arias, J., Olego, M.Á., Sánchez, M.E. (2021)Evaluation of Joint Management of PineWoodWaste and Residual Microalgae for Agricultural Application. *Sustainability*, **13**, 53. <https://dx.doi.org/10.3390/su13 01005>
- Schafer, G., Lerner, B.L. (2022) Características físicas e químicas e análise do substrato vegetal Physical and chemical characteristics and analysis of plant substrate. *Ornam. Hortico*, **28** (2). <https://doi.org/10.1590/2447-536X.v28i2.2496>
- Singh, C., Tiwari, S., Gupta, V.K., Singh, J.S. (2018) The effect of rice husk biochar on soil nutrient status, microbial biomass and paddy productivity of nutrient poor agriculture soils. *Catena*, **171**, p. 485–493. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.07.042>
- Souza, D.M., Kappler, G., Bueno, A.B., Silva, J.L., Modolo, R.C.E., Moraes, C.A.M., Tarelho, L.A.C., Brehm, F.A. (2019) From farm to land: characteristics of biochar for agricultural purposes. 27th European Biomass Conference & Exhibition. Portugal. <http://www.etaflorence.it/proceedings/?detail=16802>
- Souza, D. M., Moraes, C.A.M., Kieling, A.G., Fernandes, I.J.(2018); Environmental impact assessment in the production of white and parboiled rice. 1st International Environmental Conference in Portuguese – CIALP. Portugal.
- Szita, K. T. (2017) The application of life cycle assessment in circular economy. Periodical of the committee of agricultural and biosystem engineering of the Hungarian academy of sciences and szent istván university. *Hungarian Agricultural Engineering*, **31**, pp. 5-9. <https://doi.org/10.17676/HAE.2017.31.5>
- Taiz, L., Zeiger, E., Moller, I. M., Murphy, A. (2017) Physiology and plant development. 4th ed. Porto Alegre: Artmed.
- Tan, Z., Ye, Z., Zhang, L., Huang, Q. (2018) Application of the ¹⁵N tracer method to study the effect of pyrolysis temperature and atmosphere on the distribution of biochar nitrogen in the biomass–biochar–plant system. *Science of the Total Environment*, **622–623**, p. 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.341>
- Teixeira, P. C., Donagemma, G. K., Fontana, A., Teixeira, W. G. (2017) Manual of soil analysis methods. 3rd ed. rev. and expan. - Brasília, DF: Embrapa. <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes-/publicacao/1085209/manual-de-metodos-de-analise-de-solo>

- Tong, H., Hu, M., Li, F., Liu, C., Chen, M. (2014) Biochar enhances the microbial and gchemical transformation of pentachlorophenol in paddy soil. *Soil Biology and Biochemistry*, **70**, p.142-150. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.12.012>
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z., Boguta, P. (2020) Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Rev Environ Sci Biotechnol* **19**, p. 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>
- Trzci, P.A., Higa, A.R., Dieckow, J., Mangrich, A.S., Higa, R.C.V. (2018) Biochar: reality and potential for use in the forest environment. *Forest Science Santa Maria*, **28**, n. 2, p. 875-887. DOI: <https://doi.org/10.5902/1980509832128>
- Tukker, A., Koning, A., Wood, R., Hawkins, T., Lutter, S., Acosta, J., Cantuche, J.M. R., Bouwmeester, M., Oosterhaven, J., Drosdowski, T., Kuenen, J. (2013) EXIOPOL—Development and illustrative analyses of a detailed global MR-EE SSUT/IOT. *Economic Systems Research* **25** (1): 50–70. <https://doi.org/10.1080/09535314.2012.761952>
- United States Department Of Agriculture (USDA) (2018) World Agricultural Supply and Demand Estimates. WASDE – 583. Agricultural Marketing Service Farm. <https://downloads.usda.library.cornell.edu/usda-esmis/files/3t945q76s/g445ch502/6h440w87f/latest.pdf>
- USGS. Science for a changing world. (2018) Available at:< <https://www.usgs.gov/news/featured-story/new-map-worldwide-croplands-supports-food-and-water-security> > Accessed on: Oct. 2018.
- Usman, A.R.A., Abduljabbar, A., Vithanage, M., Oke, Y.S., Ahmada, M., Ahmada, M., Elfaki, J., Abdulazeema, S. S., I, Mohammed, Webel, Al. (2015) Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **115**, p. 392-400. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaat.2015.08.016>.
- Waqas, M., Aburizaiza, A., Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M., Nizami, A.S. (2018) Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. *Journal of Cleaner Production*, **188**, p. 477-488. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.017>
- Weller, M., Overton, T., Rourke, J., Armstrong, F. (2017) Inorganic Chemistry. 6th ed. Porto Alegre, RS: Bookman.
- Wiedmann, T., Schandl, H., Lenzen, M., Moran, D.D., Suh, S., West, J., Kanemoto, K. (2013) The material footprint of nations. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **112** (20): 9–10. <https://doi.org/10.1073/pnas.1220362110>
- Winkler, H. (2011) Closed-loop production systems—A sustainable supply chain approach. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*; **4**: 3, 243-246. <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2011.05.001>
- World Bioenergy Association. WBA Global Bioenergy Statistics (2017) Available at: https://worldbioenergy.org/uploads/WBA%20GBS%202017_hq.pdf. Accessed on: 26 Feb. 2018.
- Xiaofeng, B., Xiaoqin, Z., Zifu, L., Jiewen, N., Xue, B. (2017) Properties and applications of biochars derived from different biomass feedstock sources. *Int J Agric & Biol Eng*, **2**, 242-250. <https://ijabe.org/index.php/ijabe/article/view/2878>
- Xu, Y., Seshadri, B., Sarkar, B., Wang, H., Rumpel, C., Sparks, D., Farrell, M., Hall, T., Yanga, X., Bolana, N. (2018) Biochar modulates heavy metal toxicity and improves microbial carbon use efficiency in soil. *Science of the Total Environment*, **621**, p 148–159. <https://ijabe.org/index.php/ijabe/article/view/2878>
- Yong, S.O., Uchimiya, S.M., Chang, S.X., Bolan, N. (2016) Biochar Production, Characterization, and Applications - Urbanization, Industrialization, and the Environment Series. Taylor & Francis Group.
- Zhang, K., Sun, P., Faye, M.C.A., Zhang, Y. (2018) Characterization of biochar derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation. *Carbon*, **130**, p. 730 e 740. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.036>
- Zhao, C., Yang, L., Xing, S., Luo, W., Wang, Z., Lv, Pengmei. (2018) Biodiesel production by a highly effective renewable catalyst from pyrolytic rice husk. *Journal of Cleaner Production*, **199**, p. 772-780. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.242>

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DE CICLO COMPLETO LOCALIZADA NO MUNICÍPIO DE MARINGÁ-PR

PERFORMANCE EVALUATION OF A FULL CYCLE WATER TREATMENT PLANT LOCATED IN THE MUNICIPALITY OF MARINGÁ-PR

Recibido el 12 de mayo de 2022. Aceptado el 8 de mayo de 2023

Abstract

The full cycle water treatment plants (WTP's) perform the purification of natural waters through the stages of coagulation, flocculation, decantation, filtration, disinfection, fluoridation and pH correction. In order to guarantee the provision of good quality treated water, it is necessary to evaluate the performance of the treatment stages to ensure the efficiency of each one of them. With this in mind, the present paper aims to evaluate the performance of a WTP located in the interior of Paraná through indicators based on the quality of the raw, coagulated, decanted, filtered and treated water, on the construction and operational characteristics of the treatment units of the WTP and on the compliance with the technical standard NBR 12216/92, the legislations CONAMA Resolution n° 357/5 and Ordinance n° 888/21 and the considerations/recommendations made by the literature. Despite the quality of the raw water being compromised, it was found that the quality of the treated water is in accordance with the potability standard established by Ordinance n° 888/21. However, constructive and operational aspects of the WTP to be improved were identified. Due to this, the present paper shows subsidies that aim to improve the efficiency of the WTP and enable the sustainability of its water treatment system.

Keywords: water treatment plants, performance, efficiency, indicators, sustainability.

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá, Brasil.

* Autor correspondente: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá. Av. Colombo, 5790, Zona 07, Maringá, Paraná. 87020-900. Brasil. Email: camilahtoledo.cht@gmail.com

Resumo

As estações de tratamento de água (ETA's) de ciclo completo realizam a potabilização das águas naturais por meio das etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, fluoretação e correção de pH. Para que haja a garantia do provimento de água tratada com boa qualidade, é necessário que seja avaliado o desempenho das etapas de tratamento de modo a assegurar a eficiência de cada uma delas. Pensando nisso, o presente trabalho visa avaliar o desempenho de uma ETA localizada no interior do Paraná por meio de indicadores fundamentados na qualidade da água bruta, coagulada, decantada, filtrada e tratada, nas características construtivas e operacionais das unidades de tratamento constituintes da ETA e no atendimento à norma técnica NBR 12216/92, às legislações Resolução CONAMA nº 357/5 e Portaria nº 888/21 e às considerações/recomendações realizadas pela literatura. Apesar da qualidade da água bruta mostrar-se comprometida, verificou-se que a qualidade da água tratada se encontra em conformidade com o padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria nº 888/21. Foram identificados, entretanto, aspectos construtivos e operacionais da ETA a serem melhorados. Devido a isso, o presente trabalho apresenta subsídios que visam melhorar a eficiência da ETA e possibilitar a sustentabilidade do seu sistema de tratamento de água.

Palavras chave: estações de tratamento de água, desempenho, eficiência, indicadores, sustentabilidade.

Introdução

Para que haja o abastecimento de água, é necessário que seja realizada a potabilização das águas naturais (Botero *et al.*, 2009). Esse processo consiste na adequação da água bruta aos limites físicos, químicos, biológicos e radioativos estipulados pelo Ministério da Saúde e deve ser efetuado pelo tratamento que apresente os menores custos de implantação, manutenção e operação possíveis e que gere os menores impactos ao ambiente. A escolha da tecnologia de tratamento de água para abastecimento deve considerar não somente tais premissas, mas também as características da água bruta, o manuseio e a confiabilidade dos equipamentos, a flexibilidade operacional, a localização geográfica e o perfil da população a ser atendida (Libânio, 2010).

As principais tecnologias de tratamento existentes para a potabilização das águas naturais são a filtração em múltiplas etapas (Di Bernardo *et al.*, 1999), a filtração direta ascendente (Di Bernardo e Mendes, 1986), a filtração direta descendente (Albuquerque *et al.*, 2019), a dupla filtração (Cirne *et al.*, 2019), a floto-filtração (Oliveira, 2007) e o ciclo completo (Menezes, 2019). A tecnologia de ciclo completo é a mais utilizada pelas ETA's no Brasil e purifica as águas naturais pelas etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, fluoretação e correção de pH (Sabogal Paz, 2007). A fim de assegurar a melhor eficiência de cada uma dessas etapas e o provimento de água tratada com boa qualidade é necessário que seja feita a avaliação do desempenho da ETA. O princípio de atuação dessa ferramenta trata-se da elaboração de um diagnóstico da situação operacional da ETA, pelo qual identificam-se falhas que, ao serem corrigidas, elevam a sua eficiência (Braga, 2014).

As ETA's devem cumprir critérios amplos de qualidade, seguindo normas e legislações vigentes que viabilizam a sua adequada execução e aplicação (Achon, 2008), tais como a NBR 12216 (ABNT, 1992), que dispõe sobre as condições para a elaboração do projeto de uma ETA, a Portaria nº 888 (Brasil, 2021), que estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e o seu padrão de potabilidade, e a Resolução CONAMA nº 357 (Brasil, 2005), que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

Por essa razão, evidencia-se a necessidade dos gestores das ETA's estarem sempre atentos aos diversos fatores capazes de interferir no seu desempenho (Achon, 2008). Dentre os principais, destacam-se as características da água bruta, as condições hidráulicas dos processos e das operações unitárias constituintes do sistema de potabilização da água bruta adotado pela ETA, a sua precisão operacional e as suas metas de qualidade da água tratada (Oliveira *et al.*, 2021).

Apesar disso, a avaliação do desempenho das ETA's feita pelas concessionárias de abastecimento de água brasileiras vem sendo comumente conduzida sob o prisma reducionista, ou seja, centrada apenas no percentual do tempo de operação da ETA em que a água atende as premissas impostas pelo Ministério da Saúde. Diante desse cenário, surge a necessidade da formulação e da aplicação de indicadores de desempenho que envolvam uma vasta gama de fatores de modo a tornar o controle e a avaliação do desempenho das ETA's mais amplos e objetivos (Pereira *et al.*, 2018).

Assim, o presente trabalho visa avaliar o desempenho de uma ETA de ciclo completo, no período compreendido entre os anos de 2020 e 2021, por meio de indicadores fundamentados nos parâmetros de qualidade da água bruta, coagulada, decantada, filtrada e tratada, nos parâmetros construtivos e operacionais das unidades de tratamento da ETA e no atendimento à norma técnica NBR 12216 (ABNT, 1992), às legislações Resolução CONAMA nº 357 (Brasil, 2005) e Portaria nº 888 (Brasil, 2021) e às considerações/recomendações realizadas pela literatura.

Material e métodos

A ETA analisada localiza-se em Maringá-PR, opera 24 horas por dia e possui uma vazão média atual de 1100 L.s^{-1} , podendo atender até 1440 L.s^{-1} . Para o abastecimento municipal são explorados os mananciais Rio Pirapó, um manancial de superfície com vazão captada em torno de $3600 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, e o Aquífero Serra Geral, um manancial subterrâneo com vazão captada em torno de $550 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. Segundo a Portaria SUREHMA nº 004 (Paraná, 1991), os cursos d'água pertencentes à bacia do Rio Pirapó estão enquadrados na classe 2, conforme a classificação das águas doces imposta pela Resolução CONAMA nº 357 (Brasil, 2005). O sistema de tratamento de água adotado pela ETA é o de ciclo completo, estando as principais características das unidades de tratamento que a constitui e os insumos nelas utilizados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Principais características das unidades de tratamento da ETA e os insumos nelas utilizados.

Unidade de tratamento	Principal característica	Insumos utilizados
Pré-tratamento	Oxidação química	Gás cloro
Mistura rápida	Ressalto hidráulico em canal retangular	Policloreto de alumínio (PAC)
Flocação	1 floculador hidráulico dotado de chicanas verticais (vazão de 300 L.s ⁻¹) e 3 floculadores mecânicos compartimentados em quatro câmaras com agitadores do tipo turbina de fluxo axial (vazão de 800 L.s ⁻¹)	-
Decantação	12 decantadores do tipo piscina de alta taxa	-
Filtração	10 filtros rápidos de fluxo descendente com meio filtrante de camada dupla (areia e antracito)	-
Desinfecção/ Fluoretação/ Ajuste de pH	Câmara de contato	Gás cloro, ácido fluossilícico e hidróxido de cálcio

A companhia de saneamento operadora do sistema disponibilizou a planta baixa e os cortes das unidades de tratamento constituintes da ETA, além dos boletins mensais de monitoramento da qualidade das amostras de água bruta, coagulada, decantada, filtrada e tratada, emitidos no período de novembro de 2020 a outubro de 2021, e do relatório anual de monitoramento operacional do sistema emitido em setembro de 2021.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de qualidade da água monitorados nos diferentes pontos da ETA, as suas unidades de medida, além das metodologias e equipamentos utilizados para a determinação de cada um deles. As metodologias adotadas para a determinação dos parâmetros de qualidade da água encontram-se descritas no *Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2017).

Tabela 2. Unidades de medida dos parâmetros de qualidade da água monitorados pela ETA e metodologia e equipamentos empregados para a determinação de cada um deles.

Parâmetro de qualidade	Unidade	Metodologia	Equipamento
pH	-	4500-H+ B	Analisador de pH Digimed TH 404
Cor	uH	2120 B	Colorímetro Hach DR 900
Turbidez	uT	2130 B	Turbidímetro Hach 2100 Q
Alcalinidade	mg.L ⁻¹ de CaCO ₃	2320 B	pHmetro Digimed D22
Cloro residual livre	mg.L ⁻¹	4500-Cl G	Medidor de cloro Wallace & Tiernan, Depolox 3 plus/Fotômetro Hach
Fluoreto	mg.L ⁻¹	4500-F-C	Eletrodo seletivo de íons
<i>Escherichia coli</i> e Coliformes totais	ausência/presença	9223 B	-

A avaliação do desempenho da ETA foi realizada com base nas seguintes atividades:

- (i) construção de gráficos relacionando os valores mínimos diários do mês e os valores máximos diários do mês dos parâmetros de qualidade da água bruta e da água tratada com os meses em estudo;
- (ii) análise dos parâmetros de qualidade da água bruta à luz da Resolução CONAMA nº 357 (Brasil, 2005) e das considerações/recomendações de autoria de Alves *et al.* (2008), de Andreoli *et al.* (2013), da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (2020), de Constantino e Yamamura (2009), de Ferreira Filho (2017), da Fundação Nacional de Saúde (Funasa) (Brasil, 2014) e de Kawamura (2000), León (2005), Libânio (2010) e Pavanelli (2001) acerca de tais parâmetros;
- (iii) determinação da interferência dos valores mensais de precipitação acumulada da região de Maringá-PR, disponibilizados pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), sobre os valores médios mensais dos parâmetros de qualidade da água bruta por meio da construção gráfica da correlação linear entre essas variáveis nos meses em estudo;
- (iv) determinação dos parâmetros construtivos e operacionais das unidades de tratamento da ETA por meio da realização de visitas técnicas *in loco* e da consulta às suas plantas baixas, aos seus cortes e ao relatório anual de monitoramento das suas operações;
- (v) análise dos parâmetros construtivos e operacionais das unidades de tratamento da ETA à luz da NBR 12216 (ABNT, 1992) e das considerações/recomendações de autoria de Amirtharajah (1978), Cassini *et al.* (2003), Cunha *et al.* (2019), Davis (2017), Di Bernardo e Dantas (2005), Ferreira Filho (2017), Kawamura (2000), Ramos *et al.* (2016), Reali e Marchetto (1997), Santos *et al.* (2018), Silva *et al.* (2019) e de Von Sperling (2007) acerca de tais parâmetros e (vi) análise dos parâmetros de qualidade da água coagulada, decantada, filtrada e tratada à luz da Portaria nº 888 (Brasil, 2021) e das recomendações de autoria de Constantino e Yamamura (2009) e de Ferreira Filho (2017) acerca de tais parâmetros.

Resultados e discussão

Avaliação da qualidade da água bruta

A Figura 1 apresenta a variação dos valores de pH, alcalinidade, cor aparente e turbidez da água bruta captada no Rio Pirapó durante o período de estudo. Pode-se observar que os valores de pH se encontram entre 6.7 e 8.7 (Figura 1(a)), o que mostra que eles estão dentro dos valores limites estipulados pela Resolução CONAMA nº 357 (Brasil, 2005) para um manancial superficial de classe 2 (pH 6 a 9). Já em relação à alcalinidade, pode-se notar que os valores desse parâmetro se encontram entre 30 e 70 mg.L⁻¹ de CaCO₃ (Figura 1(b)), ou seja, eles se enquadram com a maioria dos valores encontrados para águas naturais, que, segundo a Funasa (Brasil, 2014), variam entre 30 e 500 mg.L⁻¹ de CaCO₃.

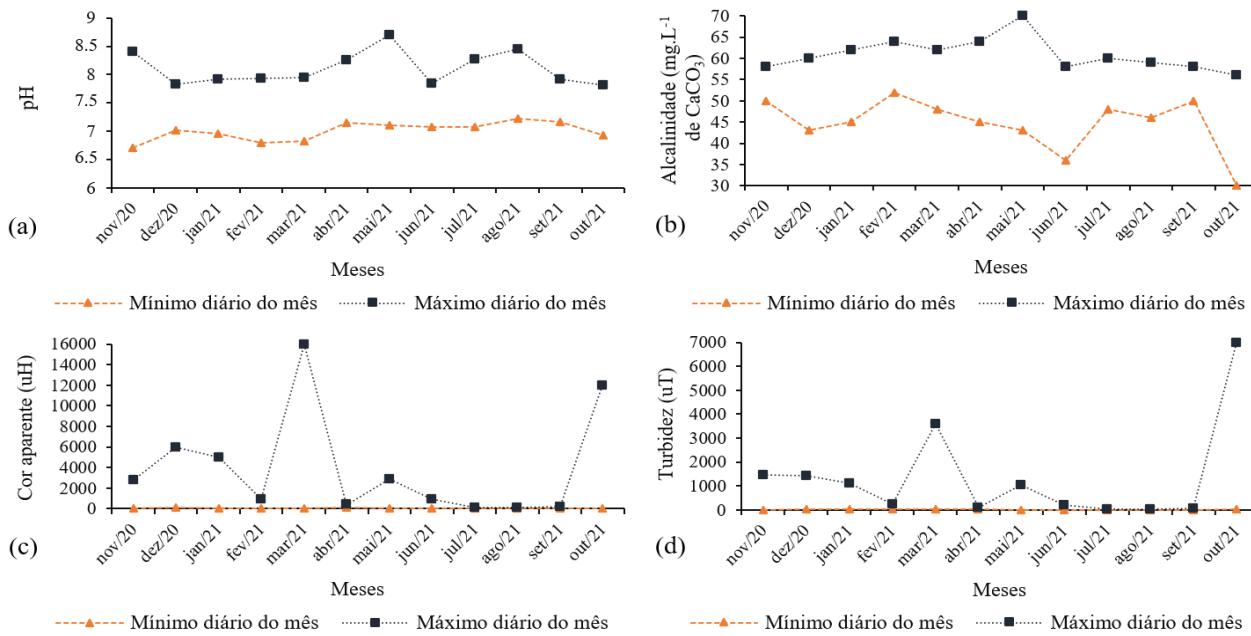


Figura 1. Variação dos valores de (a) pH, (b) alcalinidade, (c) cor aparente e (d) turbidez da água bruta captada no Rio Pirapó durante o período de estudo.

De acordo com Pavanelli (2001), a alcalinidade natural da água é considerada importante para o processo de coagulação química, visto que os coagulantes, como os sais de alumínio e ferro, atuam geralmente como ácidos em solução, promovendo o consumo da alcalinidade natural; sendo essa insuficiente, ocorre a redução do valor do pH do meio, o que pode gerar a necessidade da adição de alcalinizante. O coagulante policloreto de alumínio (PAC) apresenta baixo consumo de alcalinidade se comparado aos que são à base de sulfatos, o que gera, consequentemente, uma menor redução de pH.

O estudo desenvolvido por Constantino e Yamamura (2009) na ETA em análise comprovou esse fato. Ao ser utilizado o PAC como coagulante substituinte do sulfato de alumínio, o consumo de alcalinizante para o tratamento de água foi reduzido de tal forma que seu uso não foi mais necessário nos últimos dois meses do período analisado. Ademais, segundo informações operacionais, geralmente não é necessária a realização da correção de pH da água tratada com o alcalinizante, o que sugere, aliado ao estudo apresentado, que a alcalinidade da água bruta é considerada, mediante o uso de PAC, suficiente ao tratamento oferecido pela ETA em estudo.

Com relação à cor aparente, foi observado que os valores desse parâmetro se encontram entre 2.5 e 16000 uH (Figura 1 (c)). Na Resolução CONAMA nº 357 (Brasil, 2005) é apresentado o nível de cor natural do corpo d'água apenas em termos de cor verdadeira (75 uH para manancial classe

2). Em contrapartida, Kawamura (2000) recomenda um valor máximo de cor aparente para a água bruta de 1000 uH de forma a viabilizar a utilização da tecnologia de ciclo completo. Verifica-se na Figura 1(c) que os valores de cor aparente dos meses de novembro (25 a 2800 uH) e dezembro (75 a 6000 uH) de 2020, assim como os dos meses de janeiro (60 a 5000 uH), março (50 a 16000 uH), maio (30 a 2900 uH) e outubro (60 a 12000 uH) de 2021 encontram-se acima do limite recomendado pelo autor. Assim, os valores de cor aparente apresentados sinalizam que a tecnologia de ciclo completo pode não ser suficiente para tratar a água bruta captada pela ETA em estudo.

Quanto à turbidez, foi verificado que os valores desse parâmetro se encontram entre 1.68 e 7000 uT (Figura 1(d)). A Resolução CONAMA nº 357 (Brasil, 2005) estabelece para a turbidez do manancial superficial de classe 2 o valor máximo permitido (VMP) de 100 uT. Pode-se observar na Figura 1(d) que os valores de turbidez dos meses de novembro (3.76 a 1460 uT) e dezembro (19.6 a 1434 uT) de 2020, assim como os dos meses de janeiro (13.5 a 1100 uT), fevereiro (12.3 a 226 uT), março (13.09 a 3600 uT), maio (7.2 a 1050 uT), junho (2.7 a 209 uT) e outubro (13.3 a 7000 uT) de 2021 se encontraram em desacordo com a legislação. Já Kawamura (2000) recomenda um valor máximo de turbidez de 3000 uT para a água bruta de forma a viabilizar a utilização da tecnologia de ciclo completo. Pode-se observar na Figura 1(d) que os valores de turbidez dos meses de março (13.09 a 3600 uT) e outubro (13.3 a 7000 uT) de 2021 variam acima do limite recomendado pelo autor. Assim como os valores de cor aparente, os valores de turbidez apresentados sinalizam que a tecnologia de ciclo completo pode não ser suficiente para tratar a água bruta captada pela ETA em estudo.

A Figura 2 exibe a correlação linear existente entre os valores mensais de precipitação acumulada da região de Maringá-PR e os valores médios mensais de cor aparente e de turbidez da água bruta captada no Rio Pirapó durante o período de estudo.

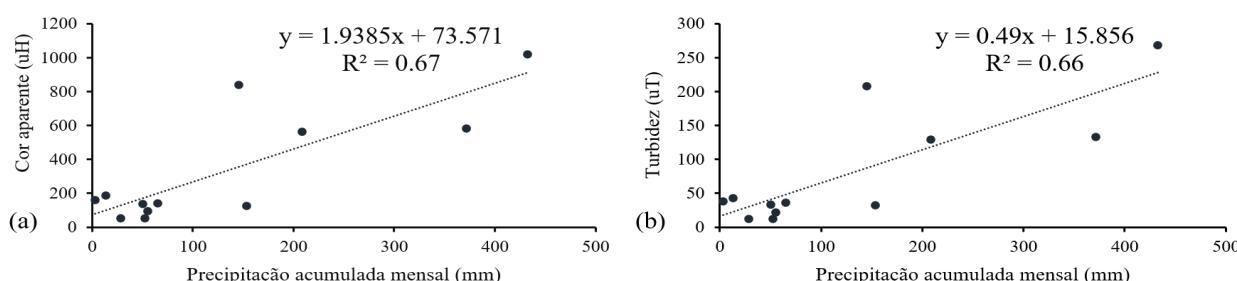


Figura 2. Correlação linear entre os valores mensais de precipitação acumulada da região de Maringá-PR e os valores médios mensais de (a) cor aparente e de (b) turbidez da água bruta captada no Rio Pirapó durante o período de estudo.

Os valores de coeficiente de determinação apresentados nas Figuras 2(a) ($R^2 = 0.67$) e 2(b) ($R^2 = 0.66$) evidenciam que, além da precipitação, outros fatores influenciam no comportamento observado da cor aparente e da turbidez no manancial. Segundo León (2005), a elevação da cor aparente na água bruta é influenciada, sobretudo, pelo aumento das chuvas, que intensificam o carregamento de material orgânico e inorgânico drenado nas margens dos rios, mas também por algas, ligninas, taninos, substâncias húmicas, fúlvicas e entre outras, derivadas da decomposição de material orgânico, que estejam presentes no corpo hídrico. Segundo Libânio (2010), minerais dissolvidos provenientes da geologia dos solos, como o ferro e o manganês, e as ações de origem antrópica, como o lançamento de efluentes domésticos e/ou industriais não tratados nos corpos d'água, podem também influenciar na constituição da cor do manancial.

Referente ao aumento da turbidez na água bruta, a CETESB (2020) afirma que ela está associada à precipitação que afeta a região de contribuição do corpo d'água, mas também aos sólidos em suspensão (partículas inorgânicas e detritos orgânicos) que podem nele estar contidos e às ações antrópicas que podem ocorrer em seu entorno, como o desmatamento, a mineração e o despejo de esgoto sanitário e de efluentes industriais e agropecuários sem tratamento. Essas atividades são consideradas causadoras de alterações significativas no ecossistema aquático, visto que geram a redução da fotossíntese de plantas aquáticas, o que inibe a produtividade dos peixes e, além disso, comprometem os usos doméstico, industrial e recreacional do recurso hídrico.

No estudo de Alves *et al.* (2008), a partir da avaliação da qualidade da água do Rio Pirapó, foi constatado duas principais fontes poluidoras do manancial: a exploração do solo, que se estende até às margens do rio, ausente de mata ciliar e que gera o carreamento, principalmente em períodos chuvosos, de sedimentos e nutrientes ao corpo hídrico, e o lançamento clandestino de esgoto doméstico, considerado o responsável pelos altos índices de matéria orgânica e coliformes presentes no corpo receptor. À vista disso, pode-se atestar a hipótese de que as ações de origem antrópica são responsáveis por influenciar na variação da coloração e da turbidez da água bruta.

Tendo em vista os fatos apresentados, é importante ressaltar que com o comprometimento da qualidade da água do manancial de captação podem ser exigidos ajustes no sistema de tratamento ou até mesmo a adoção de tecnologias de potabilização mais avançadas, os quais implicam em gastos substanciais para a empresa operadora da ETA (Andreoli *et al.*, 2013). Segundo Ferreira Filho (2017), a implantação de programas destinados ao controle e à prevenção de poluição nos mananciais de captação, com destaque à aplicação de sistemas de coleta, afastamento e tratamento dos esgotos sanitários é considerado o melhor investimento no que tange à redução dos custos de implantação e operação das ETA's. Pode-se considerar, portanto, que a implementação de tal medida é a melhor alternativa para otimizar a qualidade da água do Rio Pirapó.

Avaliação do processo de tratamento e da qualidade da água tratada

A unidade de mistura rápida, de acordo com dados operacionais, apresenta um tempo estimado para a dispersão do coagulante em torno de 0.98 s e gradiente (G) de 800 s⁻¹. Segundo a NBR 12216 (ABNT, 1992), em caso de impossibilidade da realização de ensaio experimental, o tempo de mistura rápida deve ser inferior a 5 s, com G entre 700 s⁻¹ e 1100 s⁻¹. Para Ferreira Filho (2017), no caso em que o ressalto hidráulico atua como unidade de mistura rápida, o G deve estar entre 300 s⁻¹ e 1000 s⁻¹. Portanto, o tempo de mistura rápida está em conformidade com a norma técnica e o G encontra-se dentro da faixa estabelecida pela norma técnica e da recomendada pelo autor.

Referente à aplicação do coagulante, foi verificado, a partir de observações feitas *in loco*, que ela é efetuada conforme preconiza a NBR 12216 (ABNT, 1992). O coagulante é aplicado imediatamente antes do ponto de maior dissipação de energia (à montante do ressalto hidráulico) por meio de jatos uniformemente espaçados (a uma distância aproximada de 3 cm), abrangendo toda a largura do canal de mistura rápida.

Quanto à definição da dosagem ótima do produto, segundo informações operacionais, ela é conduzida atualmente apenas pelo ensaio de *Jar-test*. De acordo com Silva *et al.* (2019), esse método técnico-laboratorial apresenta diversas restrições, tais como a demanda de tempo que solicita para a sua execução, a sua incapacidade de monitorar em tempo real as alterações das características físico-químicas da água bruta e ser vulnerável a erros humanos em sua operação.

Diante disso, sugere-se que seja implementado na ETA em estudo um sistema automatizado por Redes Neurais Artificiais (RNAs) para a predição do produto em tempo real. Modelos de RNAs eficientemente desenvolvidos para tal finalidade são imunes às falhas e aos ruídos (Silva *et al.*, 2019) e diminuem a necessidade da realização de ensaios de *Jar-test*, o que acarreta em menores intervenções humanas e custos operacionais e proporciona melhorias na qualidade da água tratada (Ramos *et al.*, 2016).

Durante o período de estudo, o pH da água coagulada variou entre 6 e 7.97. Tendo em vista que o PAC é o coagulante atualmente utilizado pela ETA em estudo e que, segundo Constantino e Yamamura (2009), ele geralmente age de forma eficaz numa faixa de pH compreendida entre 6 e 9, considera-se que o intervalo dos valores observados desse parâmetro químico na água coagulada se encontra dentro da faixa recomendada para que haja uma maior eficiência no processo de coagulação.

Para a realização do processo de floculação mecanizada, a água percorre a primeira unidade de flokuladores mecânicos (câmaras com agitadores 9, 10, 11 e 12) com vazão de 800 L.s⁻¹ e então 50% da vazão segue para a segunda unidade (câmaras com agitadores 1, 2, 5 e 6) e, o restante,

para a terceira unidade (câmaras com agitadores 3, 4, 7 e 8). A disposição dos agitadores nos floculadores mecânicos e as duas sequências que o fluxo de água percorre nessas unidades podem ser vistos na Figura 3.

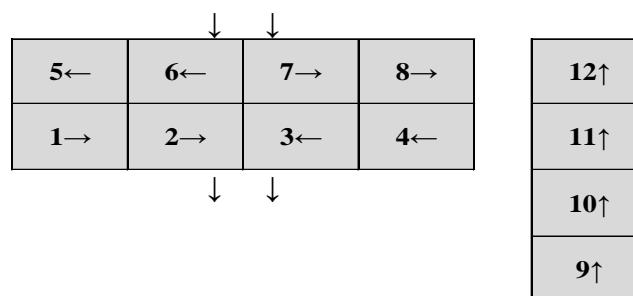


Figura 3. Representação esquemática da disposição dos agitadores nas câmaras dos floculadores mecânicos e as duas sequências que o fluxo de água percorre nessas unidades.

Segundo dados operacionais, as rotações impostas aos agitadores variam de 18 a 28 Hz, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Rotações impostas aos agitadores dos floculadores mecânicos.

Agitador	Rotação (Hz)
1	20
2	18
3	18
4	20
5	23
6	28
7	28
8	23
9	25
10	23
11	21
12	19

Os modelos matemáticos dos agitadores dos floculadores mecânicos, determinados considerando-se os resultados dos ensaios de *Jar Test*, constantes no relatório operacional da ETA em estudo, podem ser observados na Figura 4. A Figura 4(a) apresenta o modelo matemático que melhor se ajustou aos agitadores 1, 2, 3 e 4, a Figura 4(b) o que melhor se ajustou aos agitadores 5, 6, 7 e 8 e a Figura 4(c) o que melhor se ajustou aos agitadores 9, 10, 11 e 12.

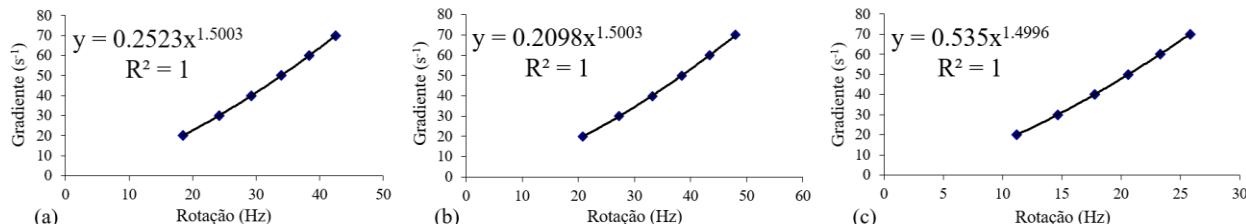


Figura 4. Modelo matemático dos agitadores (a) 1, 2, 3 e 4, (b) 5, 6 ,7 e 8 e (c) 9, 10, 11 e 12.

A partir dos valores de vazão destinada para cada uma das unidades de floculação mecanizadas e do volume de cada uma delas (300 m^3) foi determinado que o tempo de detenção hidráulico (TDH) do conjunto de floculadores mecânicos é de 31.25 min.

De acordo com a NBR 12216 (ABNT, 1992), em caso de impossibilidade da realização de ensaio experimental, os limites estabelecidos aos valores de G e de TDH para as unidades de floculação mecanizadas são 10 e 70 s^{-1} e 30 e 40 min, respectivamente. Ferreira Filho (2017), no entanto, sugere valores de G entre 20 e 100 s^{-1} e TDH entre 20 e 40 min, enquanto a empresa responsável por operar a ETA em análise, com base em experimentos, estabelece que o TDH deve ser superior a 15 min para as unidades de floculação, sejam elas hidráulicas ou mecanizadas.

Pode-se observar na Figura 4 que os valores de G gerados pelos agitadores mecânicos se encontram dentro da faixa estabelecida pela norma técnica e que apenas os valores de G gerados pelos agitadores mecânicos 2 e 3 (19.3 s^{-1}) estão fora do intervalo recomendado por Ferreira Filho (2017). Entretanto, por estarem próximos ao limite inferior sugerido pelo autor e por terem atendido à norma, considera-se que eles se encontram em conformidade com ambos, ao passo que o TDH do conjunto de floculadores mecânicos se encontra dentro da faixa estabelecida pela norma técnica, da indicada pela literatura e da determinada experimentalmente pela empresa.

Com relação à unidade existente para a floculação hidráulica, foi possível utilizar como critério avaliativo de seu desempenho somente o valor do TDH. Dados operacionais indicam que seu TDH é de 18.5 min. Considerando que a NBR 12216 (ABNT, 1992) estabelece que o TDH dos floculadores hidráulicos deve estar entre 20 e 30 min, em caso de impossibilidade de realização experimental, e que a faixa sugerida por Ferreira Filho (2017) é de 20 a 40 min, verifica-se que o TDH da unidade de floculação hidráulica encontra-se fora da faixa estipulada pela norma técnica e da recomendada pelo autor, apesar de atender a estabelecida experimentalmente pela empresa (TDH > 15 min).

Com base em observações feitas *in loco* e informações operacionais, demais constatações foram feitas quanto aos aspectos construtivos e operacionais das unidades de floculação. Tratando-se da compartimentação das unidades de floculação mecanizadas (Figura 3), ela se encontra de acordo com o recomendado pela literatura e o determinado pela NBR 12216 (ABNT, 1992). Segundo Ferreira Filho (2017), os tanques de floculação mecanizados devem estar compartimentados em duas a seis câmaras em série, enquanto Davis (2017) e a norma técnica determinam que eles devem estar compartimentados em pelo menos três câmaras em série.

Além disso, os componentes da unidade de floculação hidráulica (chicanas, telas e janelas de passagem) e os das unidades de floculação mecanizadas (turbinas, motores, redutores e inversores de frequência) estão em condições operacionais e de preservação adequadas e existem dispositivos de descarga e limpeza que possibilitam a limpeza e escoamento total tanto na unidade hidráulica quanto nas unidades mecanizadas em condições operacionais satisfatórias.

Para a realização do processo de decantação, existem dez decantadores que apresentam comprimento de 10.50 m e largura de 4.90 m e dois que apresentam comprimento de 14.35 m e largura de 6.10 m, sendo todos de alta taxa e constituídos por duas células. Considerando a vazão afluente ao conjunto de decantadores de 1100 L.s^{-1} e toda a sua área superficial (689.57 m^2), foi determinado que sua taxa de aplicação superficial (TAS) é de $137.8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. A empresa responsável por operar a ETA em análise, com base em experimentos, estabelece que a TAS deve ser inferior a $160 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ para assegurar a eficiência dos decantadores de alta taxa, ao passo que Ferreira Filho (2017) recomenda para eles uma TAS entre 120 e $180 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Assim, foi considerado que o valor encontrado para a TAS do conjunto de decantadores se encontra dentro dos intervalos esperados.

Ademais, tendo em vista a vazão afluente ao conjunto de decantadores e o seu volume, sendo esse calculado considerando-se a profundidade de 5.20 m de cada decantador, foi determinado que o seu TDH é de 54.33 min. A empresa responsável por operar a ETA em estudo, com base em experimentos, estabelece que o TDH para os decantadores de alta taxa deve ser superior a 40 min. Portanto, o valor encontrado para o TDH do conjunto de decantadores está dentro da faixa determinada experimentalmente.

A partir de observações feitas *in loco* e informações operacionais, demais constatações foram feitas quanto aos aspectos construtivos e operacionais dos decantadores. Não há arraste de flocos nos decantadores, o nivelamento dos vertedores dos decantadores e das calhas/tubos coletores de água decantada se encontram em conformidade com a NBR 12216 (ABNT, 1992), o valor da taxa de coleta de água decantada (1.42 L.s^{-1} por metro linear de calha) está de acordo com a NBR 12216 (ABNT, 1992), que estabelece, em caso de impossibilidade de ensaio

experimental, que ela seja inferior a 2.5 L.s^{-1} por metro linear de calha e os dispositivos de passagem da água floculada aos decantadores e o seu sistema de descarga de lodo estão em bom estado de conservação e operando de forma satisfatória.

A partir dos valores médios mensais de turbidez das amostras de água bruta e de água decantada apresentados durante o período de estudo, foi determinada a eficiência de remoção da turbidez da água bruta pelo processo de decantação, conforme exposto na Tabela 4. Embora a remoção da turbidez da água bruta pelo processo de decantação tenha sido significativa, pode-se visualizar na Tabela 4 que os valores de turbidez das amostras de água decantada em todos os meses em estudo variaram acima de 2 uT, faixa essa que se encontra em desacordo com a indicada como ótima por Ferreira Filho (2017) (inferior a 2 uT) para processos de mistura rápida que utilizam como coagulante o PAC.

Tendo em vista que não foram identificadas falhas construtivas ou operacionais nos decantadores, sugere-se que sejam realizadas intervenções no processo operacional das etapas de potabilização anteriores à decantação para otimizar a sua eficiência. Para tornar as condições mais favoráveis à decantação, recorre-se usualmente à aplicação de altas dosagens de coagulante, alternativa essa que implica em maior custo operacional e em maior volume de lodo gerado (Reali e Marchetto, 1997). Diante do exposto, se reforça a necessidade de ser implementado na ETA em estudo um sistema automatizado por RNAs para a predição do coagulante em tempo real, alternativa essa que evita superdosagens do produto e gastos operacionais desnecessários.

Outra possível solução para o problema identificado é a adição de polímeros auxiliares de coagulação e flocação. Além de otimizarem a qualidade da água decantada e filtrada, esses produtos aumentam a eficiência da desinfecção, devido à atenuação da concentração de sólidos suspensos na água filtrada, e diminuem o consumo do coagulante primário, os gastos com produtos químicos, o volume de lodo gerado dos decantadores e a ocorrência da deposição de lodo na rede e nos reservatórios de distribuição (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Diante dos valores médios de turbidez mensais das amostras de água decantada e de água filtrada, foi também possível determinar a eficiência de remoção da turbidez pelo processo de filtração, conforme pode ser observado na Tabela 4. Apesar da considerável remoção de turbidez pelo processo de filtração, foi diagnosticado que a qualidade apresentada pela água filtrada durante o período de estudo não se encontra em conformidade com o padrão de potabilidade brasileiro vigente. A Portaria nº 888 (Brasil, 2021) estabelece para a filtração rápida (tratamento completo ou filtração direta) que 95% das amostras analisadas mensalmente devem apresentar no máximo 0.5 uT de turbidez, não podendo ultrapassar 1 uT nas 5% amostras restantes. Conforme pode ser visto na Tabela 4, os valores de turbidez de

todas as amostras de água filtrada analisadas nos meses de fevereiro, abril, maio, junho e julho de 2021 variaram até 0.5 uT, ou seja, eles atendem ao padrão de potabilidade estabelecido pela legislação brasileira.

Tabela 4. Valores médios de turbidez mensais da água bruta, decantada e filtrada, valores mínimos e máximos diários mensais de turbidez da água decantada e filtrada e porcentagens de remoção mensal de turbidez da água bruta pela decantação e da água decantada pela filtração durante o período de estudo.

Meses	Turbidez (uT)				Turbidez removida na decantação (%)	Turbidez (uT)			Turbidez removida na filtração (%)
	Água bruta	Água decantada				Mínimo diário	Médio	Máximo diário	
	Médio	Mínimo diário	Médio	Máximo diário		Mínimo diário	Médio	Máximo diário	
Novembro/20	35.72	0.28	1.72	19.7	95.18	0.09	0.27	1.25	84.3
Dezembro/20	128.85	0.66	1.84	18	98.57	0.09	0.29	1.2	84.24
Janeiro/21	133.27	0.58	1.71	26	98.72	0.09	0.34	6.5	80.12
Fevereiro/21	42.81	0.68	1.38	3.44	96.78	0.14	0.32	0.5	76.81
Março/21	207.96	0.59	2.06	22	99.01	0.08	0.33	1.6	83.98
Abril/21	37.91	0.79	1.57	4.48	95.86	0.07	0.31	0.5	80.25
Maio/21	31.9	0.82	1.58	5.34	95.05	0.07	0.26	0.5	83.54
Junho/21	32.7	0.88	1.58	3.21	95.17	0.09	0.25	0.5	84.18
Julho/21	11.69	0.79	1.5	5.2	87.17	0.1	0.25	0.5	83.33
Agosto/21	11.79	0.76	1.44	3	87.79	0.13	0.29	0.65	79.86
Setembro/21	21.46	0.64	1.51	4.56	92.96	0.17	0.34	0.78	77.48
Outubro/21	268.02	0.61	1.97	29.4	99.26	0.13	0.38	2.19	80.71

Quanto aos valores de turbidez das amostras de água filtrada analisadas nos meses de agosto e setembro de 2021, embora eles tenham ultrapassado 0.5 uT (Tabela 4), os boletins de monitoramento de qualidade das amostras de água filtrada analisadas mensalmente pela empresa mostraram que o percentual desses valores foi pouco significativo a ponto desses meses ainda permanecerem, respectivamente, com 99.46% e 97.5% de suas amostras com valores de turbidez abaixo de 0.5 uT. Ademais, considerando que os valores de turbidez registrados em agosto e setembro de 2021 variaram, respectivamente, entre 0.29 e 0.65 uT e 0.34 e 0.78 uT (Tabela 4) assegura-se que o restante das amostras de água filtrada analisadas nesses meses apresenta valores de turbidez abaixo de 1 uT. Assim, pode-se dizer que os valores de turbidez das amostras de água filtrada analisadas nesses dois meses também atendem ao padrão de potabilidade estabelecido pela legislação brasileira.

Referente aos valores de turbidez das amostras de água filtrada analisadas nos meses de novembro e dezembro de 2020 e nos meses de janeiro, março e outubro de 2021, apesar de terem ultrapassado 0.5 uT (Tabela 4), os boletins de monitoramento de qualidade das amostras

de água filtrada analisadas mensalmente pela empresa mostraram que o percentual desses valores foi pouco expressivo a ponto desses meses ainda permanecerem, respectivamente, com 99.44%, 99.19%, 95.43%, 98.65% e 96.24% de suas amostras com valores de turbidez abaixo de 0.5 uT. Porém, pelo restante dos valores de turbidez das amostras de água filtrada analisadas nesses cinco meses terem ultrapassado 1 uT (Tabela 4), pode-se dizer que o padrão de potabilidade estabelecido pela legislação brasileira não foi respeitado nesse período.

O nível de turbidez na água filtrada é que determina a eficiência da desinfecção na inativação dos microrganismos patogênicos (Libânio, 2010). Assim, a Portaria nº 888 (Brasil, 2021) estabelece que para a qualidade microbiológica da água tratada ser assegurada, é necessário que o padrão de turbidez por ela imposto à água filtrada seja atendido. À vista disso, evidencia-se a necessidade de serem realizadas as intervenções sugeridas ao processo operacional das etapas de potabilização anteriores à filtração e a inspeção dos parâmetros construtivos e operacionais dos filtros da ETA em estudo.

Para a realização do processo de filtração, existem dez filtros, em que todos apresentam duas células, sistema de drenagem composto por vigas californianas e um canal central para a coleta de água de lavagem e a introdução da água decantada. Desses, oito apresentam comprimento de 9 m e largura de 4.80 m e dois apresentam comprimento de 7 m e largura de 6.10 m. Com exceção de quatro (comprimento de 9 m e largura de 4.80 m) dos dez filtros, todos apresentam calhas coletoras de água de lavagem. Com base na vazão afluente ao conjunto de filtros (1100 L.s^{-1}) e em toda a sua área superficial (431 m^2), foi calculado que a TAS do conjunto de filtros é de $220.51 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.

Considerando que as unidades são de filtração rápida de dupla camada (areia e antracito), a NBR 12216 (ABNT, 1992) estabelece, em caso de impossibilidade de ensaio experimental, que a TAS seja de até $360 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ enquanto Kawamura (2000) recomenda que a TAS esteja entre 240 e $360 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ para esses tipos de filtros. Ademais, a empresa responsável por operar a ETA em estudo, com base em experimentos, estabelece uma TAS inferior a $320 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}$ para garantir a eficiência dessas unidades de filtração. Assim, foi considerado que o valor encontrado para a TAS do conjunto de filtros se apresenta dentro da faixa estabelecida pela norma técnica e da determinada experimentalmente, mas abaixo do limite inferior recomendado pelo autor.

Com relação à carreira de filtração, de acordo com dados operacionais a sua duração é de 50 horas. Segundo Ferreira Filho (2017) e experimentos realizados na ETA em estudo, é recomendado que a duração da carreira de filtração para os filtros rápidos por gravidade do tipo dupla camada (areia e antracito) seja maior que 24 horas. Assim, é possível dizer que o valor da duração da carreira de filtração dos filtros da ETA em análise está em conformidade com a faixa indicada pela literatura e a estabelecida experimentalmente.

A velocidade da água de lavagem e a taxa de lavagem dos filtros, de acordo com dados operacionais são de $75 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ e $1080 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, respectivamente. A NBR 12216 (ABNT, 1992) estabelece que a velocidade da água de lavagem dos filtros não seja inferior a $60 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ e Ferreira Filho (2017) recomenda, para filtros rápidos por gravidade constituídos de areia e antracito, taxas de lavagem entre 900 e $1100 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Portanto, pode-se dizer que esses parâmetros hidráulicos estão adequados. Em contrapartida, foi verificada a presença de aglutinações de lodo no meio filtrante dos filtros desprovidos de calhas coletoras da água de lavagem.

Como medidas corretivas, se propõe a instalação de calhas coletoras da água de lavagem nos filtros destituídos desses elementos e a alteração do método de lavagem dos filtros, a qual atualmente é realizada exclusivamente com água em contracorrente. Segundo Amirtharajah (1978), esse método de lavagem não é capaz de remover completamente as impurezas retidas durante o processo de filtração. As impurezas não removidas tendem então a se acumular continuadamente no meio filtrante, o que favorece a formação de aglutinações de lodo que podem elevar a sua perda de carga e comprometer a qualidade da água filtrada. Devido a isso, Ferreira Filho (2017) recomenda que sejam adotados outros métodos de lavagem, como o de lavagem superficial seguido de água em contracorrente.

Quanto ao processo de desinfecção, inicialmente foram analisados os parâmetros microbiológicos e, posteriormente, a concentração de cloro residual livre da água tratada. Com relação à *Escherichia coli* e Coliformes Totais, foram analisados dados coletados em dois pontos de amostragem, na saída do tratamento e na rede de distribuição de água (ponto de coleta não especificado). Todas as amostras coletadas apresentaram ausência de *Escherichia coli* e Coliformes Totais em 100 mL. Portanto, os parâmetros microbiológicos da água tratada estão em conformidade com o estabelecido pela Portaria nº 888 (Brasil, 2021).

A variação dos valores da concentração de cloro residual livre na água produzida pela ETA em análise (reservatórios) durante o período de estudo está apresentada na Figura 5. A partir dos dados apresentados, é possível verificar que os valores da concentração de cloro residual livre presente na água tratada (reservatórios) se encontram abaixo do VMP estabelecido pela legislação ($5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

A Figura 6 apresenta a variação dos valores de pH, cor aparente, turbidez e concentração do íon fluoreto da água produzida pela ETA em análise durante o período de estudo. A partir dos dados apresentados é possível averiguar que todos os parâmetros estão em conformidade com a Portaria nº 888 (Brasil, 2021), que estabelece para água tratada pH de 6 a 9, cor aparente com VMP de 15 uH, turbidez com VMP de 5 uT e íon fluoreto com VMP de $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

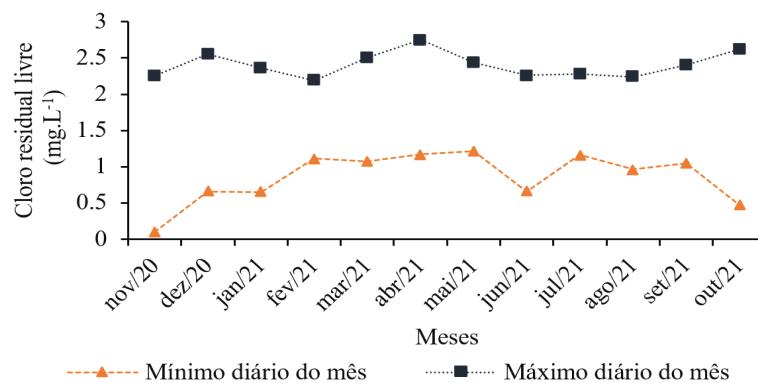


Figura 5. Variação dos valores da concentração de cloro residual livre na água tratada durante o período de estudo.

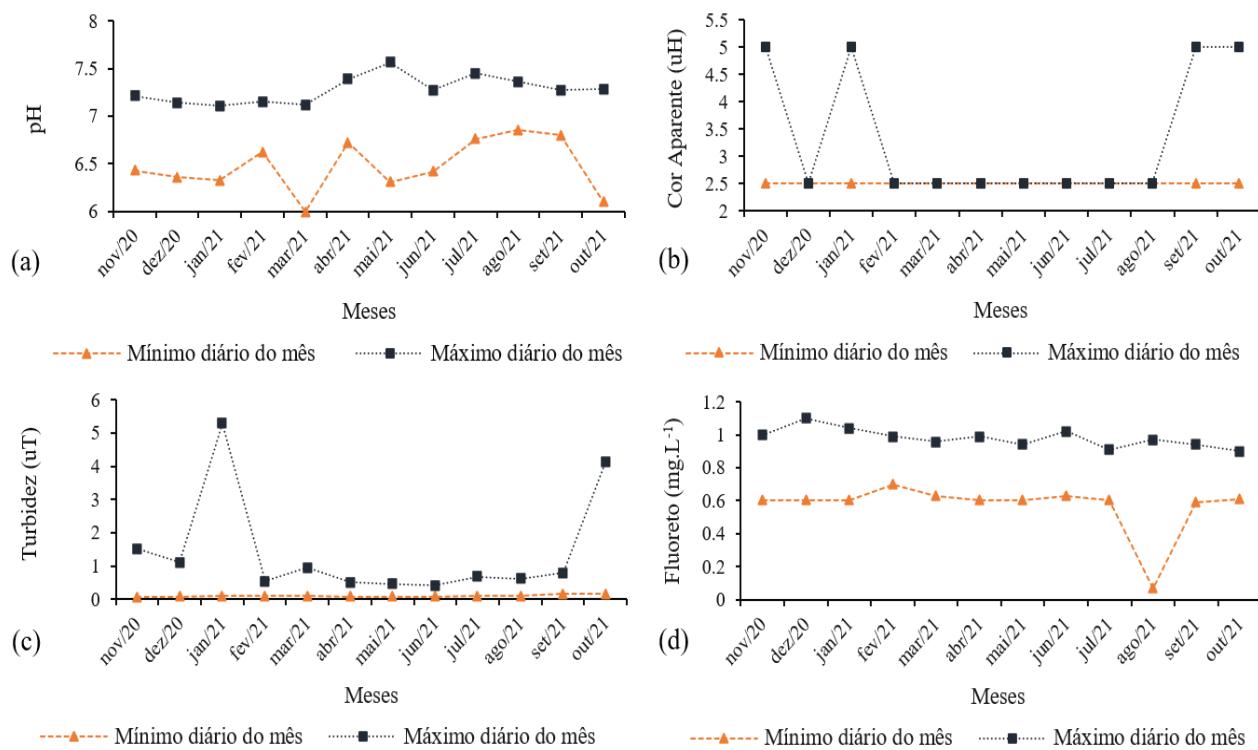


Figura 6. Variação dos valores de (a) pH, (b) cor aparente, (c) turbidez e (d) concentração do íon fluoreto da água tratada durante o período de estudo.

Se tratando dos resíduos gerados pela ETA em estudo, dados operacionais apontam que as águas de lavagem dos floculadores, decantadores e filtros e o lodo gerado nos decantadores são descartados na rede de drenagem de águas pluviais desprovidos de tratamento prévio. Portanto, é necessário que sistemas destinados à recuperação das águas provenientes desse processo e ao processamento/tratamento e destinação ambientalmente corretos do lodo sejam implementados. O sistema destinado à recuperação das águas de lavagem das unidades de tratamento de uma ETA é usualmente constituído por um tanque de equalização, por um sistema de clarificação e por estações elevatórias, o que permite o retorno das águas clarificadas para o início do processo de tratamento (Ferreira Filho, 2017). Já o sistema destinado ao processamento/tratamento do lodo é usualmente constituído pelos processos de adensamento, estabilização, condicionamento, desidratação e de higienização, visando o manuseio adequado e a disposição final ambientalmente adequada desse resíduo (Cassini *et al.*, 2003; Ferreira Filho, 2017; Von Sperling, 2007). Dentre as alternativas de aproveitamento do lodo existentes, pode-se citar a sua aplicação em solos agrícolas, na produção de mudas (Cunha *et al.*, 2019) e como substituto parcial das argilas na fabricação de materiais cerâmicos e do cimento na fabricação de pastas, argamassas e concreto (Santos *et al.*, 2018).

Comentários finais

A avaliação de desempenho aplicada na ETA em estudo se mostrou viável e efetiva desde a sua concepção até os resultados obtidos com a sua implementação. Foi estruturada utilizando-se indicadores fundamentados em dados cruciais para o adequado funcionamento de uma ETA e de fácil acesso ao seu gestor e, ao ser implementada, possibilitou a identificação dos pontos críticos e das falhas de caráter construtivo e operacional da unidade estudada, fornecendo, assim, subsídios para a melhoria do seu processo de tratamento.

Inicialmente foi diagnosticado que a qualidade da água do Rio Pirapó está comprometida por motivadores de origem natural e antrópica e, a tal ponto, de impactar negativamente o desempenho do tratamento oferecido pela ETA em estudo. Se considera a implementação de medidas de proteção do manancial a melhor alternativa para otimizar a qualidade da água do Rio Pirapó por ser menos onerosa e mais sustentável que a realização de ajustes no tratamento e a adoção de tecnologias de potabilização mais avançadas.

Avaliadas as etapas do tratamento de água foram identificados como pontos críticos a qualidade apresentada pela água decantada e filtrada e o modo como é executado o descarte das águas de lavagem e do lodo. Em vista disso, se sugere o uso de RNAs para a predição do coagulante em tempo real, a adição de polímeros auxiliares de coagulação e floculação, a instalação de calhas coletores de água de lavagem nos filtros desprovidos desses elementos, a substituição do atual método de lavagem dos filtros, efetuado exclusivamente com água em contracorrente, por outro

alternativo, como o de lavagem superficial seguido de água em contracorrente, e a implementação de sistemas destinados à recuperação das águas de lavagem e ao processamento/tratamento do lodo, visando a destinação ambientalmente correta de tais resíduos.

Mesmo diante da má qualidade apresentada pela água bruta e de anomalias detectadas nas etapas do tratamento de água foi possível verificar que a qualidade apresentada pela água tratada se encontra em conformidade com o padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria nº 888/21. Ainda assim, se julga necessária a implementação das medidas corretivas supracitadas na ETA em estudo, tendo em vista que é por meio desse feito que será possível aumentar a sua eficiência e propiciar a sustentabilidade do seu sistema de tratamento de água.

Referências bibliográficas

- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992) *NBR 12216: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público*, ABNT, Rio de Janeiro, Brasil, 18 pp.
- Achon, C. L. (2008) *Ecoeficiência de sistemas de tratamento de água a luz dos conceitos da ISO 14.001*, Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 235 pp.
- Albuquerque, M.V. D. C., Lopes, W. S., Cartaxo, A. D. S. B., Leite, V. D. (2019) Filtração Direta Descendente: conceito, caraterísticas e aplicações no tratamento de água, *I Congresso Internacional de Meio Ambiente e Sociedade e III Congresso Internacional da Diversidade do Semiárido*, Campina Grande, Brasil.
- Alves E. C., Silva C. F., Cossich E. S., Tavares C. R. G., Souza-Filho E. E., Carniel A. (2008) Avaliação da qualidade da água da bacia do rio Pirapó - Maringá, Estado do Paraná, por meio de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos, *Acta Scientiarum Technology*, 30(1), 39-48. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=303226520006>
- Amirtharajah, A. (1978) Optimum backwashing of sand filters, *Journal of Environmental Engineering Division*, 104(5), 917-932. <https://doi.org/10.1061/JEEGAV.0000827>
- Andreoli, C. V., Rocha, W. N., Schuchardt,W. (2013) Processo de Captação Subsuperficial com Pré-filtrado de Água. In: Carneiro, C., Andreoli, C. V., (Eds.), *Lodo de Estações de Tratamento de Água - Gestão e Perspectivas Tecnológicas*, Sanepar, Curitiba, Brasil, 273-300. Acesso em 12 de janeiro de 2022, disponível em: https://www.fappr.pr.gov.br/sites/fundacao-arauaria/arquivos_restritos/files/documento/2020-06/cp18_2013_arauariasanepar_captacaosubsuperficial.pdf
- APHA, AWWA, WEF, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation (2017) *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 23rd ed. Washington, D.C.: APHA, 1504 pp.
- Botero, W. G., Santos, A. D., Oliveira, L. C. D, Rocha, J. C. (2009) Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola, *Revista Química Nova*, 32(8), 2018-2022. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800007>
- Braga, F. P. (2014) *Avaliação de desempenho de uma estação de tratamento de água do município de Juiz de Fora-MG*, Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Sanitária e Ambiental), Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brasil, 61 p.
- Brasil (2005) *Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA*, Diário Oficial da União, Brasília, Distrito Federal, 17 de março de 2005.

Brasil (2014) *Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS*, Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde - FUNASA, Brasília, Distrito Federal.

Brasil (2021) *Portaria GM/MS nº 888*, Diário Oficial da União, Brasília, Distrito Federal, 7 de maio de 2021.

Cassini, S. T., Chernicharo, C. A. L., Andreoli, C. V., França, M., Borges, E. S. M., Gonçalves, R. F. (2003) Hidrólise e Atividade Anaeróbia em lodos. In: Cassini, S. T., (Coord.), *Digestão de Resíduos Sólidos Orgânicos e Aproveitamento do Biogás*, ABES/RiMA, Rio de Janeiro, Brasil. Acesso em 14 de abril de 2023, disponível em: <http://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/ProsabStudio.pdf>

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2020) *Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos metodologias analíticas e de amostragem*. Acesso em 05 de dezembro de 2021, disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2021/09/Apendice-C-Significado-ambiental-e-sanitario-das-variaveis-de-qualidade-das-aguas-e-dos-sedimentos-metodologias-analiticas-e-de-amostragem.pdf>

Cirne, J. R. R., Lima, E. D. D., Alves, M. P., Lopes, W. S. (2019) Tecnologia de dupla filtração para o tratamento de água eutrofizada: revisão, *IV Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências*, Campina Grande, Brasil.

Constantino A. F., Yamamura V. D. (2009) Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC, *Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana*, Maringá, Brasil.

Cunha, G. D. D., Lima, J. A. V., Stachiw, R., Tronco, K. M. D. Q. (2019) Caracterização e destinação ambientalmente corretas do lodo gerado pelas estações de tratamento de água, *Nature and Conservation*, 12(2), 19-30. <http://doi.org/10.6008/CBPC2318-2881.2019.002.0003>

Davis, M. (2017) Tratamento de águas para abastecimento e residuárias: princípios e práticas. 1^a ed., Elsevier, Rio de Janeiro, Brasil, 824 pp.

Di Bernardo, L., Brandão, C. C. S., Heller, L. (1999) *Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas*. Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB), Rio de Janeiro, Brasil. Acesso em 13 de abril de 2023, disponível em: http://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/aguas_de_abastecimento.pdf

Di Bernardo, L., Dantas, A. D. B. (2005) *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. 2^a ed., RiMa, 792 pp.

Di Bernardo, L., Mendes, C. G. D. N. (1986) Coagulação e filtração direta ascendente, *Revista DAE*, 46(145), 202-208.

Di Bernardo, L., Sabogal Paz, L. P. (2008) *Seleção de tecnologias de tratamento de água*. LDIBe, São Carlos, Brasil, 878 pp.

Ferreira Filho, S. S. (2017) *Tratamento de Água: concepção, projeto e operação de estações de tratamento - Um guia prático para alunos e profissionais*, 1^a ed., Elsevier, Rio de Janeiro, Brasil, 463pp.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia (2021) *Chuva Acumulada Mensal - Estação Maringá (83767) - 2020/2021*. Acesso em 18 de novembro de 2021, disponível em: <https://tempo.inmet.gov.br/>.

Kawamura, S. (2000) *Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 691 pp.

León, J. A. C. (2005) *Calidad de aguas para estudiantes de ciencias ambientales*, 1^a ed., Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá, Colombia, 300pp.

Libânio, M. (2010) *Fundamentos de qualidade e tratamento de água*, 3^a ed., Átomo, Campinas, Brasil, 486 pp.

Menezes, M. C. D. (2019) *Investigação de processos operacionais de uma estação de tratamento de água de ciclo completo*, Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento), Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Brasil, 142 pp.

Oliveira, A. L. D. (2007) *Floto-filtração como pós-tratamento do efluente de reator anaeróbio tratando esgoto sanitário*, Dissertação (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 233 pp.

Oliveira, M. D., Bianchi, D. P. Z., Fonseca, J. F. R.; Gorza Júnior, N. A., Libânio, M. (2021) Avaliação de fatores intervenientes no desempenho de estações de tratamento de água, *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, 26(4), 613-625. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220180203>

- Paraná (1999) *Portaria Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SUREHMA) nº 004/91*. Acesso em 18 de novembro de 2021, disponível em: https://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos_restritos/files/documento/2020-07/enquadramento_b_pirapo.pdf
- Pavanelli, G. (2001) *Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, flocação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada*, Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 233 pp.
- Pereira, L. G., Silva, G. A., Libânia, M. (2018) Proposição de sistema de indicadores de desempenho operacional de estações de tratamento de água à luz do prestador de serviço: aplicação a cinco estações de ciclo completo, *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, **23**(6), 1163-1172. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522018168875>
- Ramos, R. O., Sátiro, J. R., Albuquerque, M. V. C., Lopes, W. S. (2016) Redes neurais artificiais aplicadas na predição de dosagens de coagulante no tratamento convencional de água: uma revisão, *I Congresso Internacional da Diversidade do Semiárido*, Campina Grande, Brasil.
- Reali, M. A. P., Marchetto, M. (1997) Clarificação por flotação de água bruta com cor moderadamente elevada, *19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Foz do Iguaçu, Brasil.
- Sabogal Paz, L. P. (2007) *Modelo conceitual de seleção de tecnologias de tratamento de água para abastecimento de comunidades de pequeno porte*, Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 398 pp.
- Santos, G. Z. B. D., Melo Filho, J. D. A., Manzato, L (2018) Perspectivas de aplicações tecnológicas de lodo gerado no processo de tratamento de água dos rios Negro e Solimões, *Revista Materia*, **23**(3), 1-14. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180003.0501>
- Silva, A. E., Filho, J. A. A., Andrade, V. C. V., Macena, J. C. (2019) Aplicação de inteligência artificial no tratamento de água, *Revista Anais Semana Nacional de Ciência e Tecnologia*, **1**(1), 419-421.
- Von Sperling, M. (2005) *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias*, 3^a ed, UFMG, Belo Horizonte, Brasil, 452 pp.

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

UTILIZAÇÃO AGRÍCOLA DE BIOSSÓLIDOS: ANÁLISE CRÍTICA DA RESOLUÇÃO CONAMA N° 498/2020

Lucas Jediael de Souza Paes ¹

Jussara Ferreira-Santos ¹

* Edgard Henrique Oliveira Dias ¹

USE OF BIOSOLIDS IN AGRICULTURE: CRITICAL ANALYSIS OF THE RESOLUTION CONAMA N° 498/2020

Recibido el 1 de junio de 2022. Aceptado el 18 de octubre de 2022

Abstract

This document presents a critical-comparative analysis of the current Brazilian Resolution CONAMA n° 498/2020 in relation to the previous Resolution CONAMA n° 375/2006 and emblematic international regulatory documents, namely Norm 503 (USA) and Sludge Regulations (United Kingdom). The main changes in the Resolution CONAMA n° 498/2020 refers to a certain 'flexibility' regarding microbiological standards (laboratory monitoring and/or operational control), as well as uses and restrictions of biosolids Classes A and B. Additionally, more detailed information about sewage sludge treatment (production of biosolids) and operating parameters of Process to Significantly Reduce Pathogens (PRSP; Class B biosolids) and Process to Further Reduce Pathogens (PFRP; Class A biosolids), as well as the implementation of Classes I and II biosolids regarding chemical parameters. Despite the changes, Resolution CONAMA n° 498/2020 can be considered safe in terms of public health, essentially because it was, in theory, based on the concept of double barrier protection and the quantitative microbial risk assessment (QMRA) approach. Therefore, it is believed that the current legislation, along with public acts and policies as well as other legal instruments to encourage the use of biosolids in agriculture, can leverage the production and agricultural application of biosolids in Brazil. It is important to highlight, however, the relevance of future improvements (sewage sludge treatment; biosolids quality criteria; biosolid uses and restrictions) through research and scientific methodologies that prove and support decision-making processes.

Keywords: biosolids, uses and restrictions, double protective barrier, agricultural application, risk assessment.

¹ Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil.

* Autor correspondente: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Juiz de Fora, Rua José Lourenço Kelmer, s/n, Cidade Universitária, Juiz de Fora, Minas Gerais. 36036-900. Brasil.

Email: edgard.dias@ufjf.br

Resumo

Esse documento apresenta uma análise crítica-comparativa da atual Resolução CONAMA nº 498/2020 em relação à Resolução CONAMA nº 375/2006 e peças regulatórias internacionais emblemáticas, como a Norma 503 (EUA) e a Sludge Regulations (Reino Unido). As principais mudanças na Resolução CONAMA nº 498/2020 referem-se a certa “flexibilização” em termos de padrões microbiológicos (monitoramento laboratorial e/ou controle operacional) e usos e restrições de bioassólidos Classes A e B. Adicionalmente, cita-se maior detalhamento sobre o tratamento de lodos de esgoto (produção de bioassólidos) e parâmetros operacionais de Processos de Redução Significativa de Patógenos (PRSP; bioassólidos Classe B) e Processos de Redução Adicional de Patógenos (PRAP; bioassólidos Classe A), bem como implementação das Classes I e II de bioassólidos quanto a parâmetros químicos. Mesmo com as alterações, a Resolução CONAMA nº 498/2020 pode ser considerada segura do ponto de vista de saúde pública, uma vez que, em princípio, foi baseada no conceito de dupla barreira de proteção e na abordagem de avaliação quantitativa de risco microbiológico (AQRM). Portanto, acredita-se que a legislação vigente, aliada a ações e políticas públicas, bem como outros instrumentos legais de incentivo à utilização de bioassólidos, pode alavancar a produção e aplicação agrícola de bioassólidos no Brasil. É importante salientar, entretanto, a relevância de futuros aprimoramentos (tratamento de lodo de esgoto; critérios de qualidade, usos e restrições de bioassólidos), através de pesquisas e metodologias científicas que comprovem e embasem processos de tomada de decisão.

Palavras-chave: bioassólidos, usos e restrições, dupla barreira de proteção, aplicação agrícola, avaliação de risco.

Introdução

A produção de lodo de esgoto no Brasil cresce proporcionalmente ao aumento dos serviços de coleta e tratamento de esgoto. As estimativas em 2010 eram de uma produção nacional entre 150 e 220 mil toneladas de matéria seca por ano, com pouco mais de 30% da população atendida por algum tipo de tratamento de esgoto (Pedroza *et al.*, 2010). Em 2019, o Brasil apresentava uma população estimada de 210.1 milhões de habitantes (IBGE, 2020), sendo que 49.1% da população era atendida com serviços de coleta e tratamento de esgoto (SNIS, 2020). A partir dessas informações, e considerando uma faixa de contribuição *per capita* de lodo desidratado entre 10 e 80 gSS/hab.d, a depender do tipo de tratamento empregado (Andreoli *et al.*, 2007), pode-se estimar uma produção anual entre 376.5 mil e 3.0 milhões de toneladas de lodo desidratado no Brasil. Tais estimativas apresentam o potencial de geração de lodos de esgoto no Brasil e, portanto, os desafios para a produção e o aproveitamento benéfico de bioassólidos.

Segundo a Resolução CONAMA 498/2020 (Brasil, 2020), o termo “bioassólido” é definido como o produto do tratamento do lodo de esgoto sanitário que atende critérios microbiológicos e químicos determinados por ela, estando, portanto, apto a ser aplicado em solos. Para a agricultura, o que torna o bioassólido uma opção potencialmente viável e atrativa é o fato do material ser rico em nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio) e matéria orgânica e, portanto, pode atuar como condicionador do solo (Freddi, 2019). Utilizar o bioassólido como fertilizante em atividades agrícolas e de recuperação de áreas degradadas permite que a destinação final desse

resíduo gerado em estações de tratamento de esgoto (ETEs) seja a melhor possível do ponto de vista ambiental, com redução de custos com destinação final e insumos agrícolas.

Por outro lado, a utilização de biossólidos na agricultura apresenta riscos associados. Por ser produto do tratamento de esgotos sanitários, lodos de esgoto podem conter metais pesados e microrganismos patogênicos (Amorim Junior *et al.*, 2021). Para contornar esses riscos e tornar segura a aplicação agrícola de biossólidos, são necessárias diretrizes que indiquem processos de tratamento de lodo que garantam redução dos níveis de contaminantes a uma faixa aceitável, bem como restrições de uso e aplicação (Magalhães, 2012).

Em se tratando de legislações internacionais sobre a produção e o uso agrícola de biossólidos, duas se destacam: a *Part 503 – Standards for the use or disposal of sewage sludge*, dos Estados Unidos da América (USEPA, 1993); e a *Sludge (Use in Agriculture) Regulations*, do Reino Unido (HMSO, 1989). A regulamentação americana é uma das mais antigas, e tida como referência mundial. Já a regulamentação britânica é representativa de outros países europeus. Ambas estabelecem duas classes distintas de biossólidos em termos de qualidade microbiológica, bem como restrições de uso. Similarmente, no Brasil a atual regulamentação que define critérios sobre a utilização de biossólidos na agricultura no Brasil é a Resolução CONAMA 498/2020 (Brasil, 2020), em substituição à legislação anterior, Resolução CONAMA 375/2006 (BRASIL, 2006).

Dessa forma, esse trabalho objetivou realizar uma análise crítica da Resolução CONAMA 498/2020, comparando-a a sua antecessora (Resolução CONAMA 375/2006) e a normas internacionais emblemáticas, como a *Part 503* dos Estados Unidos da América (USEPA, 1993) e a *Sludge (Use in Agriculture) Regulations* do Reino Unido (HMSO, 1989), em termos de padrões microbiológicos e químicos, bem como usos e restrições. Para tanto, o documento foi estruturado de forma a apresentar as resoluções nacionais e internacionais, uma comparação entre as normativas consideradas, e então uma análise crítica da Resolução CONAMA 498/2020.

Regulamentações nacionais

A atual Resolução CONAMA 498/2020 (Brasil, 2020), assim como a Resolução CONAMA 375/2006 (Brasil, 2006), define critérios e procedimentos para produção e aplicação de biossólidos em solos. Ambas classificam biossólidos em duas diferentes classes microbiológicas, Classe A e Classe B, e apresentam diretrizes relativas ao uso e restrições de biossólidos. Um breve levantamento dessas resoluções é apresentado a seguir.

Resolução CONAMA nº 375/2006

A Resolução CONAMA nº 375, de 29 de agosto de 2006 (Brasil, 2006), estabelecia dois níveis de qualidade de biossólidos por meio de padrões de qualidade microbiológica, bem como restrições

quanto ao uso, apresentados resumidamente na Tabela 1. Biossólidos Classe A, de melhor qualidade ($\leq 10^3$ NMP/gST para *E. coli* ou coliformes termotolerantes; e ≤ 0.25 ovo viável de helminto / gST, ausência de *Salmonella* em 10 gST, < 0.25 vírus entérico / gST), não podiam ser aplicados para o cultivo de pastagens e de olerícolas, tubérculos e raízes, devendo ser respeitado período mínimo de 24 meses entre a última aplicação e o início do cultivo de pastagens, e de 48 meses para as demais culturas. Já biossólidos Classe B, de pior qualidade ($\leq 10^6$ NMP/gST para *E. coli* ou coliformes termotolerantes), somente podiam ser aplicados em culturas de café, culturas fibrosas, oleaginosas e silvicultura, sendo incorporados ao solo por meio mecânico em sulcos ou covas.

Tabela 1. Padrões microbiológicos e restrições de uso de biossólidos Classe A e Classe B segundo a Resolução CONAMA 375/2006.

Padrões microbiológicos		
Microrganismo	Classe A	Classe B
<i>E. coli</i> ou coliformes termotolerantes	$\leq 10^3$ NMP / gST	$\leq 10^6$ NMP / gST
Ovos viáveis de helmintos	≤ 0.25 ovo / gST	≤ 10 ovos / gST
<i>Salmonella</i>	Ausência em 10 gST	NE
Vírus	≤ 0.25 UFF ou UFP/gST	NE
Controle operacional	PRAP: NÃO PODEM substituir a caracterização microbiológica	PRSP: NÃO PODEM substituir a caracterização microbiológica
Restrições de uso		
Cultura	Classe A	Classe B
Alimentícia – consumida crua	NP	NP
Alimentícia – com contato com o solo	48 meses (C)	-
Alimentícia – não consumida crua	SR	NP
Alimentícia – sem contato com o solo	SR	-
Não alimentícia	SR	6 meses (C*)
Forrageira	24 meses (C)	NP
Pastagem	24 meses (C)	NP
Florestas plantadas	SR	NE
Recuperação de áreas degradadas	SR	NE

ST = sólidos totais; NMP = número mais provável; UFF = unidade formadora de foco; UFP = unidade formadora de placa; PRAP = processos de redução adicional de patógenos; PRSP = processos de redução significativa de patógenos; C = intervalo para cultivo; C*: somente cultivo de café, silvicultura, culturas para produção de fibras e óleos; Co = intervalo para colheita; P = intervalo para pastagem; NE = não exigido; NP = não permitido; SR = sem restrições, apenas devendo ser respeitadas as restrições locacionais. Fonte: Adaptado de Brasil (2006) e Brasil (2020).

Em termos de restrições, o acesso de público em locais com aplicação de lodo de esgoto (ou produto derivado) sobre o solo deveria ser restringido por 12 meses após a última aplicação para biossólidos Classe B e 30 dias para Classe A (Brasil, 2006). A aplicação manual do biossólido Classe A deveria ser evitada, enquanto a aplicação de biossólido Classe B deveria ser obrigatoriamente

mecanizada. Para as duas classes, a última aplicação deveria ser feita no mínimo seis meses antes da colheita manual (Brasil, 2006).

Resolução CONAMA n° 498/2020

Assim como sua predecessora, a Resolução CONAMA n° 498, de 19 de agosto de 2020 (Brasil, 2020), divide os bioassólidos em duas classes de acordo com seus padrões microbiológicos, bem como apresenta restrições de aplicação, apresentados resumidamente na Tabela 2.

Tabela 2. Padrões microbiológicos e restrições de uso de bioassólidos Classe A e Classe B segundo a Resolução CONAMA 498/2020.

Padrões microbiológicos		
Microrganismo	Classe A	Classe B
<i>E. coli</i> ou coliformes termotolerantes	$\leq 10^3$ NMP / gST	$\leq 10^6$ NMP/gST
Ovos viáveis de helmintos	NE	NE
<i>Salmonella</i>	NE	NE
Vírus	NE	NE
Controle operacional	PRAP: PODEM ser utilizados como indicador da qualidade do lodo em termos de patógenos, mas não de indicadores.	PRSP: PODEM ser utilizados como indicador da qualidade do lodo em termos de indicadores.
Restrições de uso		
Cultura	Classe A	Classe B
Alimentícia – consumida crua	1 mês (Co)	NP
Alimentícia – com contato com o solo	1 mês (Co)	
Alimentícia – não consumida crua	SR	4 meses (Co)
Alimentícia – sem contato com o solo	SR	
Não alimentícia	SR	4 meses (Co)
Forrageira	1 mês (Co)	4 meses (Co)
Pastagem	1 mês (P)	2 meses (P)
Florestas plantadas	SR	SR
Recuperação de áreas degradadas	SR	SR

ST = sólidos totais; NMP = número mais provável; UFF = unidade formadora de foco; UFP = unidade formadora de placa; PRAP = processos de redução adicional de patógenos; PRSP = processos de redução significativa de patógenos; C = intervalo para cultivo; C*: somente cultivo de café, silvicultura, culturas para produção de fibras e óleos; Co = intervalo para colheita; P = intervalo para pastagem; NE = não exigido; NP = não permitido; SR = sem restrições, apenas devendo ser respeitadas as restrições locacionais. Fonte: Adaptado de Brasil (2006) e Brasil (2020).

Para que o bioassólido seja classificado como Classe A, de melhor qualidade ($\leq 10^3$ NMP/gST para *E. coli* ou coliformes termotolerantes; e ser provenientes de um Processos de Redução Adicional de Patógenos – PRAP), podem ser aplicados sem restrições de maneira geral, apenas devendo ser respeitado período mínimo de um mês entre a última aplicação e início do cultivo de pastagens e

forrageiras, bem como alimentos consumidos crus cuja parte comestível tenha contato com o solo (Brasil, 2020). Já para ser classificado como Classe B, de qualidade inferior ($\leq 10^6$ NMP/gST para *E. coli* ou coliformes termotolerantes; ou ser proveniente de um dos Processos de Redução Significativa de Patógenos – PRSP), podem ser aplicados respeitando-se período mínimo de dois meses entre a última aplicação e início do pastejo, e de quatro meses entre a última aplicação e o período de colheita de forrageiras, de produtos não alimentícios e de produtos alimentícios que não sejam consumidos crus (Brasil, 2020).

A Resolução CONAMA 498/2020 apresenta opções de PRAP e PRSP, com detalhamentos dos critérios de operação a serem adotados, como tratamentos por regimes de Tempo-Temperatura e pH-Temperatura (e.g., compostagem, tratamento térmico, digestão aeróbica, digestão anaeróbica, secagem em leitos, caleação, pasteurização). Para ambas as classes podem ser utilizados PRAP e PRSP não especificados na legislação, mas equivalentes, sendo necessário aceite por órgão ambiental competente. Nesses casos, para Biossólidos Classe A deve ser realizada a caracterização de ovos de helmintos no momento da formação do lote de biossólido, sendo tolerável uma concentração máxima de 1 ovo viável de helminto por grama de ST.

Regulamentações internacionais

Foram consideradas nesse trabalho duas legislações internacionais emblemáticas: a *Part 503 – Standards for the use or disposal of sewage sludge*, dos Estados Unidos da América (USEPA, 1993); e a *Sludge (Use in Agriculture) Regulations*, do Reino Unido (HMSO, 1989).

Norm 503 (Estados Unidos da América)

Em 1993 foram estabelecidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) diretrizes que regulamentam os padrões e requisitos para utilização de lodo de esgotos através da *Part 503* ou *Norm 503* (USEPA, 1993), aqui referida como Norma 503. A Norma 503 estipula duas classes de biossólidos em relação à qualidade microbiológica, Classe A e Classe B, conforme apresentado na Tabela 3.

Biossólidos Classe B devem ser produzidos por Processos de Redução Significativa de Patógenos (PRSP), e apresentar menos de 2×10^6 coliformes/gST. Como exemplos de PRSP citam-se processos Tempo-Temperatura e pH-Temperatura, digestão aeróbica e anaeróbica, compostagem e estabilização alcalina (USEPA, 1993). A qualidade microbiológica dos biossólidos Classe B pode ser garantida pelo atendimento ao padrão bacteriológico do produto final ($< 2 \times 10^6$ coliformes/gST) **ou** pelo controle operacional do processo de tratamento.

Tabela 3. Padrões microbiológicos de biossólidos Classe A e Classe B segundo a regulamentação internacional Norm 503 (Estados Unidos da América).

Microrganismo	Classe A	Classe B
<i>E. coli</i> ou coliformes termotolerantes	$\leq 10^3$ NMP / gST	$\leq 2 \times 10^6$ NMP/gST
<i>Salmonella</i>	≤ 3 NMP / 4gST	NE
Ovos viáveis de helmintos	≤ 1 ovo / 4gST	NE
Vírus	≤ 1 UFF ou UFP / 4gST	NE
Controle operacional	PRAP: PODEM ser utilizado como indicador da qualidade do lodo em termos de ovos viáveis de helmintos e vírus (patógenos).	PRSP: PODEM ser utilizados como indicador da qualidade do lodo em termos de indicadores.

ST = sólidos totais; NMP = número mais provável; UFF = unidade formadora de foco; UFP = unidade formadora de placa; PRAP = processos de redução adicional de patógenos; PRSP = processos de redução significativa de patógenos; NE = não exigido. Fonte: Adaptado de USEPA (1993).

Já os biossólidos Classe A devem ser produzidos através de Processos de Redução Adicional de Patógenos (PRAP), e conter menos de 10^3 coliformes/gST ou menos de 3 *Salmonella spp.*/4gST. Além disso, as seguintes alternativas devem ser atendidas: (i) concentração de vírus entéricos < 1 UFP/4gST; e (ii) concentração de ovos viáveis de helmintos < 1 ovo/4gST. Alternativamente, o cumprimento dos padrões microbiológicos quanto a vírus e helmintos de biossólidos Classe A pode ser demonstrado a partir do controle operacional de PRAP (e.g., compostagem, secagem térmica, tratamento térmico, digestão aeróbica termofílica, pasteurização). Dessa forma, tem-se que a garantia da qualidade dos biossólidos Classe A deve ser avaliada pela verificação do padrão bacteriológico do produto final em termos de coliformes totais ($< 10^3$ coliformes/gST) **ou** *Salmonella spp.* (< 3 *Salmonella*/4gST). Adicionalmente, deve-se atender padrões microbiológicos quanto a vírus (< 1 vírus/4gST) e helmintos (< 1 ovo/4gST) ou avaliar o processo de tratamento (controle operacional como Tempo-Temperatura e pH-Temperatura).

Biossólidos de Classe A podem ser utilizados sem restrições, igualmente como fertilizantes ou produtos de correção do solo (ajuste de pH), sendo aplicáveis inclusive em gramados e jardins residenciais (USEPA, 1993). A aplicação de biossólidos Classe B é vedada em gramados e jardins residenciais, bem como sua livre comercialização e distribuição. Entretanto, biossólidos Classe B podem ser utilizados em grande escala em solos agrícolas e florestais, na recuperação de áreas degradadas e em locais públicos, desde que alguns requisitos de controle de vetores (redução dos teores de SV em 38%; tratamento aeróbio do lodo por ≥ 14 d; tratamento alcalino com pH ≥ 12) e de poluentes químicos (atendimento de limites de poluentes inorgânicos como arsênio, cádmio, cobre, chumbo e mercúrio) sejam observados (USEPA, 1993).

Sludge Use in Agriculture Regulations (Reino Unido)

A legislação do Reino Unido, mundialmente conhecida na área da aplicação de biossólidos no uso agrícola e referência para os países da União Europeia, foi estabelecida na *Sludge (Use in Agriculture) Regulations* (HMSO, 1989), e constituída pela aplicação da Diretiva do Conselho da União Europeia 86/278/CEE de 1986 (CEC, 1986). Além das normas legais, existem instrumentos de autocontrole consensuados entre as empresas de saneamento, o setor atacadista de comércio de alimentos e órgãos governamentais, consubstanciados na *Safe Sludge Matrix* (ADAS, 2001).

Duas categorias de biossólidos são determinadas, conforme apresentado na Tabela 4: biossólidos que recebem “tratamento convencional” e biossólidos que recebem “tratamento avançado”. O “tratamento convencional” deve assegurar remoção de *E. coli* de $2.0 \log_{10}$ e concentração máxima no biossólido de 10^5 *E. coli*/gST, enquanto o “tratamento avançado” deve assegurar $6.0 \log_{10}$ de redução de *E. coli* e concentração máxima no biossólido de 10^3 NMP/gST para *E. coli* e ausência de *Salmonella* spp.

Tabela 4. Padrões microbiológicos de biossólidos Classe A e Classe B segundo a regulamentação internacional *Sludge Regulations* (Reino Unido).

Microrganismo	Classe A	Classe B
<i>E. coli</i> ou coliformes termotolerantes	$\leq 10^3$ NMP / gST	$\leq 10^5$ NMP/gST
<i>Salmonella</i>	Ausente em 2gST	NE
Ovos viáveis de helmintos	NE	NE
Vírus	NE	NE
Controle operacional	Não estabelecidos na legislação.	Não estabelecidos na legislação.

ST = sólidos totais; NMP = número mais provável; UFF = unidade formadora de foco; UFP = unidade formadora de placa; PRAP = processos de redução adicional de patógenos; PRSP = processos de redução significativa de patógenos; NE = não exigido. Fonte: Adaptado de HMSO (1989).

A *Safe Sludge Matrix* (ADAS, 2001) também define orientações quanto à aplicação dos biossólidos a diferentes culturas. Para biossólidos produzidos por “tratamento avançado”, de melhor qualidade, a colheita deve ser realizada após 10 meses da aplicação para culturas alimentícias, e após 3 semanas da aplicação para culturas não alimentícias; o pastejo por animais deve ser restrinrido nas primeiras 3 semanas após a aplicação. Para biossólidos produzidos por “tratamento convencional”, de pior qualidade, a colheita deve ser realizada após 12-30 meses da aplicação para culturas alimentícias, e após 3 semanas da aplicação para culturas não alimentícias; o pastejo por animais deve ser restrinrido nas primeiras 3 semanas após a aplicação. É vedado o uso de lodo não tratado em solo agrícola para produção de alimentos.

Os critérios operacionais para processos de tratamento do lodo visando produção de biossólidos por “tratamento convencional” ou “tratamento avançado” não são especificados na *Sludge (Use in Agriculture) Regulations* (HMSO, 1989) e na *Safe Sludge Matrix* (ADAS, 2001). Entretanto, existem recomendações a esse respeito no *Code of Practice* (DoE, 1996).

Análise comparativa entre regulamentações

Resolução CONAMA 498/2020 e Resolução CONAMA 375/2006 – parâmetros microbiológicos

Em se tratando de biossólidos Classe A, de melhor qualidade, observam-se algumas diferenças entre as resoluções. Tanto a Resolução CONAMA 498/2020 quanto a Resolução CONAMA 375/2006 estabelecem concentração de bactérias indicadoras inferior a 10^3 NMP/gST (Tabela 5). Já a comprovação do atendimento relativo a organismos patogênicos (ovos viáveis de helmintos, *Salmonella* e vírus entéricos) a partir de análises laboratoriais, anteriormente exigida na Resolução CONAMA 375/2006, não é mais exigida na Resolução CONAMA 498/2020 (Tabela 5). Entretanto, a normativa atual estabelece critérios de controle operacional de sistemas de tratamento de lodo para assegurar o atendimento a padrões microbiológicos quanto a patógenos. Adicionalmente, a Resolução CONAMA 498/2020 amplia a lista de PRAP em relação a Resolução CONAMA 375/2006, apresentando maior detalhamento quanto a aplicação dos PRAP e os requisitos de controle operacional (e.g., relação Tempo-Temperatura e pH-Temperatura).

Em se tratando de biossólidos Classe B, conforme a Resolução CONAMA 375/2006, estes deveriam apresentar concentração de coliformes termotolerantes inferior a 10^6 NMP/gST, menos que 10 ovos viáveis de helmintos/gST, e ser proveniente de um Processo de Redução Significativa de Patógenos (PRSP) (Brasil, 2006). Já a Resolução CONAMA 498/2020 (Brasil, 2020) estabelece que o limite máximo de 10^6 NMP/gST de *Escherichia coli* seja atendido, ou então que o biossólido seja proveniente de um dos PRSP estabelecidos (Tabela 5).

A Tabela 6 apresenta pontos relativos a usos e restrições de biossólidos. Para biossólidos Classe A, a Resolução CONAMA 375/2006 proibia a utilização em pastagens e cultivo de olerícolas, tubérculos e raízes, culturas inundadas, e culturas cuja parte comestível entre em contato com o solo (Brasil, 2006). Em áreas que porventura receberam biossólidos, novos cultivos apenas deveriam ocorrer após a última aplicação respeitados períodos mínimos de 24 meses para a implantação de pastagens e forrageiras, e de 48 meses para o cultivo de olerícolas, tubérculos, raízes e demais culturas cuja parte comestível entre em contato com o solo bem como cultivos inundáveis (Brasil, 2006). Já a Resolução CONAMA 498/2020 não apresenta restrições para biossólidos Classe A no que se refere ao tempo entre sua aplicação e o cultivo ou colheita para: i) produtos alimentícios que não têm contato com o solo; ii) produtos alimentícios que não são consumidos crus; e iii) produtos não alimentícios (Brasil, 2020). Também não é imposta restrição à aplicação para florestas

plantadas, recuperação de solos e áreas degradadas. Para alimentos consumidos crus cuja parte comestível tenha contato com o solo, pastagens e forrageiras, deve ser respeitado o intervalo de 1 mês entre a última aplicação e o início da colheita (Brasil, 2020).

Tabela 5. Caracterização microbiológica de biossólidos Classe A segundo a Resolução CONAMA 375/2006 e a Resolução CONAMA 498/2020.

Biossólidos Classe A		
Microrganismo	Resolução CONAMA 375/2006	Resolução CONAMA 498/2020
<i>E. coli</i> ou coliformes termotolerantes	$\leq 10^3$ NMP / gST	$\leq 10^3$ NMP / gST
Ovos viáveis de helmintos	≤ 0.25 ovo / gST	NE
<i>Salmonella</i>	Ausência em 10 gST	NE
Vírus	≤ 0.25 UFF ou UFP/gST	NE
Controle operacional	PRAP: NÃO PODEM ser utilizados como indicador da qualidade do lodo.	PRAP: PODEM ser utilizados como indicador da qualidade do lodo em termos de patógenos, mas não de indicadores.
Biossólidos Classe B		
Microrganismo	Resolução CONAMA 375/2006	Resolução CONAMA 498/2020
<i>E. coli</i> ou coliformes termotolerantes	$\leq 10^6$ NMP / gST	$\leq 10^6$ NMP/gST
Ovos viáveis de helmintos	≤ 10 ovos / gST	NE
Controle operacional	NPRSP: ÂO PODEM ser utilizados como indicador da qualidade do lodo.	PRSP: PODEM ser utilizados como indicador da qualidade do lodo em termos de indicadores.

ST = sólidos totais; NMP = número mais provável; NE = não exigido; PRSP = processos de redução significativa de patógenos; PRAP = processos de redução adicional de patógenos. Fonte: Adaptado de Brasil (2006) e Brasil (2020).

Sobre as culturas aptas a receberem aplicação de biossólidos Classe B, a Resolução CONAMA 375/2006 determinava que os usos são limitados ao cultivo de café, culturas fibrosas ou oleaginosas, ou na silvicultura, desde que fossem incorporadas ao solo de maneira mecanizada e que o acesso ao público fosse restrinrido durante 12 meses após a aplicação (Brasil, 2006). Para culturas coletadas manualmente, a aplicação deveria acontecer no mínimo seis meses antes da época de colheita. Adicionalmente, a Resolução CONAMA 498/2020 determina que biossólidos Classe B podem ser aplicados, respeitando-se período mínimo de dois meses entre a última aplicação e início do pastejo de animais, e de quatro meses após a última aplicação e a colheita de forrageiras, de produtos não alimentícios e de produtos alimentícios que não sejam consumidos crus (Brasil, 2020). Não são impostas quaisquer restrições à utilização de biossólidos Classe B em florestas plantadas e recuperação de solos e áreas degradadas (Tabela 6).

Tabela 6. Restrições de aplicação de bioassólidos Classe A segundo a Resolução CONAMA 375/2006 e a Resolução CONAMA 498/2020.

Bioassólidos Classe A		
Cultura	Resolução CONAMA 375/2006	Resolução CONAMA 498/2020
Alimentícia – consumida crua	NP	1 mês (Co)
Alimentícia – com contato com o solo	48 meses (C)	1 mês (Co)
Alimentícia – não consumida crua	SR	SR
Alimentícia – sem contato com o solo	SR	SR
Não alimentícia	SR	SR
Forrageira	24 meses (C)	1 mês (Co)
Pastagem	24 meses (C)	1 mês (P)
Florestas plantadas	SR	SR
Recuperação de áreas degradadas	SR	SR
Bioassólidos Classe B		
Cultura	Resolução CONAMA 375/2006	Resolução CONAMA 498/2020
Alimentícia – consumida crua	NP	NP
Alimentícia – não consumida crua	NP	4 meses (Co)
Não alimentícia	6 meses (C*)	4 meses (Co)
Forrageira	NP	4 meses (Co)
Pastagem	NP	2 meses (P)
Florestas plantadas	NE	SR
Recuperação de áreas degradadas	NE	SR

C = intervalo para cultivo; C*: somente cultivo de café, silvicultura, culturas para produção de fibras e óleos; Co = intervalo para colheita; P = intervalo para pastagem; NE = não especificado; NP = não permitido; SR = sem restrições, apenas devendo ser respeitadas as restrições locacionais. *Fonte: Adaptado de Brasil (2006) e Brasil (2020).*

Logo, tem-se que a Resolução CONAMA 498/2020 mostra-se mais flexível à aplicação agrícola de bioassólidos, Classe A e Classe B, enquanto a Resolução CONAMA 375/2006 demonstrava ser por demais restritiva. Entretanto, tal fato não torna, necessariamente, a Resolução CONAMA 498/2020 menos segura em termos de saúde humana. Isto porque sua concepção foi, em princípio, fundamentada em conceitos como dupla barreira de proteção (padrões de qualidade de bioassólidos e restrições de aplicação) e em metodologias científicas como a avaliação quantitativa de risco microbiológico (AQRM).

Vale salientar, entretanto, que a Resolução CONAMA 375/2006 não era totalmente proibitiva, já que existem diferentes exemplos de aplicação agrícola de bioassólidos durante sua vigência (Bittencourt *et al.*, 2009; Oliveira, 2015; Fraga, 2016). Porém, apesar de a Resolução CONAMA 375/2006 ter representado um marco no que se refere a utilização de bioassólidos no Brasil, é de se especular que as restrições anteriormente impostas podem ter desestimulado a prática de uso agrícola de bioassólidos Classe B (Silva, 2018).

Em suma, a Resolução CONAMA 498/2020 trouxe, para biossólidos Classe A e B, uma perspectiva mais favorável à prática de uso agrícola em relação à CONAMA 375/2006, destacando-se: a possibilidade de se utilizar o controle operacional dos processos de tratamento de lodo para comprovação da qualidade microbiológica em termos de patógenos de biossólidos Classe A, e qualidade microbiológica geral (indicadores e patógenos) de biossólidos Classe B; e menores restrições em relação a culturas e tempo de aplicação de biossólidos antes do cultivo ou colheita.

Resolução CONAMA 498/2020 e Resolução CONAMA 375/2006 – químicos inorgânicos

Enquanto a Resolução CONAMA 375/2006 apresentava apenas um padrão para substâncias químicas inorgânicas, a Resolução CONAMA 498/2020 institui duas classes: Classe I, de melhor qualidade química (concentrações máximas muito similares às da Resolução CONAMA 375/2006); e Classe II, de pior qualidade química. Não há restrição para utilização dos biossólidos Classe I e II, desde que sejam atendidos os requisitos de taxa máxima anual e carga máxima acumulada.

As diretrizes para frequência de monitoramento de parâmetros químicos e microbiológicos do biossólido, bem como dos parâmetros de controle operacional dos processos de redução de patógenos e de atratividade de vetores não foram alteradas entre as normativas. Entretanto, a Resolução CONAMA 375/2006 citava eventual aumento da frequência de monitoramento se necessário (maior rigor), a partir de decisão de órgãos competentes, quando devidamente justificada (Brasil, 2006). Já a Resolução CONAMA 498/2020 permite que o órgão autorize a redução desta frequência (maior permissividade) após dois anos de monitoramento, quando comprovada baixa variabilidade nos padrões químicos e microbiológicos ou dos parâmetros de controle operacional dos PRPA e PRPS (Brasil, 2020).

Resolução CONAMA 498/2020 e normas internacionais emblemáticas

A Resolução CONAMA 498/2020 (Brasil, 2020), assim como a Norma 503 dos Estados Unidos (USEPA, 1993) e a *Sludge (Use in Agriculture) Regulations* do Reino Unido (HMSO, 1989), estabelece duas classes distintas de biossólidos de acordo com seus padrões microbiológicos. Nas regulamentações dos EUA e Brasil, essas são definidas como Classe A, de melhor qualidade, e Classe B, de pior qualidade. No Reino Unido, os biossólidos são classificados com base no tipo de tratamento ao qual o lodo de esgoto é submetido: “tratamento avançado”, que produz biossólido de melhor qualidade; e “tratamento convencional”, que produz biossólido de pior qualidade (analogamente, biossólidos Classe A e Classe B, respectivamente). Para biossólidos de melhor qualidade microbiológica, o padrão de *E. coli* é o mesmo (10^3 NMP/gST) nas três regulamentações, enquanto para os de pior qualidade, os padrões de *E. coli* são de 10^6 NMP/gST para o Brasil, 2×10^6 NMP/gST para os EUA e 10^5 NMP/gST para o Reino Unido (Tabelas 2, 3 e 4).

A Norma 503 indica que os biossólidos de Classe A devem ser produzidos através de PRAP, e os padrões de coliformes termotolerantes ou os de *Salmonella* devem ser atendidos (USEPA, 1993). Adicionalmente, deve-se garantir níveis abaixo de 1 UFP/4gST de vírus entéricos e 1 ovo viável de helminto/4gST; ou pares de valores Tempo-Temperatura ou pH-Tempo ou tratamento equivalente. Em resumo, os padrões de coliformes termotolerantes podem ser considerados indicadores de ausência de *Salmonella*, entretanto não são indicadores confiáveis da ausência de vírus entéricos e ovos de helmintos (Magalhães, 2012; Bastos *et al.*, 2013). Já a regulamentação do Reino Unido, por sua vez, define que para a obtenção de biossólidos a partir de “tratamentos avançados” devem ser observadas: (i) concentração máxima de 10^3 *E. coli*/gST; e (ii) ausência de *Salmonella spp.*; e (iii) eficiência de remoção de $6.0 \log_{10}$ (HMSO, 1989). De acordo com Bastos *et al.* (2013), outros patógenos como ovos viáveis de helmintos e vírus são indiretamente controlados a partir da eficiência do tratamento em termos *E. coli* e/ou atendimento do controle operacional dos processos de tratamento. Assim, para biossólidos Classe A, a Resolução CONAMA nº 498/2020 (Brasil, 2020) estabelece critérios similares às normas estrangeiras: o controle de patógenos (e.g., vírus e helmintos) não é obrigatório, sendo realizado através do cumprimento do controle operacional dos PRAP.

Para obtenção de biossólidos de Classe B, a legislação dos EUA utiliza do monitoramento da qualidade microbiológica ou eficiência dos PRSP aplicados (USEPA, 1993; Bastos *et al.*, 2013). A observância dos procedimentos operacionais corretos dos PRSP garante eficiências de remoção de $2.0 \log_{10}$ para coliformes termotolerantes, $1.0 \log_{10}$ para vírus entéricos e $1.5 \log_{10}$ para *Salmonella* (USEPA, 1993). Os biossólidos obtidos por “tratamento convencional”, segundo o regulamento do Reino Unido, devem assegurar concentrações máximas de 10^5 *E. coli*/gST e eficiência de remoção mínima de $2.0 \log_{10}$ (HMSO, 1989; Bastos *et al.*, 2013). Similarmente à norma americana, a redução dos patógenos é verificada pela redução do indicador (*E. coli*) ou pelos requisitos operacionais do tratamento (USEPA, 1993). Assim, para biossólidos Classe B, a Resolução CONAMA nº 498/2020 (Brasil, 2020) também estabelece critérios similares às normas estrangeiras: o controle da redução dos patógenos pode ser verificado pelos requisitos operacionais do tratamento, não sendo necessário o monitoramento de indicadores.

Apesar de existirem semelhanças entre a Resolução CONAMA 375/2006 e a legislação dos EUA quanto a padrões microbiológicos, discrepâncias em termos de usos e restrições (legislação brasileira mais restritiva) podiam ser destacadas. Tal fato permitia críticas em relação ao que constituía “risco tolerável” no contexto brasileiro, o que indicava ausência da aplicação da abordagem de avaliação quantitativa de risco microbiológico (AQRM) em sua concepção (Bastos *et al.*, 2013). Já a Resolução CONAMA 498/2020, por sua vez, é mais próxima da regulamentação dos EUA, tanto do ponto de vista de padrões microbiológicos (e requisitos operacionais dos processos de tratamento) como nos aspectos de usos e restrições.

Em termos de padrões químicos, a regulamentação americana não estabelece classes de biossólidos, apenas define (i) concentrações médias mensais e (ii) concentrações máximas permitidas para diferentes elementos (USEPA, 1993). Já a Resolução CONAMA nº 498/2020 possui duas classes de biossólidos em termos de características químicas: Classe I e Classe II (Brasil, 2020). Os elementos (metais) abordados nas duas legislações são essencialmente os mesmos. Curiosamente, a concentrações de químicos estabelecidas par biossólidos Classe I e II da regulamentação brasileira são equivalentes aos valores médios mensais e aos valores máximos permitidos da regulamentação americana.

Resolução CONAMA 498/2020: avanços, desafios e perspectivas

As análises comparativas aqui realizadas entre a Resolução CONAMA 498/2020 e a Resolução 375/2006, bem como regulamentações internacionais (Norm 503 – USA; *Sludge Regulations* – UK), apresentam avanços importantes na legislação brasileira, com mudanças, em princípio, embasadas pela dupla barreira de proteção, seguindo a abordagem de avaliação quantitativa de risco microbiológico (AQRM). As principais alterações referem-se a certa “flexibilização” dos padrões microbiológicos, bem como usos e restrições de biossólidos Classe A e Classe B. Adicionalmente, cita-se a ampliação da abordagem e o detalhamento dos parâmetros operacionais de Processos de Redução Significativa de Patógenos (PRSP; biossólidos Classe B) e Processos de Redução Adicional de Patógenos (PRAP, biossólidos Classe A), e a possibilidade de se utilizar o controle operacional dos processos de tratamento para comprovação da qualidade microbiológica de biossólidos (em termos de patógenos para Classe A; em termos de indicadores para Classe B).

Apesar de se inferir que a CONAMA 498/2020 se baseou em ferramentas como a AQRM, a normativa não explicita as abordagens e metodologias utilizadas em sua concepção. Tal fato poderia ser apontado como um ponto de fragilidade da legislação. O detalhamento das abordagens consideradas poderia auxiliar a compreensão dos padrões químicos e microbiológicos, parâmetros de controle operacional dos sistemas de tratamento de lodo de esgoto (produção de biossólidos) e restrições de uso estabelecidos.

Abordagens como a dupla barreira de proteção e a AQRM são importantes para a formulação de normas e regulamentações, onde garantias de segurança são atingidas ao passo que requisitos operacionais e restrições são menores (desde que se atendam normas e requisitos de segurança). Além da AQRM, existem abordagens de avaliação de risco semiquantitativas, ou mesmo qualitativas. Estas se baseiam na elaboração de matrizes de ranqueamento de riscos, e auxiliam tomadas de decisão em diferentes cenários (WHO, 2016). Adicionalmente, múltiplas barreiras de proteção podem ser aplicadas. Além da qualidade do biossólido e de restrições de uso, questões como higienização de alimentos por consumidores e uso de

equipamentos de proteção individual (EPI) por trabalhadores poderiam ser consideradas de forma a reduzir riscos (e.g., público e ocupacional). Diferentes estudos propõem o uso de ferramentas que contemplam avaliação de risco semiquantitativa ou qualitativa (Zimmer-Faust *et al.*, 2020; Boles *et al.*, 2021; Damaceno *et al.*, 2022; Lima *et al.*, 2022;) e múltiplas barreiras de proteção (Plummer *et al.*, 2010; Rachmadi *et al.*, 2021; Terin *et al.*, 2022). Assim, acredita-se que as abordagens de avaliação (quantitativa, semiquantitativa ou qualitativa) de risco microbiológico e de dupla ou múltiplas barreiras de proteção devem ser ainda mais exploradas, tornando diretrizes de legislações mais seguras à saúde pública, servindo como subsídio para discussões e pesquisas bem fundamentadas para a definição de parâmetros de qualidade, valores máximos permitidos, bem como requisitos e restrições de uso de bioSSólidos, dentre outros, como medidas de proteção à saúde (WHO, 2006; BASTOS *et al.*, 2009; WHO, 2016).

Por fim, acredita-se que a atual Resolução CONAMA 498/2020 é mais adequada ao contexto brasileiro, tanto do ponto de vista da produção de bioSSólidos Classes A e B, como do aspecto de aplicação agrícola. Entretanto, existe um desafio cultural sobre a utilização agrícola de bioSSólidos por parte de agricultores e da população. Portanto, talvez sejam necessárias ações, ou mesmo políticas públicas, estudos, pesquisas, discussões e debates, para promover e disseminar informações sobre os benefícios agrícolas e ambientais em torno do uso agrícola de bioSSólidos, de forma segura para trabalhadores e consumidores (saúde pública).

Considerações finais

As principais conclusões do trabalho são apresentadas a seguir:

- A Resolução CONAMA 498/2020 é menos “restritiva” que a Resolução CONAMA 375/2006. Essa maior “flexibilidade” não torna a atual Resolução insegura do ponto de vista da proteção à saúde humana, essencialmente pela sua aparente fundamentação no conceito da AQRM.
- Apesar dos notórios avanços observados, futuras pesquisas são necessárias objetivando aprimoramentos da legislação (e.g., sistemas de tratamento de lodo de esgoto, critérios de qualidade química e microbiológica de bioSSólidos, usos e restrições), através de metodologias científicas que embasem processos de tomada de decisão.
- Desafios culturais quanto a utilização do bioSSólido devem ser trabalhados, a fim de que a população vislumbre os bioSSólidos como um produto rico em matéria orgânica e nutrientes, de elevado potencial agronômico e que pode ser aplicado de maneira segura. Assim, é importante que as metodologias utilizadas para a elaboração de regulamentações (e.g., avaliação de risco e múltiplas barreiras de proteção) sejam explicitadas nos documentos.

Referências

- ADAS. Agricultural Development and Advisory Service (2001) *The sewage sludge matrix. Guidelines for the application of sewage sludge to agricultural land.*
- Amorim Junior, S.S., Mazucato, V.S.H., Machado, B.d.S., Guilherme, D.d.O., da Costa, R.B., Magalhães Filho, F.J.C. (2021) Agronomic potential of biosolids for a sustainable sanitation management in Brazil: nutrient recycling, pathogens and micropollutants. *Journal Of Cleaner Production*, **289**(2021), 125708. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125708>
- Andreoli, C.V., Sperling, M.V., Fernandes, F. (2007) *Sludge treatment and disposal*, IWA Publishing, Alliance House, 12, UK, London, 258 pp.
- Bastos, R.K., Bevilacqua, P.D., Mara, D.D., Barony, F.J.A (2013) Análise crítico-comparativa das regulamentações brasileira, estadunidense e britânica de qualidade microbiológica de biossólidos para uso agrícola. *Revista DAE*, **191**(1), 10-20. <http://dx.doi.org/10.4322/dae.2014.098>
- Bastos, R.K.X., Bevilacqua, P.D., Dias, G.M.F. (2009) Análise crítica da legislação brasileira para uso agrícola de lodos de esgotos na perspectiva da avaliação quantitativa de risco microbiológico. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales*. **(2)**1, 143-159. <https://doi.org/10.22201/iingen.0718378xe.2009.2.1.13111>
- Bittencourt, S., Andreoli, C.V., Mochida, G.A., de Souza, L.M.K.M. (2009) Uso agrícola de lodo de esgoto, estudo de caso da região metropolitana de Curitiba. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales*. **(2)**1, 1-11. <https://doi.org/10.22201/iingen.0718378xe.2009.2.1.13099>
- Boles, C., Zisook, R., Buerger, A. N., Hamaji, C., Mathis, C., Lauer, D., Brewster, R. K., Meachum, K. K., Nonnenmann, M., Unice, K. M. (2021). Semi-quantitative microbial risk assessment: a narrative review and proposed framework for health and safety practitioners. *Journal of Public Health and Emergency*, 1-16. <http://dx.doi.org/10.21037/jphe-22-1>
- Brasil (2006) *Resolução N° 375 de 29 de agosto de 2006*. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=497
- Brasil (2020). *Resolução N° 498 de 19 de agosto de 2020*. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=797
- CEC, Council of the European Communities (1986). Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. *Official Journal*, 6 pp.
- Damaceno, M.G.S., Cruvinel, K.A.S., Santos, A.S.P. (2022). Semiquantitative microbiological risk assessment for water reuse in agriculture: a case study in Brazil. *Water Supply*, **22**(9), 7375-7386. <https://doi.org/10.2166/ws.2022.285>
- DoE, Department of the Environment. (1996) *Code of practice for agricultural use of sewage sludge*. Ruislip, 20 pp.
- Fraga, L.P. (2016) *Efeitos da aplicação de biossólido e resíduos de poda na revegetação de área de empréstimo no Distrito Federal*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, 110 pp.
- Freddi, L.A. (2019). Riscos associados à aplicação do lodo de esgoto na agricultura. *Revista Científica ANAP Brasil*, **12**(24), 50-60. <https://doi.org/10.17271/19843240122420191982>
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2020). Projeção da população do Brasil e das Unidades da Federação. Acesso em 13 ago. 2021, disponível em: <https://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/index.htmli>.
- HMSO, Her Majesty Stationery Office. *Statutory Instrument No. 1263. The Sludge (Use in Agriculture) Regulation*. London, 1989. Acesso em 23 abr 2021, disponível em: <https://www.legislation.gov.uk/ukpga/1989/41/contents>

- Lima, M.A.M., Santos, A.S.P., Rebelo, A., Lima, M. M., Vieira, J. M. P., (2022). Water reuse in Brazilian rice farming: Application of semiquantitative microbiological risk assessment. *Water Cycle*, **3**, 56-64. <https://doi.org/10.1016/j.watcyc.2022.04.003>
- Magalhães, T.d.B. (2012) *Uso agrícola de biossólidos: análise crítica da Resolução CONAMA 375/2006 na perspectiva da metodologia de avaliação quantitativa de risco microbiológico*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, 202 pp.
- Marques, F.P., Magri, M.E., Amoah, I.D., Stenström, T.A., Paulo, P.L., (2021). Development of a semi-quantitative approach for the assessment of microbial health risk associated with wastewater reuse: A case study at the household level. *Environmental Challenges*, **4**, 100182. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100182>
- Oliveira, D.N.S. (2015) *Efeito do lodo de esgoto e de plantas de cobertura na recuperação de uma área degradada em Brasília-DF*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 60 pp.
- Pedroza, M. M., Vieira, G.E.G., de Sousa, J.F., Pickler, A.D. C., Leal, E.R.M., Milhomen, C.d.C. (2010). Produção e tratamento de lodo de esgoto—uma revisão. *Revista Liberato*, **11**(16), 147-158.
- Plummer, R., Velaniškis, J., Grosbois, D., de Kreutzwiser, R.D., de Loë, R., (2010). The development of new environmental policies and processes in response to a crisis: the case of the multiple barrier approach for safe drinking water. *Environmental Science & Policy*, **13**(6), 353-458. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2010.05.004>
- Rachmadi, A.T., Aziz Khan, Z.M., Hong, P.O., (2021). Enteric virus in reclaimed water from treatment plants with different multi-barrier strategies: Trade-off assessment in treatment extent and risks. *Science of The Total Environment*, **776**(1) 146039. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146039>
- Silva, L.D.A.C. (2018) *Identificação e avaliação de áreas potenciais de uso agrícola do lodo de estações de tratamento de esgoto sanitário nas bacias dos rios velhas, Jequitai e Pacuí*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Meio ambiente Saneamento e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 141 pp.
- SNIS, Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2021) Esgotamento Sanitário no Brasil – 2021. Acesso em 13 jul. 2021, disponível em: <http://www.snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/painel-esgotamento-sanitario>.
- Terin, U.C., Freitas, B.L.S., Fava, N.M.N, Sabogal-Paz, L.P., (2022). Evaluation of a multi-barrier household system as an alternative to surface water treatment with microbiological risks. *Environmental Technology*, **43**(22), 3401-3413. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1921856>
- USEPA - United States Environmental Protection Agency (1993) The standards for the use or disposal of sewage sludge. Washington, DC: Federal Register, Code of Federal Regulations [CFR], Title 40, Part 503.
- WHO, World Health Organization (2006) *Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta, and Greywater*, WHO, Geneva, Switzerland, 222 pp.
- WHO, World Health Organization (2016) *Quantitative Microbial Risk Assessment: Application for water safety management*, WHO, Geneva, Switzerland, 187 pp.



REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

CARBENDAZIM ADSORPTION ON GRANULAR ACTIVATED CARBON OF COCONUT SHELL: OPTIMIZATION AND THERMODYNAMICS

* Ian Rocha de Almeida ¹
Salatiel Wohlmuth da Silva ¹
Lígia Conceição Tavares ¹
Antônio Domingues Benetti ¹

Recibido el 15 de junio de 2022. Aceptado el 11 de octubre de 2022

Abstract

The adsorption of the fungicide Carbendazim (CBZ) on granular activated carbon (GAC) of coconut shell was investigated through batch tests in deionized water. The most favorable conditions for the adsorption of CBZ were examined through the variation of the mass of GAC, temperature, and contact time. The Response Surface Methodology (RSM) was applied, seeking the best adsorption condition to optimize future tests. A thermodynamic analysis was carried out using the Van't Hoff method. The tests with the dosage of 10 mg of GAC and temperatures of 25° C and 30° C showed higher adsorption of the fungicide. The Freundlich isotherm adjusted best to the adsorption of the compound. The Freundlich intensity parameter had a result that contrasted with the value of ΔG regarding a spontaneous change. Physisorption predominates the adsorption of CBZ on GAC. It is an exothermic and spontaneous process that reduces the degree of disorder of the adsorbent/solution interface.

Keywords: carbendazim adsorption, granular activated carbon, adsorption optimization, response surface methodology, adsorption thermodynamics.

¹ Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

* Autor correspondente: Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500 – Agronomia, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. 91501-970. Brasil. Email: ianrochalmeida@gmail.com

Introduction

The release of contaminants from point and diffuse sources derived from human activities impacts water quality. Among the pollutants are Contaminants of Emerging Concern (CEC), which are chemical compounds present at low concentrations (usually at levels of $\mu\text{g/L}$ or ng/L) in water and sewage that cause risks to human health and ecosystems (Benner *et al.*, 2013). They result from various human activities in urban areas, industry, and agriculture. Pesticides, pharmaceuticals, and flame retardants are examples of CEC that can be found in water (Kümmerer, 2011).

Interest in the study of CEC in water bodies has grown over the years, considering their impacts on aquatic ecosystems and water sources used for human consumption. Conventional water treatment processes have limitations in removing several CEC, and there is a global need to regulate the emission of most of these contaminants (Hallé *et al.*, 2015). Studies have shown that these contaminants may have deleterious effects on the environment and public health, depending on the concentration and exposure time of the organisms (Paredes *et al.*, 2016).

Among the CEC, a group that stands out is pesticides. According to the Brazilian National Health Surveillance Agency (ANVISA, 2019), pesticides are substances applied to crops, pastures, and the environment to control the action of harmful plants and insects. They are used as defoliants, desiccants, growth stimulators, and inhibitors. In recent decades, Brazil has been one of the largest consumers and producers of pesticides in the world, being the first in both aspects in Latin America (Barbosa *et al.*, 2015; Prete *et al.*, 2017; Coelho and Rozário, 2019).

One of the most applied pesticides in Brazil is Carbendazim (CBZ), the commercial name for methyl benzimidazole-2-ylcarbamate. CBZ is an agricultural defensive from the group of benzimidazoles (Rama *et al.*, 2014). It is considered a systemic fungicide with authorized application in Brazil for cotton, rice, citrus, beans, apple, corn, soybean, and wheat crops (Rama, 2013). CBZ is efficient against various fungal diseases in these crops caused by the fungi *Ascomycetes spp.*, *Basidiomycetes*, and *Deuteromycetes spp* (Coutinho *et al.*, 2007).

CBZ is used in agriculture to protect and eradicate several pathogens that affect fruits, nuts, vegetables, and other crops. Also, it can be applied in post-harvest storage and pre-planting seeds. Figure 1 shows the chemical structure of CBZ (Chemicalize, 2019). The benzimidazole ring provides resistance to molecule breakdown and slow degradation, persisting in the environment for a long time (Pourreza *et al.*, 2015).

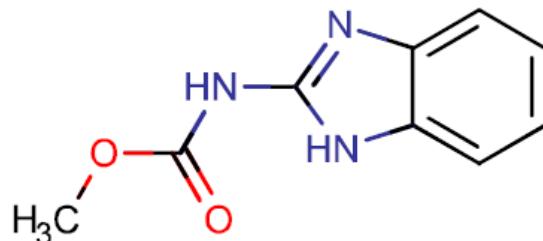


Figure 1. Chemical structure of Carbendazim (Chemicalize, 2019).

CBZ is one of Brazil's most commercialized pesticide-active ingredients (Barbosa *et al.*, 2015). In 2012, the American Food and Drug Administration (FDA) detected CBZ in concentrated orange juice exported from Brazil to the United States (Yukhananov, 2012). This finding caused a decline in the application of CBZ in Brazil. In the last decade, CBZ was the main pesticide used irregularly in Brazil, being detected in unauthorized crops and above the maximum levels allowed by Brazilian legislation (Rama *et al.*, 2014).

CBZ has been identified in surface waters in several countries. According to a survey carried out by Merel *et al.* (2018), CBZ was identified in water bodies in Brazil, Chile, China, Colombia, Denmark, Germany, Greece, Portugal, Romania, Serbia, Spain, and Switzerland with concentrations ranging from 10 ng/L to 6,000 ng/L. In Brazil, it is not possible to assess the population's exposure to CBZ and other pesticides due to inconsistencies in the drinking water monitoring system (Barbosa *et al.*, 2015). Brazilian regulation sets an upper limit of 120 µg/L for CBZ in drinking water (Brazil, 2021).

According to Coutinho *et al.* (2007), the Pesticide Action Network (PAN, 2020), and the International Program on Chemical Safety (IPCS, 2020), CBZ is a compound that has carcinogenic potential in addition to being a possible endocrine disruptor. It is a highly toxic compound for the aquatic community: amphibians (genetic effects and mortality), aquatic plants (reproduction), crustaceans (mortality), fish (bioaccumulation and mortality), fungi (development and reproduction), mollusks (intoxication and mortality) and plankton (intoxication, growth, reproduction, and mortality).

To mitigate the impacts on the environment and human health caused by the exposure of organisms to concentrations of pesticides considered toxic, several studies have been carried out on treatment technologies to remove these compounds. Activated carbon has become one of the most used adsorbents to remove complex contaminants in aqueous solutions (Crittenden *et al.*, 1987; Rathi and Kumar, 2021).

In drinking water treatment, Granular Activated Carbon (GAC) is used as an adsorbent to remove contaminants such as pesticides, drugs, and organic compounds from industrial sources, among other CEC (Kearns *et al.*, 2020). The use of GAC is justified by the relative practicality of operation and maintenance and its effectiveness compared to other treatment techniques (Joss *et al.*, 2008; Anfar *et al.*, 2020).

To optimize the removal conditions of a given compound by adsorption on activated carbon, laboratory tests are needed to identify the best operational parameters such as temperature, contact time, and mass of activated carbon used. The Response Surface Methodology (RSM) is a collection of statistical and mathematical techniques used to develop, optimize, and improve the operation of processes (Rifi *et al.*, 2022). RSM is used to assess the relative significance of factors that affect a data response (Zhou *et al.*, 2015). This methodology aims to optimize the levels of experimental variables to obtain the best system performance (Bezerra *et al.*, 2008; Rifi *et al.*, 2022).

RSM has been used to optimize and model the adsorption process to identify the best operating conditions to achieve greater efficiency in removing the compound of interest, studying the effect of parameter variation (Taktak *et al.*, 2015). The RSM is based on a multivariate nonlinear model, allowing the determination of mathematical equations with a better correspondence with the data obtained in experimental tests (Anfar *et al.*, 2020).

This research studied the removal of CBZ by adsorption on GAC in batch tests. The GAC mass, water temperature, and contact time were varied, and the best condition for CBZ removal was identified using RSM. The adjustment of the experimental data to Langmuir and Freundlich isotherms was verified. The thermodynamics of CBZ adsorption in GAC was also investigated. A literature review did not find a similar approach for CBZ adsorption on GAC from coconut shell, the adsorbent used in the experiments.

Methodology

Adsorbate and adsorbent

Adsorption tests were made using commercial GAC produced from coconut shells. Table 1 indicates the characteristics of the GAC used in the experiments. The tests were carried out with particle sizes in the range of sieves 20 × 50 mesh (0.841 x 0.297 mm). GAC was previously washed with abundant deionized water to remove fine particles, and GAC was soaked repeatedly many times. In sequence, the material was dried in an oven at a temperature of 105°C for 24 h.

Table 1. Coconut shell GAC Specifications (Teixeira, 2014; Mavaieie Júnior, 2019).

Specifications	Value								
Iodine number (mg/g)	883								
Ashes (%)	Max. 10								
Moisture (%)	Max. 10								
Apparent density (g/cm ³)	0.45 – 0.55								
Granulometry (Nominal, mesh)	6×10 – 6×12 - 8×16 - 12×25 – 8×30 - 12×40 – 20×50								
Hardness (%)	Min. 90								
Uniformity Coefficient	1.59								
BET surface area (m ² /g)	1,218								
Pores distribution (%)	<table><tr><td>Primary Micropores (pore <0.8 nm)</td><td>54.1</td></tr><tr><td>Secondary Micropores (0.8 nm < pore <2 nm)</td><td>34.5</td></tr><tr><td>Mesopores (2 nm < pore <50 nm)</td><td>8.8</td></tr><tr><td>Macropores (50 nm > pore)</td><td>2.6</td></tr></table>	Primary Micropores (pore <0.8 nm)	54.1	Secondary Micropores (0.8 nm < pore <2 nm)	34.5	Mesopores (2 nm < pore <50 nm)	8.8	Macropores (50 nm > pore)	2.6
Primary Micropores (pore <0.8 nm)	54.1								
Secondary Micropores (0.8 nm < pore <2 nm)	34.5								
Mesopores (2 nm < pore <50 nm)	8.8								
Macropores (50 nm > pore)	2.6								

Granular Activated Carbons manufactured from coconut shells have most of their total void volume as micropores (Crittenden *et al.*, 2012). The surface area and iodine number of GAC are, respectively, in the range of 700-1,300 m²/g and 600-1,100 mg/g (Metcalfe and Eddy, 2003). The iodine number generally correlates well with the surface area available for the adsorption of small molecules (Summers *et al.*, 2011; Narbaitz and McEwen, 2012). The values for ash, apparent density, and uniformity coefficient are also in the range presented by these authors.

CBZ from Sigma-Aldrich with 97% purity was used. Synthetic solutions were prepared with deionized water to a final CBZ concentration of 5.0 mg/L and neutral pH. For this research, a concentration of 5.0 mg/L was chosen. This level of concentration is not likely to be found in the environment, but it was believed it would allow better monitoring of the adsorption process and the thermodynamic data. Also, this concentration had a good fit with the curve calibration. Analyzes were performed in a Shimadzu High-Performance Liquid Chromatograph (HPLC) (LC20A) equipped with a diode array detector (DAD, SPD-20AV) and an autosampler (SIL-20A). The HPLC was operated at a 1 mL/min flow rate, and the detector was set at $\lambda = 285$ nm. The stationary phase was HyperCloneTM 5 μm ODS C18 column (4.6 mm × 100 mm, Phenomenex). The mobile phase was phosphate buffer and acetonitrile (75:25%). An injection volume of 20 μL was used. In these conditions, the CBZ retention time was 2.7 min (Machado *et al.*, 2022).

The mass of GAC used in the batch tests were 0.0; 0.2; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 5.0 and 10.0 mg. The tests were carried out at temperatures of 30°C and contact times of 2h (E-1), 3h (E-2), and 4h (E-3), 25°C (E-4, E-5, and E-6, respectively for 2, 3, and 4h), and 40°C (E-7, E-8, and E-9, for 2, 3, and 4h). The solutions containing CBZ and GAC were stored in a Dubnoff Bath Shaker equipment, model TE-053, allowing the control of temperature and agitation. Due to restrictions on the time of access and stay at the laboratory due to the COVID-19 pandemic in Brazil, the variation of parameters was restricted to 3 different temperatures and a maximum contact time of 4 hours. All experiments were conducted in triplicate.

Adsorption Isotherms

The experimental results of CBZ adsorption on GAC were fitted to the Langmuir and Freundlich isotherms. The R² coefficients and trend lines were determined with Microsoft Office Excel (MOE) 2019 software. The Solver function was used to calculate the isotherm variables. The Langmuir and Freundlich isotherms are represented, respectively, by Equations 1 and 2 (Crittenden *et al.*, 2012).

$$q_e = q_{max} \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Equation (1)}$$

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equation (2)}$$

Where: C_e is the equilibrium concentration of adsorbate in solution after adsorption (mg/L); q_e is the quantity sorbed at equilibrium (mg/g); q_{max} is the maximum adsorption capacity (mg/g); b is the Langmuir adsorption equilibrium constant (L/mg); k_f is the Freundlich constant, representing the adsorption capacity [(mg/g) (L/mg)^{1/n}]; $1/n$ is the Freundlich intensity parameter. (Metcalf and Eddy, 2003; Haro *et al.*, 2021).

For comparative purposes, the linearized forms of the models were also investigated (Equations 3 and 4).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Equation (3)}$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad \text{Equation (4)}$$

Thermodynamic analysis

For the thermodynamic analysis, the variations in enthalpy (ΔH , kJ/mol), entropy (ΔS , J/mol.K), and Gibbs Free Energy (ΔG , kJ/mol) were quantified using equations 5 to 7 (Nekouei *et al.*, 2015; Haro *et al.*, 2021). The values of ΔH and ΔS were obtained using the Van't Hoff graph ($\ln K_e$ as a function of $1/T$) represented by Equation 5.

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Equation (5)

Where: K_e is the equilibrium constant; R is the universal gas constant, 8.314 J/mol.K; and T is Temperature (K).

The adsorption equilibrium constant can be expressed by the ratio of the equilibrium concentration of the contaminant in the activated carbon to the equilibrium concentration of the contaminant in the solution expressed in Equation 6 (Mansourieh *et al.*, 2016; Prete *et al.*, 2017).

$$K_e = \frac{q_e}{C_e}$$

Equation (6)

The variation of free energy (ΔG) was calculated with Equation 7.

$$\Delta G = -RT\ln K_e$$

Equation (7)

Statistical analysis

Response Surface Methodology (RSM) curves were performed for each contact time tested, totaling 3 curves. For these statistical tests, two independent variables were adopted: Y (temperature of 25° C, 30° C, and 40° C) and X (Mass of GAC from 0.0 to 10.0 mg) and a dependent variable Z (Efficiency of CBZ removal). The quadratic model was used to optimize the responses as a function of the independent variables. The application of the RSM was performed with the Statistica 13.5 software.

Statistical tests were used to check if the CBZ removal percentages had significant differences. The block design method was applied using the "Mass GAC" treatment. The "Time" and "Temperature" factors were combined to build the block variable. The variance model (ANOVA) was fitted to the data, and the F test was used to test the null hypothesis of no difference between the means. Tukey's honestly significant difference (HSD) test for multiple comparisons was used to detect which groups differed from one another. The 5% significance level was adopted in all analyses ($p = 0.05$). Boxplot graphs were created to present the distribution of the response variable (dependent variable). These analyzes were performed using R software version 4.0.4.

Results and discussion

Table 2 shows the results obtained in the adsorption experiments for the contact time, temperature, and GAC mass that were tested. The initial concentration of CBZ was 5 mg/L.

Table 2. Removal of CBZ in the adsorption tests (%).

Tests	GAC (mg)							
	0	0.2	0.4	1.0	1.5	2.0	5.0	10.0
E-1	0.0	1.1	2.8	6.5	7.5	10.5	23.2	29.8
E-2	0.0	0.4	8.6	12.1	16.7	18.1	21.8	25.7
E-3	0.0	3.5	8.7	14.9	17.9	18.8	27.7	31.6
E-4	0.0	6.5	13.8	15.3	18.7	21.3	24.3	25.4
E-5	0.0	3.5	5.9	10.1	10.7	10.7	15.6	25.8
E-6	0.0	9.5	11.0	18.7	20.3	21.1	27.0	33.3
E-7	0.0	6.7	10.4	15.2	15.8	20.5	21.5	23.5
E-8	0.0	11.3	11.6	13.8	14.9	20.4	23.0	26.0
E-9	0.0	6.7	8.7	10.1	12.7	15.8	16.6	22.3

E-1: 2 h, 30°C; E-2: 3 h, 30°C; E-3: 4 h, 30°C; E-4: 2 h, 25°C; E-5: 3 h, 25°C; E-6: 4 h, 25°C; E-7: 2 h, 40°C; E-8: 3 h, 40°C; E-9: 4 h, 40°C;

The highest CBZ removal efficiencies occurred in tests E-3 and E-6, which presented 31.6% and 33.3%, with a contact time of 4 h, 10 mg of GAC, and temperatures of 30 °C and 25 °C, respectively. Contact time and carbon mass influenced the removal efficiency of CBZ in batch tests. It is possible that the use of the higher mass of GAC and longer contact time would improve CBZ removal by adsorption. The block stratification shown in Figure 2 corroborates the best performances of CBZ adsorption in tests at 25 °C and 30 °C (E-6 and E-3) and a contact time of 4h. In Figure 2, blocks include efficiencies considering all GAC masses applied in each test.

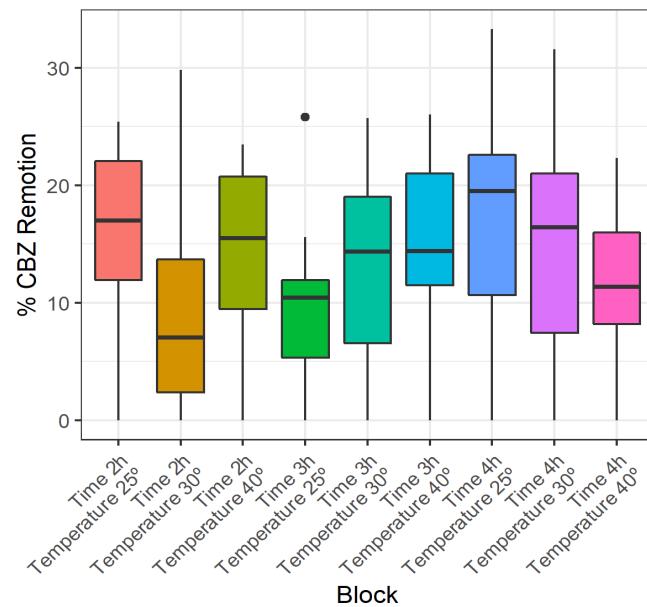

Figure 2. Distribution of stratified CBZ removal percentage by block. Each block considered efficiencies achieved by all GAC masses applied to each box.

Figure 2 shows the highest removal efficiency at E-3 and E-6, above 30%. E-1 presented the lowest efficiency values in the second and third quartiles but showed maximum efficiency close to 30%. Only E-5 presented an outlier.

Table 3 shows the difference between the averages of CBZ removal efficiency by GAC mass, the lower and upper limits (LL and UL, respectively), and the adjusted p-value considering the 5% significance level. The approach aims to investigate whether there were significant differences between the ranges of GAC masses adopted to execute the experiments.

Table 3. Differences between treatment means (GAC mass), 95% confidence intervals (CI), and adjusted p-value (Tukey's HSD).

Breaks (mg)	Differences	LL – CI 95%	UL – CI 95%	p adjusted
0.2-0	0.0548	0.0155	0.0941	0.0012
0.5-0	0.0906	0.0514	0.1299	0.0000
1-0	0.1298	0.0905	0.1690	0.0000
1.5-0	0.1503	0.1110	0.1896	0.0000
2-0	0.1747	0.1354	0.2140	0.0000
5-0	0.2228	0.1835	0.2621	0.0000
10-0	0.2705	0.2312	0.3098	0.0000
0.5-0.2	0.0358	-0.0035	0.0751	0.0985
1-0.2	0.0749	0.0357	0.1142	0.0000
1.5-0.2	0.0955	0.0562	0.1348	0.0000
2-0.2	0.1199	0.0806	0.1592	0.0000
5-0.2	0.1680	0.1287	0.2073	0.0000
10-0.2	0.2157	0.1764	0.2550	0.0000
1-0.5	0.0391	-0.0002	0.0784	0.0517
1.5-0.5	0.0596	0.0204	0.0989	0.0003
2-0.5	0.0841	0.0448	0.1234	0.0000
5-0.5	0.1322	0.0929	0.1715	0.0000
10-0.5	0.1799	0.1406	0.2192	0.0000
1.5-1	0.0205	-0.0188	0.0598	0.7216
2-1	0.0450	0.0057	0.0843	0.0144
5-1	0.0931	0.0538	0.1324	0.0000
10-1	0.1408	0.1015	0.1800	0.0000
2-1.5	0.0244	-0.0148	0.0637	0.5177
5-1.5	0.0725	0.0333	0.1118	0.0000
10-1.5	0.1202	0.0810	0.1595	0.0000
5-2	0.0481	0.0088	0.0874	0.0068
10-2	0.0958	0.0565	0.1351	0.0000
10-5	0.0477	0.0084	0.0870	0.0075

Most of the results showed significant differences ($p < 0.05$), indicating that variations in temperature, contact time, and adsorbent mass influenced the adsorption of CBZ on GAC. However, there were no significant differences in the concentration intervals between 0.5-0.2 mg, 1.0-0.5 mg, 1.5-1.0 mg, 2.0-1.0 mg and 2.0-1.5 mg. In these ranges of GAC masses, the results showed similar behaviors.

Table 4 shows the means of CBZ removal by GAC mass. The letters "a" to "g" indicate the groupings between the treatment removals considering the significance level of 5%. It is observed that the average of CBZ removal for 10, 5, and 0 mg presented unique behaviors, and they are not grouped with other GAC masses. The other masses showed similar means of removal to the upper or lower level. That was the reason why some experiments had more than one letter ("cd", for example), representing similar behavior to the upper or lower levels.

Table 4. Averages of % removal by GAC mass.

GAC (mg)	Removal (%)	Groupings
10.0	27.05	a
5.0	22.28	b
2.0	17.47	c
1.5	15.03	cd
1.0	12.98	de
0.5	9.06	ef
0.2	5.48	f
0.0	0.00	g

Tests in which 10 mg of GAC was used presented a significant difference in the CBZ removal mean compared to all other masses ($p < 0.05$). The stratified block analysis shown in Figure 3 indicates that the assays performed by this GAC dosage showed greater fungicide removal. Likewise, the figure suggests an increase in the adsorbed concentration of CBZ, with the increase in the mass of adsorbent employed. The addition of GAC in amounts greater than 10 mg will probably result in higher CBZ removal

CBZ has constant dissociation (pK_a) equal to 4.29 (PubChem, 2020). It means that if the pH of the medium is higher than the pK_a , the concentration of the anionic fraction of the pesticide will be predominant, and the compound tends to be leached more easily (Barceló and Hennion, 1997). All batch adsorption tests were made with pH close to 7.0, favoring leaching and reducing adsorption.

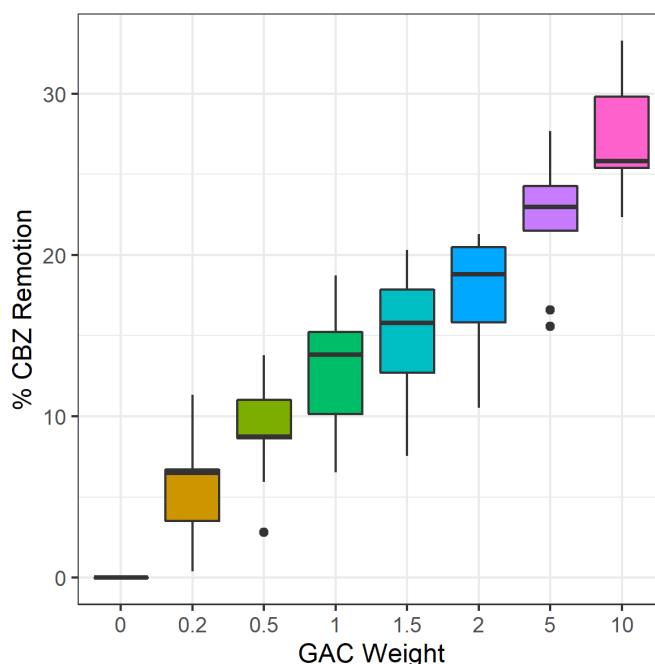


Figure 3. Distribution of CBZ removal stratified by GAC in tests.

CBZ has an octanol/water partition coefficient ($\log K_{ow}$) and organic carbon adsorption coefficient in soil (K_{oc}) equal to 1.52 and $200 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively. CBZ can be considered hydrophilic (Rogers, 1996) and moderately mobile, with a moderate tendency to sorption in the soil (Barceló and Hennion, 1997).

Surface curves relating to GAC mass, contact time, and temperature were prepared using adsorption data from Table 2. The results are shown in Figure 4.

Figure 4a shows that the curve for 2 h presents two elevations and does not provide evidence of the optimization of CBZ adsorption on the GAC. Hence, it is not possible to identify a favorable condition for removing the fungicide. This behavior occurred due to the short contact time, which might have prevented good adsorption.

Figure 4b exhibits a curve flattening with increases in temperature and GAC mass. This scenario suggests that the increase in temperature and GAC mass favors the adsorption of CBZ. However, as shown in Table 2, the fungicide removal efficiencies were not significantly different for the temperatures of 25, 30, and 40°C ($p < 0.05$), respectively 25.8%, 25.7%, and 26.0%. Due to results that had similar behaviors, it was not possible to identify a tendency in Figure 4b.

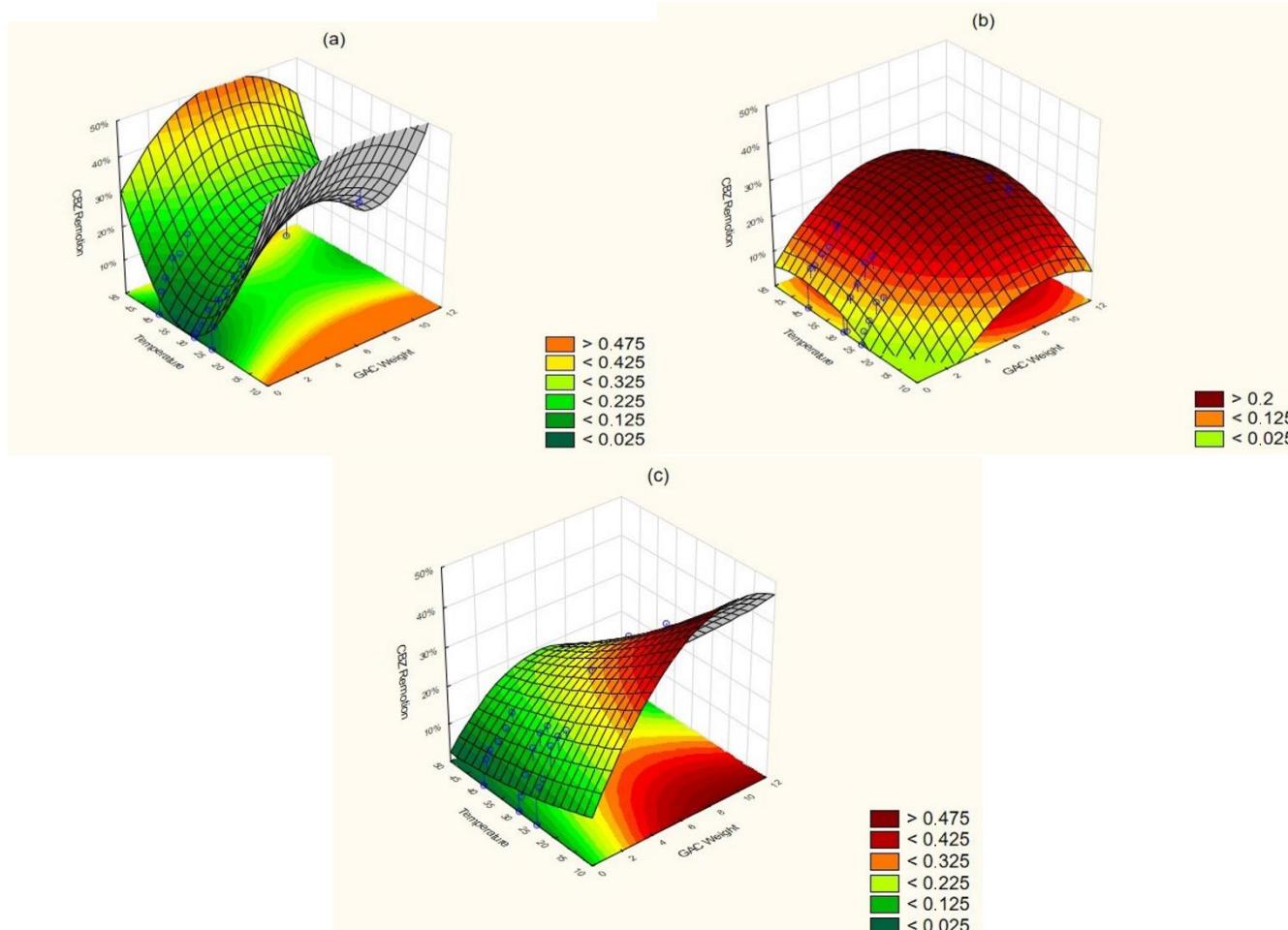


Figure 4. Surfaces curves for removal of CBZ as a function of GAC mass and temperature at 2h (a), 3h (b), and 4h (c).

In Figure 4c it is possible to observe that there is a trend in which the greatest CBZ removal occurs at the lowest temperatures associated with the highest GAC mass, with the removals of 33.3%, 31.6%, and 22.3%, respectively for the temperatures of 25° C, 30° C, and 40° C. Thus, for the contact time of 4h the adsorption of CBZ on GAC was favored at the lowest temperature (25°C), suggesting an exothermic process, as expected for adsorption (Rathi and Kumar, 2021). RSM suggests that tests could be carried out at temperatures below 30°C, reducing the number of analyzes.

Equation 8 shows the quadratic model representing Figure 4c. With this equation is possible to estimate the CBZ removal, giving temperature and GAC mass.

$$CBZ_{removal}(\%) = 0.174 + 0.087X - 0.005Y - 0.004X^2 - 0.001XY + 4.577 \cdot 10^{-5}Y^2 \quad \text{Equation (8)}$$

Where X is GAC mass (mg) and Y is the temperature (°C).

Table 5 shows the parameters and the correlation coefficients of the Freundlich (F) and the Langmuir (L) isotherms, determined using the linear and the nonlinear methods (Equations 1 to 4). Test E-2 (2 h, 30°C) had a poor correlation for both isotherms, and it was not further considered for analysis.

Table 5. Langmuir (L) and Freundlich (F) isotherm coefficients for each test.

Parameters		Test							
		E-1	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9
Linear	Kf	20.18	0.38	3x10 ⁻⁴	0.03	0.05	6x10 ⁻⁶	7x10 ⁻⁷	8x10 ⁻⁸
	F	1.73	5.13	10.63	7.35	8.12	11.73	12.90	13.77
	R ²	0.78	0.92	0.87	0.81	0.94	0.87	0.83	0.89
	b	-0.14	-0.20	-0.23	-0.25	-0.28	-0.19	-0.18	-0.18
	L	-277.78	-92.59	-42.74	-34.01	-53.48	-42.19	-41.84	-29.67
	R ²	0.41	0.76	0.59	0.82	0.88	0.61	0.83	0.86
Nonlinear	Kf	2.65	0.26	4x10 ⁻³	2.15x 10 ⁻⁵	2x10 ⁻³	1.22x 10 ⁻⁵	3.98x 10 ⁻¹⁰	5.68x 10 ⁻¹⁰
	F	1.55	3.81	7.25	11.18	9.00	9.88	16.07	15.43
	R ²	0.75	0.89	0.87	0.92	0.83	0.96	0.65	0.89
	b	1.08x 10 ⁻⁴	5.86x 10 ⁻⁶	4.64x 10 ⁻⁵	8.27x 10 ⁻⁶	6.49x 10 ⁻⁶	4.95x 10 ⁻⁶	4.28x 10 ⁻⁶	3.42x 10 ⁻⁶
	L	5.42x 10 ⁴	2.46x 10 ⁶	4.1x 10 ⁵	1.17x 10 ⁶	3.53x 10 ⁶	3.47x 10 ⁶	5.08x 10 ⁶	4.13x 10 ⁶
	R ²	0.75	0.95	0.93	0.70	0.73	0.92	0.50	0.67

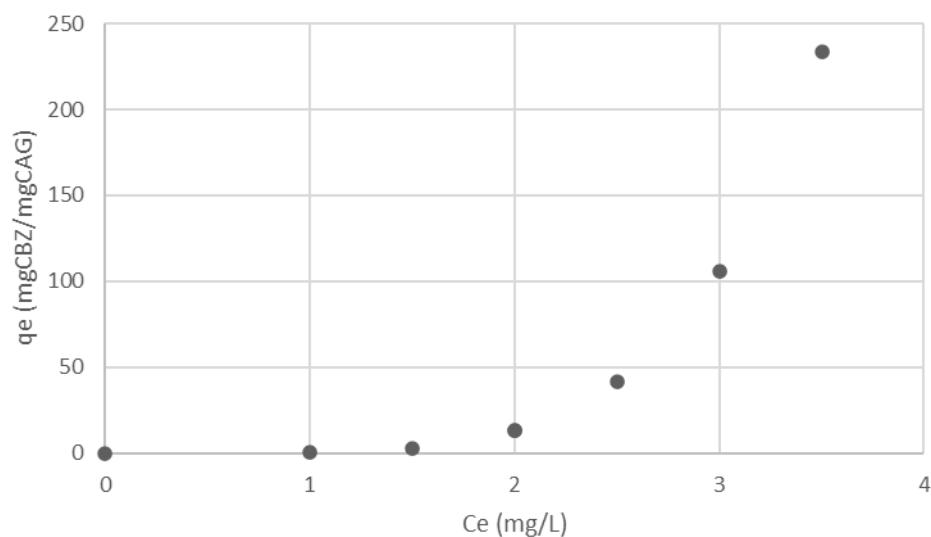
Variable units: Kf - [(mg/g) (L/mg)^{1/n}]; b - L/mg; q_{máx} - mg/g.

The linear model of the Langmuir isotherm showed negative values, which do not have a coherent physical meaning (Zhiltsova *et al.*, 2020). The nonlinear model had determination coefficients above 0,90 (tests E-3, E-4, and E-7), a value not reached in the linear regression model. However, some q_{\max} values were very high while b values were low. These values may indicate that the Langmuir isotherm is not the most adequate to represent the adsorption of CBZ in the GAC for the analyzed conditions.

For Freundlich isotherm, the linear model had a better fit in 4 tests. The nonlinear equation had two higher determination coefficients. In the other two, fits for the linear and nonlinear were equal. Overall, considering the results of the tests, the Freundlich isotherm represented better the adsorption of CBZ on GAC than the Langmuir isotherm.

Equation 9 shows the Freundlich isotherm for the data from E-3 test for illustrative purposes. Figure 6 shows the respective Freundlich graph. The model presents a positive concavity in relation to the axes. It shows that the greater the concentration of CBZ, the higher the fraction of CBZ adsorbed on the GAC until equilibrium is reached.

$$q_e = 0.38 \cdot C_e^{5.13}$$

Equation (9)

Figure 6. Freundlich isotherm for CBZ adsorption on granular activated carbon from Equation 9.

Freundlich's isotherm is not restricted to monolayer formation but occurs in heterogeneous multilayer formation (Haro *et al.*, 2021). According to Piccin *et al.* (2017), the Freundlich isotherm assumes that the adsorption occurs heterogeneously on the surface. Thus, the adsorption of CBZ on the GAC probably occurs heterogeneously on the surface and predominantly through the formation of multilayers. This particularity does not exclude monolayer adsorption, which can also occur in the process.

Table 5 shows that almost all $1/n$ values were higher than unity ($1/n > 1.0$). This fact suggests that fungicide adsorption on the analyzed GAC is an unfavorable process (Chen *et al.*, 2003; Anfar *et al.*, 2020; Rizzi *et al.*, 2020). Comparing the data obtained with other studies carried out with CBZ, Hgeig *et al.*, (2019) found a value of $1/n$ equal to 0.38 for the fungicide adsorption on activated carbon produced from coffee grounds.

For other adsorbents, Jin *et al.* (2013) obtained a $1/n$ value of 0.71 for the adsorption of CBZ in soils composed mainly of silt, sand, clay, and a small fraction of organic matter, indicating that the adsorption in this medium is also favorable. The same was identified by Li *et al.* (2011), with $1/n < 1$ for all tests carried out with Burozem and Phaeozem soils at temperatures of 25° and 40°C. For polyethylene (PE) agricultural soil films (Wang *et al.*, 2020) and for Sandy, Loess, and Loamy soils (Paszko, 2006), the CBZ adsorption also showed values of $1/n < 1$. The same was identified for the adsorption of CBZ on bentonite clay (Rizzi *et al.*, 2020). However, Kanjilal *et al.* (2018) measured $1/n$ equal to 1.57 for the biosorption of CBZ in the strain isolated from the bacterium *Brevibacillus sp.* C17. Thus, the authors characterized CBZ biosorption as an unfavorable process considering the $1/n$ value.

The studies that were cited showed that the coefficient $1/n$ of the Freundlich model is mostly smaller than unity, indicating that CBZ adsorption is a favorable process in activated carbon from coffee grounds and soils. It is observed that the adsorption of CBZ in coconut GAC did not follow the trend observed in these studies, except for the one reported on the biosorption of the fungicide in the bacterium C17. To complement information on whether CBZ adsorption is favored in GAC for the applied conditions, Gibbs Free Energy thermodynamic analysis is discussed in sequence.

The analysis of thermodynamic parameters considered the 3.37 mg/L CBZ concentration present in water after 4 h of contact time at 30° C and 10 mg of GAC. Applying this value to Equation 10, the concentration of CBZ adsorbed on the GAC (q_e) was 193.43 mgCBZ/gGAC. Substituting the values of q_e and C_e in Equations 5, 6, and 7, the enthalpy, entropy, and Gibbs Free energy could be calculated. The data are presented in Table 6, considering the temperature variations of 25, 30, and 40 °C and 4h contact time for ΔG .

Table 6. Thermodynamic parameters of Carbendazim adsorption on GAC.

	ΔG (kJ/mol)		ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
25 °C	30 °C	40 °C		
-9.62	-10.20	-8.03	-37.31	-91.84

Table 6 shows that the enthalpy variation in the CBZ adsorption process is negative, indicating that the adsorption of CBZ in coconut shell GAC is an exothermic process. The negative value of ΔG indicates the reaction is favorable. Similar results were found for adsorption of other pesticides on activated carbon, such as Atrazine, Methoxychlor, Parathion-methyl (Gupta *et al.*, 2011), and Fenitrothion (Lule and Atalay, 2014).

The study by Wang *et al.* (2019) showed that the adsorption of CBZ on straw activated carbon was also characterized as an exothermic and favorable process. The same was identified in the adsorption of CBZ on activated carbon produced from coffee grounds (Hgeig *et al.* 2019), Burozem, and Phaeozem type soils (Li *et al.*, 2011), and with nano-carbon (Prete *et al.*, 2017). Concerning enthalpy and Gibbs free energy, the adsorption of CBZ on GAC is in accordance with reported research

The negative values of ΔG indicate that the adsorption of CBZ in GAC is a spontaneous process for all temperatures used. The lowest ΔG occurred in the test performed at the temperature of 30 °C, and the free energy decreased at 25 °C and 40 °C.

It was observed that the favorable characteristic of the CBZ adsorptive process contrasts with the $1/n$ values of the Freundlich equation, which was higher than unity. In this research, it has been suggested that adsorption of the compound onto the adsorbent is a favorable process (Chen *et al.*, 2004; Anfar *et al.*, 2020; Rizzi *et al.*, 2020). Therefore, the analysis of CBZ adsorption process in GAC must include not only the $1/n$ Freundlich coefficient but also the variation of the Gibbs free energy.

According to Zanella *et al.* (2016) and Yu *et al.* (2004), Gibbs Free Energy values between 0 to -20 kJ/mol and -80 to -400 kJ/mol generally characterize, respectively, physisorption and chemisorption processes. The values of Gibbs Free Energy measured in this study were in the range -8.03 and -10.20, suggesting that CBZ adsorption on GAC was predominantly governed by physisorption.

Physisorption or physical adsorption is when the adsorbate binds to the surface of the adsorbent due to less strong chemical bonds, such as the van der Waals forces. It is a process that occurs more quickly than chemisorption, and there is usually the formation of multilayers. Physisorption

is a reversible process that occurs at low temperatures (Rathi and Kumar, 2021). According to Ruthven (1984), some characteristics of physisorption are low heat of reaction; monolayer or multilayer adsorption; no dissociation of species involved; significant process only at low temperatures; and without electron transfer. Added to these characteristics is the predominance of permanent or induced dipole-dipole interactions between the adsorbate molecules and the adsorbent (Delle Site, 2001). The exothermic characteristic of CBZ adsorption on GAC, the predominance of physisorption, and the reasonable adjustment to the Freundlich isotherm suggest that the mentioned aspects characterize the fungicide adsorption on the studied activated carbon.

Positive values of ΔS indicate that the reaction increases the degree of disorder in the solid/solute interface during adsorption (Nekouei *et al.*, 2015; Haro *et al.*, 2021), with a strong affinity between the adsorbate and the adsorbent (Zanella *et al.*, 2016). The value obtained for ΔS , -91.84 kJ/mol, indicates a reduction in the degree of disorder between the surface of the activated carbon and the CBZ molecules after adsorption.

Conclusions

The results showed that variations in temperature, contact time, and adsorbent mass influenced the adsorption of CBZ into GAC. The tests with 10 mg of GAC dosage presented greater efficiencies for fungicide removal. GAC dosages used in the experiments showed statistically significant results in most cases.

The application of RSM methodology found that, for the longest contact time, the adsorption of Carbendazim in coconut shell GAC was more efficient at temperatures of 25 and 30°C, characterizing an exothermic process that was later confirmed by thermodynamic analysis. The RSM curves indicated that adsorption at 25 °C and 30 °C and a contact time of 4h would achieve higher fungicide removal than at higher temperatures.

The Freundlich isotherm adjusted better to the adsorption of CBZ on GAC. In the larger part of the tests, satisfactory results were obtained by both linear and nonlinear regression models. It was found that the adsorption of the fungicide occurs predominantly in a heterogeneous and multilayered way. The Freundlich 1/n parameter presented information that contrasted with the thermodynamic analysis regarding the promotion of CBZ adsorption on GAC. The results diverge from previous studies that investigated the adsorption of CBZ on activated carbon and other adsorbents. Thus, the analysis of spontaneity should consider not only the 1/n Freundlich parameter but also the variation of the Free Energy of Gibbs, based on the conditions applied in this study. For ΔG , this study agreed with previous investigations regarding the spontaneity of the adsorptive process.

At temperatures ranging from 25° C to 40° C, the adsorption of CBZ in GAC was spontaneous. Physisorption seems to be the dominant process, with dipole-dipole interactions between the GAC surface and the fungicide. The ΔS value indicated a reduction in the degree of disorder at the adsorbent/solution interface. The fungicide adsorption on activated carbon is a reversible process without electron transfer.

The results presented in this article contribute to a better understanding of CBZ adsorption on GAC, providing support for ongoing works that aim to achieve higher CBZ removal by activated carbon in water.

Acknowledgement

The first author would like to thank CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for the scholarship granted for his graduate studies and research.

References

- Auria, R., Frere, G., Morales, M., Acuña, M.E. and Revah, S. (2000) Influence of mixing and water addition on the removal rate of toluene vapors in a biofilter, *Biotechnology and Bioengineering*, **68**(4), 448-455.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2019) *Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos – PARA*. Reports of the samples analyzed in the period 2017-2018, General Management of Toxicology, Brasília, Brazil. Accessed 27 january 2021, available in http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+E2%80%93+PARA+2017-2018_Final.pdf/e1d0c988-1e69-4054-9a31-70355109acc9
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2012) *Carbendazim*. Accessed 27 january 2020, available in <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/c24.pdf/a019eb91-b52d-492d-8140-ae82f54d5698>
- Anfar, Z., Ahsaine, H. A., Zbair, M., Amedlous, A., Fakir, A. A. E., Jada, A. and Alem, N. E. (2020) Recent trends on numerical investigations of Response Surface Methodology for pollutants adsorption onto activated carbon materials: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **50**(10), 1043–1084. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1642835>
- Barbosa, A. M. C., Solano, M. L. M. and Umbuzeiro, G. A. (2015) Pesticides in Drinking Water – The Brazilian Monitoring Program, *Frontiers in Public Health*, **3**(246), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2015.00246>
- Barceló, D. and Hennion, M.C. (1997) *Trace determination of pesticides and their degradation products in water, techniques and instrumentation in analytical chemistry*, 1st ed., Elsevier, v. 19, New York, USA. 556 p.
- Benner, J., Helbling, D. E., Kohler, H. P. E., Wittebol, J., Kaiser, E., Prasse, C., Ternes, T. A., Albers, C. N., Aamand, J., Horemans, B., Springael, D., Walravens, E. and Boon, N. (2013) Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes?, *Water Research*, **47**(16), 5955–5976. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.015>
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S. and Escalera L. A. (2008) Response Surface Methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, **76**(5), 965–977. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>

Brasil, Presidência da República Federativa do Brasil (2021) Portaria GM/MS Nº 888 - Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, Ministério da Saúde, Gabinete do Ministro, Brasília, publicada em 4 de maio de 2021.

Chen, J. P., Pehkonen, S. O. and Lau, C. C. (2004) Phorate and Terbufos adsorption onto four tropical soils, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **240**(1–3), 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.03.008>

Chen, J. P., Wu, S. and Chong, K. H. (2003) Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, *Carbon*, **41**(10), 1979–1986. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00197-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00197-0)

Coelho, E. R. C. and Rozário, A. (2019) Removal of 2,4-d in water samples by adsorption in fixed beds of granular activated carbon on reduced scale, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **24**(3), 453–462. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522019182897>

Coutinho, C., Galli, A. and Mazo, L. H. (2007) Carbendazim e o meio ambiente: Degradação e toxidez, *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, **16**, 63–70. <https://doi.org/10.5380/pes.v16i0.7480>

Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J. and Tchobanoglous, G. (2012) *MWH's Water Treatment: principles and design*, 3rd ed., Hoboken, Revised by John C. Crittenden [and others], New Jersey: John Wiley & Sons, 1920 p.

Crittenden, J. C., Hand, D. W., Arora, H. and Lykins Jr, B. W. (1987) Design Considerations for GAC Treatment of Organic Chemicals, *Journal / American Water Works Association*, **79**(1), 74–82. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1987.tb02786.x>

Delle Site, A. (2001) Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **30**(1), 187–439. <https://doi.org/10.1063/1.1347984>

Elouahli, A., Zbair, M., Anfar, Z., Ahsaine, H. A., Khallok, H., Chourak, R. and Hatim, Z. (2018) Apatitic tricalcium phosphate powder: High sorption capacity of hexavalent chromium removal. *Surfaces and Interfaces*, **13**, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.09.006>

Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S. and Nayak A. (2011) Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire, *Water Research*, **45**(13), 4047–4055. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.016>

Hallé, C., Huck, P. M. and Peldszus, S. (2015) Emerging contaminant removal by biofiltration: Temperature, concentration, and EBCT impacts, *Journal - American Water Works Association*, **107**(7), E364–E379. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2015.107.0086>

Haro, N. K., Dávila, I. V. J., Nunes, K. G. P., Franco, M. A. E., Marcilio, N. R. and Féris, L. A. (2021) Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column, *Applied Water Science*, **11**(2), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01346-5>

Hgeig, A., Novaković, M. and Mihajlović, I. (2019) Sorption of Carbendazim and linuron from aqueous solutions with activated carbon produced from spent coffee grounds: Equilibrium, kinetic and thermodynamic approach, *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, **54**(4), 226–236. <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1550307>

Jin, X., Ren, J., Wang, B., Lu, Q. and Yu, Y. (2013) Impact of coexistence of Carbendazim, atrazine, and imidacloprid on their adsorption, desorption, and mobility in soil, *Environmental Science and Pollution Research*, **20**(9), 6282–6289. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1657-2>

Joss, A., Siegrist, H. and Ternes, T. A. (2008) Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants?, *Water Science and Technology*, **57**(2), 251–255. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.825>

- Kanjilal, T., Panda, J. and Datta S. (2018) Assessing *Brevibacillus* sp . C17 : An indigenous isolated bacterium as bioremediator for agrochemical effluent containing toxic Carbendazim, *Journal of Water Process Engineering*, **23**, 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.03.016>
- Kümmerer, K. (2011) 3.04 - Emerging Contaminants. In Abbt-Braun, G., Ahuja, A., Aksoy, H., Amann, R.I., Amy, G., Anderson, E.I., Angelakis, A.N., Asano, T. (Eds), *Treatise on Water Science*, Elsevier, pp. 69–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00052-X>
- Li, X., Zhou, Q., Wei, S., Ren, W. and Sun, X. (2011) Adsorption and desorption of Carbendazim and cadmium in typical soils in northeastern China as affected by temperature, *Geoderma*, **160**(3–4), 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.10.003>
- Lule, G. M. and Atalay, M. U. (2014) Comparison of fenitrothion and trifluralin adsorption on organo-zeolites and activated carbon. Part II: Thermodynamic parameters and the suitability of the kinetic models of pesticide adsorption, *Particulate Science and Technology*, **32**(4), 426–430. <https://doi.org/10.1080/02726351.2014.892403>
- Machado, R. M., da Silva, S. W., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z. (2022) Degradation of Carbendazim in aqueous solution by different settings of photochemical and electrochemical oxidation processes, *Journal of Environmental Management*, **310**, 114805. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.046>
- Mavaieie Júnior, P. A. (2019) *Remoção de carbono orgânico dissolvido em águas de abastecimento por pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular*, Master's program, Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 108 p.
- Metcalf and Eddy. (2003) *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse*, 4th ed., McGraw-Hill, Boston, USA, 1408 pp.
- Merel, S., Benzing, S., Gleiser, C., Napoli-Davis, G. D. and Zwiener, C. (2018) Occurrence and overlooked sources of the biocide Carbendazim in wastewater and surface water, *Environmental Pollution*, **239**, 512–521. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.040>
- Mansouriieh, N., Sohrabi, M. R., Khosravi, M. (2016) Adsorption kinetics and thermodynamics of organophosphorus profenofos pesticide onto Fe/Ni bimetallic nanoparticles, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **13**, 1393-1404. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-0960-0>
- Narbaitz, R. M., McEwen, J. (2012) Electrochemical regeneration of field spent GAC from two water treatment plants, *Water Research*, **46**(15), 4852–4860. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.046>
- Nekouei, F., Nekouei, S., Tyagi, I. and Gupta, V. K. (2015) Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent, *Journal of Molecular Liquids*, **201**, 124-133. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.09.027>
- Paredes, L., Fernandez-Fontaina, E., Lema, J. M., Omil, F. and Carballa M. (2016) Understanding the fate of organic micropollutants in sand and granular activated carbon biofiltration systems, *Science of the Total Environment*, 551–552, 640–648. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.008>
- Paszko, T. (2006) Sorptive Behavior and Kinetics of Carbendazim in Mineral Soils, *Polish Journal of Environmental Studies*, **15**(3), 449–456.
- Pourreza, N., Rastegarzadeh, S. and Larki, A. (2015) Determination of fungicide Carbendazim in water and soil samples using dispersive liquid-liquid microextraction and microvolume UV – vis spectrophotometry, *Talanta*, **134**, 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.10.056>
- Prete, M. C., Oliveira, F. M. and Tarley C. R. T. (2017) Assessment on the performance of nano-carbon black as an alternative material for extraction of Carbendazim, tebuthiuron, hexazinone, diuron and Ametryn, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**(1), 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.022>
- PUBCHEM (2020) Carbendazim. Accessed 02 april 2020, available in <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/25429#section=NIOSH-Toxicity-Data>

- Rama, E. M. (2013) *Avaliação do risco à saúde decorrente da exposição ocupacional e dietética ao agrotóxico carbendazim no Brasil*, Master's program, Programa de Pós-Graduação em Toxicologia Aplicada à Vigilância Sanitária, Universidade Federal de Londrina, Londrina, 144 pp.
- Rama, E. M., Bortolan, S., Vieira, M. L., Gerardin, D. C. C. and Moreira, E. G. (2014) Reproductive and possible hormonal effects of Carbendazim, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **69**(3), 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2014.05.016>
- Rathi, B. S. and Kumar, P. S. (2021) Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater, *Environmental Pollution*, **280**, 116995. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116995>
- Rifi, S. K., Souabi, S., Fels, L. E., Driouich, A., Nassri, I., Haddaji, C., Hafidi, M. (2022) Optimization of coagulation process for treatment of olive oil mill wastewater using *Moringa oleifera* as a natural coagulant, CCD combined with RSM for treatment optimization, *Process Safety and Environmental Protection*, **162**, 406-418. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.010>
- Rizzi, V., Gubitosa, J., Fini, P., Romita, R., Agostiano, A., Nuzzo, S. and Cosma P. (2020) Commercial bentonite clay as low-cost and recyclable “natural” adsorbent for the Carbendazim removal / recover from water: Overview on the adsorption process and preliminary photodegradation considerations, *Colloids and Surfaces A*. **602**(April), 125060. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125060>
- Rogers, H. R. (1996) Sources, behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges, *Science of the Total Environment*, **185**, 3-26.
- Singh, S., Singh, N., Kumar, V., Datta, S., Wani, A. B., Singh, D., Singh, K. and Singh, J. (2016) Toxicity, monitoring and biodegradation of the fungicide Carbendazim, *Environmental Chemistry Letters*, **14**, 317–329.
- Summers, R.S., Knappe, D.R.U., Snoeyink, V. (2011) Adsorption of organic compounds by activated carbon. In Edzwald, K. J., *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6th ed., McGraw-Hill Professional Publishing, chapter 14, Denver, USA.
- Taktak, F., İlbay, Z. and Şahin, S. (2015) Evaluation of 2,4-D removal via activated carbon from pomegranate husk / polymer composite hydrogel: Optimization of process parameters through face centered composite design', *Korean Journal of Chemical Engineering*, **32**(9), 1879–1888. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0010-5>
- Teixeira, M. B. (2014) *Remoção de Carbono Orgânico dissolvido de água de abastecimento por adsorção em carvão ativado granular*, Master's program, Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 75 pp.
- Wang, T., Zhang, Z., Zhang, H., Zhong, X., Liu, Y., Liao, S., Yue, X. and Zhou, G. (2019) Sorption of Carbendazim on activated carbons derived from rape straw and its mechanism, *The Royal Society of Chemistry Advances*, **9**, 41745 - 41754. <https://doi.org/10.1039/c9ra06495h>
- Wang, T., Yu, C., Chu, Q., Wang, F., Lan, T. and Wang, J. (2020) Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films, *Chemosphere*, **244**, 125491. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125491>
- Yu, Y., Zhuang, Y. Y., Wang, Z. H. and Qiu, M. Q. (2004) Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin. *Chemosphere*, **54**(3), 425–430. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00654-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00654-4)
- Zanella, O., Klein, E., Haro, N. K., Cardoso, M. G., Tessaro, I. C. and Féris, L. A. (2016) Equilibrium studies, kinetics and thermodynamics of anion removal by adsorption, *World Review of Science, Technology and Sustainable Development*, **12**(3), 193–218. <https://doi.org/10.1504/WRSTSD.2016.078412>
- Zhiltssova, T., Martins, N., Silva, M. R. F., Silva, C. F., Lourenço, M. A. O., Tobaldi, D. M., Covita, D., Seabra, M. P. and Ferreira, P. (2020) Experimental and Computational Analysis of NO_x Photocatalytic Abatement Using Carbon-Modified TiO₂ Materials, *Catalysts*, **10**(2), 1–16.
- Zhou, Y., Zhang, L. and Cheng, Z. (2015) Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review, *Journal of Molecular Liquids*, **212**, 739–762. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

ASPECTOS ASSOCIADOS À PROMOÇÃO DA SUSTENTABILIDADE NA INDÚSTRIA TÊXTIL: ESTUDO BIBLIOGRÁFICO E ANÁLISE DE TENDÊNCIAS

* Marcos Pereira de Araujo¹
André Felipe de Melo Sales Santos¹
Rosângela Gomes Tavares¹

ASPECTS ASSOCIATED WITH THE PROMOTION OF SUSTAINABILITY IN THE TEXTILE INDUSTRY: A BIBLIOMETRIC STUDY AND TREND ANALYSIS

Recibido el 6 de julio de 2022. Aceptado el 18 de enero de 2023

Abstract

The environmental impacts associated with the textile industry have made sustainability perspectives evident in studies related to the subject, including aspects such as eco-efficiency, cleaner production and water reuse. With the growth of these studies, it becomes necessary to assess trends in research development, and bibliometrics can be a relevant tool for this analysis. Thus, this study aimed to identify the factors that have contributed to the development of sustainability in the textile industry, including aspects related to eco-efficiency, cleaner production and water reuse. For this, a bibliometric analysis was carried out, as well as a complementary systematic analysis, for the evaluation of the studies. With this, it was analyzed that the number of publications related to the theme has been increasing in recent years, highlighting the relevance of discussions on the association between the aforementioned factors and their application in the textile sector. It was also understood that aspects such as cleaner production and reuse of water are extremely important and must be dealt with in depth in studies on sustainability. Therefore, this evaluation allowed us to understand that cleaner production is essential for sustainable management in the textile chain and that reuse technologies are necessary to enable quality of treated textile wastewater and allow reuse for other purposes in the industry itself. With the results obtained, it is believed that the findings presented here provide more perspectives for an understanding of the development of research in relation to the subject.

Keywords: eco-efficiency, cleaner production, water reuse.

¹ Departamento de Tecnologia Rural, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Brasil.

* Autor correspondente: Departamento de Tecnologia Rural, Universidade Federal Rural de Pernambuco. Rua Dom Manuel de Medeiros, s/n - Dois Irmãos, Recife - PE, 52171-900. Brasil. Email: marcos.pereiraa@ufrpe.br

Resumo

Os impactos ambientais associados à indústria têxtil têm feito com que perspectivas de sustentabilidade estejam em evidência nos estudos relacionados à temática, incluindo aspectos como ecoeficiência, produção mais limpa e reúso de águas. Com o crescimento destes estudos, torna-se necessário avaliar as tendências de desenvolvimento nas pesquisas, e a bibliometria pode ser uma ferramenta relevante para esta análise. Assim, este estudo objetivou identificar os fatores que têm contribuído para o desenvolvimento da sustentabilidade na indústria têxtil, incluindo os aspectos relacionados à ecoeficiência, à produção mais limpa e ao reúso de águas. Para isso, foi realizado uma análise bibliométrica, assim como uma análise sistemática complementar, para a avaliação dos estudos. Com isso, analisou-se que o número de publicações relacionadas à temática tem sido crescente nos últimos anos, evidenciando a relevância das discussões sobre a associação entre os fatores supracitados e sua aplicação no setor têxtil. Compreendeu-se, ainda, que aspectos como produção mais limpa e reúso de águas são extremamente importantes e que devem ser tratados com aprofundamento nos estudos sobre sustentabilidade. Diante disso, esta avaliação permitiu entender que a produção mais limpa é fundamental para a gestão sustentável na cadeia têxtil e que as tecnologias de reúso são necessárias para possibilitar qualidade às águas residuais têxteis tratadas e permitirem a reutilização em outros fins na própria indústria. Com os resultados obtidos, acredita-se que as descobertas aqui apresentadas fornecem mais perspectivas para uma compreensão sobre o desenvolvimento da pesquisa em relação ao assunto.

Palavras-chave: ecoeficiencia, produção mais limpa, reúso de águas.

Introdução

A produção de têxteis, especialmente os tratamentos úmidos realizados e os processos de acabamento, são responsáveis pelo alto consumo de água no setor e demandam a utilização de uma variedade de produtos químicos. Como resultado desses vários processos, quantidades consideráveis de água poluída são liberadas e resíduos são gerados. Nesse contexto, analisa-se que a gestão da produção, o consumo de água e a geração e o tratamento de efluentes estão entre as sérias preocupações da atual indústria têxtil (Vineta *et al.*, 2014; Castro *et al.*, 2019; Tayyab *et al.*, 2020; Methneni *et al.*, 2021; Raj *et al.*, 2021).

Sendo assim, a indústria têxtil têm buscado valorizar a inclusão de aspectos ambientais nos processos produtivos a partir do incremento de técnicas consideradas ambientalmente positivas, buscando atender aos princípios da Gestão Ambiental e da Sustentabilidade. Nesse sentido, a implementação de ferramentas e tecnologias baseadas na Ecoeficiência, na Produção Mais Limpa (P+L) e no Reúso de águas tem se tornado importante para minimizar a poluição ambiental causada, e, consequentemente, incentivar a geração de benefícios econômicos e operacionais (Silva *et al.*, 2021).

Diante desse contexto, torna-se necessário avaliar e/ou compreender de forma abrangente as tendências de desenvolvimento nas pesquisas relacionadas, gerando perspectivas para a definição de estudos futuros voltados à temática. Nesse sentido, acredita-se que a análise

bibliométrica pode ser utilizada como um meio para alavancar essas análises. A análise bibliométrica tem se tornado uma ferramenta relevante para a avaliação de informações científicas e para mensurar as tendências de pesquisa relacionadas à uma respectiva área do conhecimento, campo de estudo e/ou temática. Esse tipo de análise torna-se útil para decifrar e mapear o conhecimento científico cumulativo e a evolução de campos bem estabelecidos, dando sentido a grandes volumes de dados não estruturados. Diante disso, a bibliometria possibilita uma visão macroscópica e abrangente dos estudos que se destacam, considerando, por exemplo, os principais autores, instituições, países, periódicos e citações (Donthu *et al.*, 2021; Kasavan *et al.*, 2021).

Nesse contexto, este estudo objetivou identificar os fatores que têm contribuído para o desenvolvimento da sustentabilidade na indústria têxtil, principalmente em relação às questões ambientais, incluindo os aspectos relacionados à ecoeficiência, à P+L e ao reúso de águas, a partir da análise do panorama, da evolução da produção científica e das tendências de pesquisa.

Metodologia

Este trabalho de pesquisa teve, como base principal, a análise bibliométrica, utilizada por possibilitar uma investigação abrangente em relação às tendências de pesquisa no contexto estudado. Para isso, foi definido um delineamento metodológico sistemático que possibilitasse, principalmente, o atendimento aos aspectos evidenciados (Figura 1).

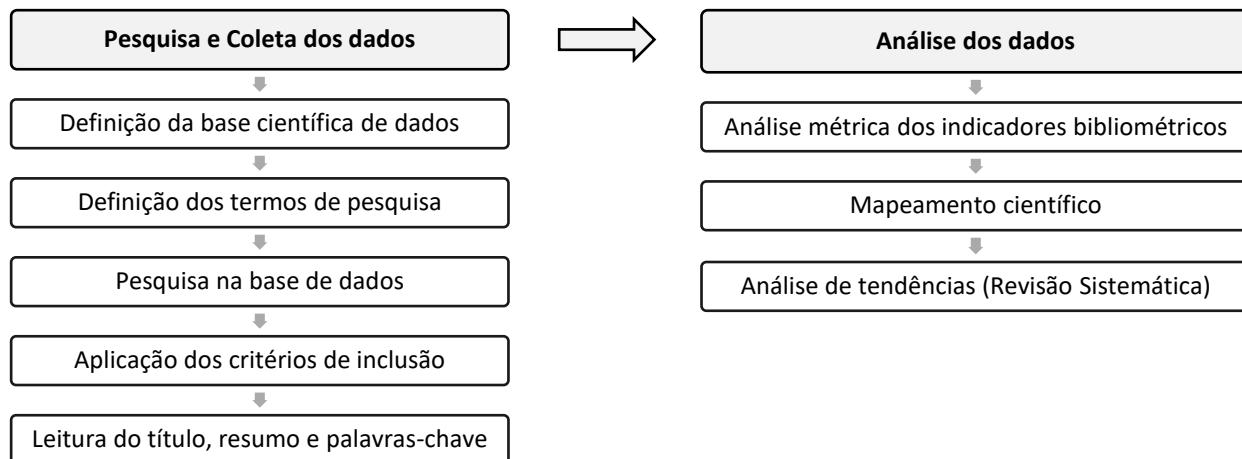


Figura 1. Procedimentos metodológicos de pesquisa, coleta e análise dos dados.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Estratégias de pesquisa e coleta dos dados

Por meio de critérios e estratégias de pesquisa previamente definidos (Figura 2), foram obtidos 133 artigos que formaram a base de dados para a análise realizada neste estudo.



Figura 2. Critérios e estratégias de pesquisa e coleta dos dados e seleção dos estudos.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A base de dados escolhida para a realização do estudo foi o Web of Science (WoS), caracterizado como um banco de dados de grande relevância para a literatura científica e, principalmente para a bibliometria, por apresentar um conjunto de metadados que inclui resumos, palavras-chave, número de citações, autores, países, universidades e fator de impacto de periódicos (Kasavan *et al.*, 2021).

Os termos de pesquisa foram definidos a partir da análise da literatura científica, tendo como base estudos já publicados sobre a temática da sustentabilidade no setor têxtil, além dos objetivos definidos para este escrito. Com isso, os vocábulos foram incluídos no WoS através da ferramenta Topic (título, resumo e palavras-chave) por meio das seguintes palavras-chave e operadores: ((“sustainability” OR “eco-efficiency” OR “cleaner production” OR “water reuse”) AND (“textile industry”)).

O tipo de documento considerado na coleta de dados limitou-se apenas aos artigos de pesquisa, e a busca pelos artigos foi realizada em 16 de janeiro de 2022, sendo aplicada em um único dia devido a atualização do banco de dados na plataforma ser diária. O período de tempo avaliado

considerou artigos publicados entre os anos de 2010 e 2021. Os artigos também foram selecionados de acordo com a linguagem de escrita, considerando os estudos publicados em inglês e português. Após a obtenção dos resultados na base de dados, foi realizada uma leitura preliminar do título, resumo e palavras-chave dos estudos, buscando verificar e selecionar os artigos que, de fato, apresentavam relevância dentro do contexto e do objetivo da pesquisa.

Análise dos dados

De maneira geral, esta etapa do trabalho foi realizada a partir dos seguintes procedimentos: a análise de desempenho, produtividade e métricas de publicação; o mapeamento científico; e a análise de tendências, por meio de uma revisão sistemática.

A avaliação de desempenho, ou seja, a análise métrica dos indicadores relacionados às publicações, observa as contribuições e o desempenho dos diferentes constituintes da pesquisa, como autores, periódicos, países e instituições (Donthu *et al.*, 2021). Nesse sentido, foram examinados os índices relacionados ao crescimento de publicações ao longo do período de estudo, assim como as publicações com maior contribuição científica no grupo de artigos com base no número de citação, além dos autores e países mais produtivos.

O mapeamento científico foi realizado como meio para evidenciar a forma como os constituintes da pesquisa se relacionam a partir da construção e análise de redes bibliométricas. Em uma rede, dois constituintes são conectados quando apresentam alguma relação e infere-se que as publicações citadas em conjunto com frequência são de temáticas semelhantes. Sendo assim, para essa estruturação foram utilizadas as técnicas de análise de cocitação, coautoria e coocorrência de palavras-chave e, a partir disso, foram geradas redes que possibilitaram o entendimento da estrutura bibliométrica e intelectual da temática de estudo. Essas redes foram constituídas por agrupamentos temáticos, também chamados de clusters, gerados de acordo com a frequência e a força de ligação entre os constituintes a partir das temáticas de estudo.

A construção e análise das redes bibliométricas foi, então, realizada através do software VOSviewer versão 1.6.18. Esse software fornece uma interface gráfica de redes que são agrupadas por meio dos clusters e de “nós” e “links”. Cada nó em uma rede representa uma entidade (artigo, autor, país, instituição, palavra-chave, periódico) e o seu tamanho indica a ocorrência, ou seja, o número de vezes que um determinado tópico ocorre no grupo dos estudos. Os links, por sua vez, explicam a relação e a ligação entre os tópicos que se manifestam no agrupamento temático. Cada cluster temático é representado por uma cor, e os nós e links nesse cluster podem ser usados para explicar a cobertura dos tópicos (nós) e do tema (cluster) e os relacionamentos (links) entre os tópicos (nós) em relação a esse tema (Donthu *et al.*, 2021).

Para o levantamento das tendências e dos principais aspectos, assim como das evidências relacionadas à inserção da sustentabilidade na indústria têxtil por meio dos objetivos da ecoeficiência, Produção Mais Limpa e reúso de águas, foi utilizada uma revisão sistemática como método complementar. Esse tipo de investigação disponibiliza um resumo das principais informações pertinentes à uma questão específica, através da extração e análise dos dados, apreciação crítica e síntese da informação selecionada no grupo de estudos (Sampaio e Mancine, 2007). Nesse contexto, os artigos foram categorizados de acordo com as dimensões e técnicas da P+L e as tecnologias e processos de tratamento de efluentes associados ao reúso de águas.

Resultados e discussão

Quantificação da produção total e evolução das publicações

Buscando verificar, ao longo do tempo, o crescimento das 133 publicações relacionadas à temática do estudo e identificadas no levantamento realizado, analisou-se o número de artigos de acordo com o ano de publicação, assim como o montante do número de publicações no período entre os anos de 2010 e 2021 (Figura 3).

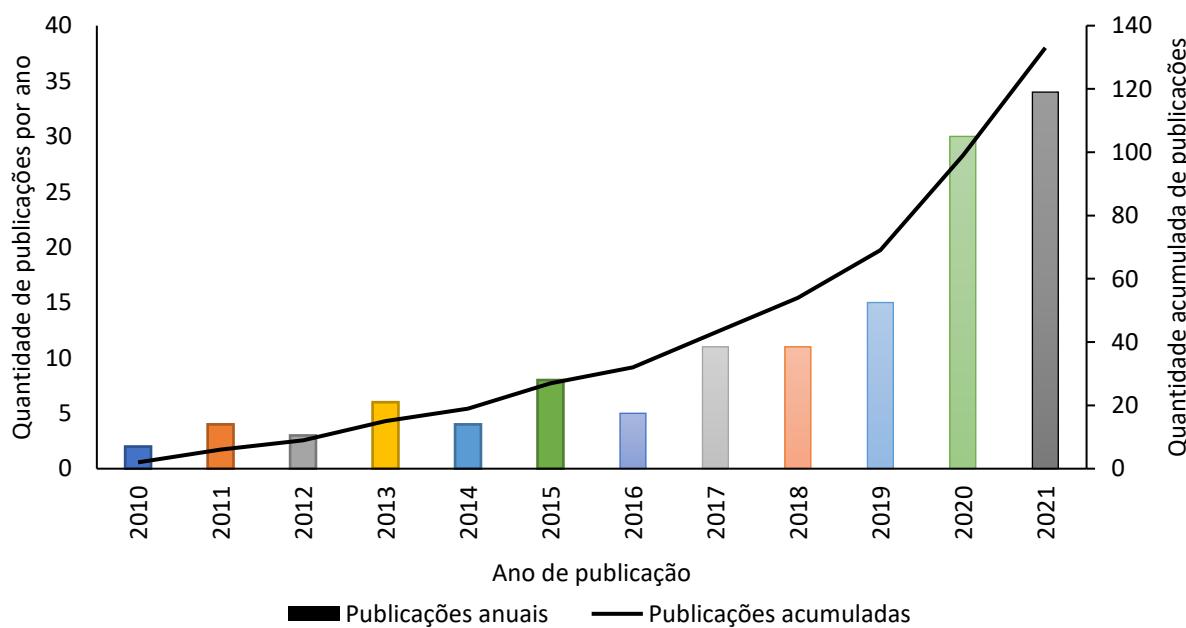


Figura 3. Crescimento da produção científica entre 2010 e 2021.

Fonte: Dados da pesquisa. Elaboração própria dos autores.

Observou-se que nos primeiros anos do período estudado, as pesquisas publicadas na temática analisada tiveram um aumento lento ao longo do tempo. No entanto, constatou-se que nos três últimos anos do período (2019, 2020, 2021) houve um aumento progressivo no número de publicações, resultando em cerca de 59.4% das pesquisas obtidas em todo o levantamento. Verificou-se que os estudos publicados nestes três últimos anos abordaram temáticas relacionadas, principalmente, à implementação e à gestão da sustentabilidade na indústria têxtil, incluindo aspectos como produção mais limpa, economia circular, avaliação do ciclo de vida e reúso de águas.

Analisou-se que no início do período (2010 a 2013), os estudos que abordavam a temática da sustentabilidade na indústria têxtil enfatizam tópicos de pesquisa relacionados à tratamento de efluentes têxteis, com destaque para a investigação dos processos de nanofiltração e ultrafiltração, objetivando o reúso de águas. Identificou-se que os trabalhos publicados entre 2014 e 2017 incluíram novos aspectos na área, incluindo, com maior frequência, alguns termos como gestão sustentável, ecoeficiência, produção mais limpa e tecnologias para a remoção de cor no tratamento de efluentes.

Análise métrica das publicações mais citadas

O número de citações é utilizado como um indicador para avaliar o impacto das publicações e a qualidade destas, com destaque para os estudos que frequentemente são citados na área de pesquisa (Kasavan *et al.*, 2021). Sendo assim, identificou-se, no levantamento realizado, as publicações que apresentavam maiores contribuições científicas a partir do número de citações registradas na base de dados, de acordo com os critérios utilizados neste estudo (Tabela 1).

Entre os 10 artigos mais citados, 6 foram publicados entre 2010 e 2014, e os demais, nos anos de 2017 e 2019, especificamente. Constatou-se, ainda, que, das 10 publicações, 7 produções foram publicadas no periódico Journal of Cleaner Production. Verificou-se, também, que os estudos elencados dentre os mais citados apresentaram pesquisas relacionadas a diversas temáticas voltadas à sustentabilidade na indústria têxtil e evidenciaram aspectos sobre P+L, reúso de águas, desenvolvimento sustentável, economia circular, tratamento de efluentes têxteis, ecoinovação, simbiose industrial e gestão ambiental.

Os artigos elencados entre os mais citados apresentaram uma discussão em relação às oportunidades para a sustentabilidade, não apenas na produção têxtil, mas também no consumo e vestuário. Dentre outros aspectos, evidenciou-se o tratamento de águas residuais têxteis por meio de tecnologias associadas aos processos de membrana, buscando obter efluentes tratados que apresentassem qualidade para a reutilização na indústria.

Sob o ponto de vista da P+L, os artigos destacados dentre os mais citados, apresentaram ferramentas para a avaliação de desempenho de conservação de água e controle de poluição em nível de processo de tecnologia de P+L na indústria têxtil, assim como investigaram alternativas

de tratamento de efluentes têxteis econômicas e aplicáveis, buscando integrar as concepções e princípios da gestão das águas às opções de implementação ligadas aos conceitos de P+. Vantagens econômicas e ambientais associadas à P+L na indústria têxtil também foram avaliadas sob a perspectiva de contribuição para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.

Tabela 1. Lista das publicações mais citadas.

Nº	Título	Ano	Primeiro Autor	Periódico	Total de citações	Número Médio de Citações por Ano
1	Emerging design strategies in sustainable production and consumption of textiles and clothing	2011	Niinimaki, K.	Journal of Cleaner Production	198	16.5
2	Institutional incentives in circular economy transition: The case of material use in the Dutch textile industry	2017	Fischer, A.	Journal of Cleaner Production	104	17.33
3	Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes	2012	Aouni, A.	Desalination	99	9
4	Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater	2012	Kurt, E.	Desalination	87	7.91
5	Sustainable textile production: a case study from a woven fabric manufacturing mill in Turkey	2014	Alkaya, E.	Journal of Cleaner Production	83	9.22
6	A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry	2017	Chen, L.	Journal of Cleaner Production	65	10.83
7	Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes	2010	Baban, A.	Clean-Soil Air Water	65	5
8	Cleaner Production in the textile industry and its relationship to sustainable development goals	2019	Oliveira Neto, G. C.	Journal of Cleaner Production	58	14.5
9	Identifying eco-innovation in industrial symbiosis under linguistic preferences: A novel hierarchical approach	2017	Tseng, M.	Journal of Cleaner Production	56	9.33
10	Toward an systemic navigation framework to integrate sustainable development into the company	2013	Zhang, F.	Journal of Cleaner Production	55	5.5

Além disso, analisou-se que os estudos aprofundaram a investigação em relação à aplicabilidade de diferentes medidas de produção sustentável, buscando demonstrar os benefícios ambientais e econômicos através de aplicações voltadas para o consumo de água, geração de efluentes,

consumo de energia, emissões de gases de efeito estufa e consumo de sal. Vale destacar que aspectos sobre os atributos de ecoinovação também foram estudados, visando melhorias para o desempenho da simbiose industrial.

Produção de publicações de acordo com os autores

Os resultados do levantamento realizado mostraram que, entre os anos de 2010 e 2021, 200 autores tiveram participação na publicação de pesquisas na temática. Com isso, o estudo bibliométrico desenvolvido refletiu o fato de que a produção científica apresenta a participação de diversos pesquisadores. Nesse contexto, foi realizada uma análise em relação aos autores que possuíam três ou mais publicações no período analisado, evidenciando o total de publicações, o número de citações registradas para os autores, assim como a instituição de afiliação e o país (Tabela 2).

Tabela 2. Lista dos autores com mais publicações.

Autor	Artigos publicados	Citações	País	Afiliação
Oliveira Neto, G.C.	7	122	Brasil	Universidade Nove de Julho
Silva, P.C.	5	21	Brasil	Universidade Federal de Pernambuco
Tucci, H.N.P.	5	21	Brasil	Universidade Nove de Julho
Correia, J.M.F.	4	66	Portugal	Universidade do Porto
Yang, Y.Q.	4	98	USA	Universidade de Nebraska
Cinperi, N.C.	3	31	Turquia	Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento de Yünsa
Souza, A.A.U.	3	26	Brasil	Universidade Federal de Santa Catarina
Dizge, N.	3	129	Turquia	Universidade de Mersin
Ozturk, E.	3	31	Turquia	Universidade de Ciências Aplicadas de Isparta
Wang, L.L.	3	75	China	Universidade de Xi'an Jiaotong

Na análise de autoria, constatou-se que 10 autores publicaram três ou mais pesquisas sobre os aspectos de sustentabilidade na indústria têxtil entre os anos de 2010 e 2021, de acordo com os critérios adotados neste estudo. Verificou-se que não houve uma alta concentração de publicações por autor, principalmente quando se verifica que o autor mais produtivo publicou 7 trabalhos no período, o que corresponde a cerca de 5.26% de todos os estudos obtidos nesta análise. Evidencia-se, também, o fato de que somente 10 autores de todo o grupo publicaram estudos associados à temática e obtidos neste levantamento, correspondendo a 5% de todo o conjunto de autores registrados pelo Web of Science, em relação à esta pesquisa.

Além de ser um dos pesquisadores mais citados nos estudos relacionados à temática, Oliveira Neto foi o autor com o maior número de publicações (7 registros) no período analisado. Constatou-se que, das 7 publicações desenvolvidas pelo autor, 5 foram realizadas em parceria com Silva e Tucci, elencados, também, como autores que mais publicaram acerca do tema abordado. Analisou-se que

os autores supracitados desenvolveram, durante o período estudado, pesquisas acerca da implementação e da gestão da P+L na indústria têxtil. Alguns aspectos foram avaliados com maior profundidade por Oliveira Neto, Silva e Tucci, como os seguintes: o impacto da reutilização de água e materiais como prática de P+L; a influência das partes interessadas na adoção da P+L; o desempenho econômico, ambiental e operacional relacionados à adoção da P+L; e a relação entre as práticas de P+L e o porte da empresa na indústria têxtil brasileira (Oliveira Neto *et al.*, 2020; Oliveira Neto *et al.*, 2021a; Oliveira Neto *et al.*, 2021b; Oliveira NETO *et al.*, 2021c; Silva *et al.*, 2021).

Autores como Correia e Yang tiveram, cada um, 4 publicações registradas na base de dados utilizada nesta análise bibliométrica. É importante ressaltar que os estudos desenvolvidos por Correia, especificamente, foram publicados em parceria com Oliveira Neto, Silva e Tucci, abordando as temáticas evidenciadas anteriormente. Verificou-se que, por sua vez, Yang desenvolveu estudos voltados para os aspectos relacionados à tecelagem e ao tingimento de fibras têxteis por meio de processos e tecnologias consideradas ambientalmente corretas. Analisou-se que o autor supracitado discutiu e evidenciou, em suas pesquisas, princípios pertinentes à redução de resíduos e à reutilização e reciclagem de recursos como meios para o desenvolvimento da sustentabilidade na indústria têxtil, e termos como “corante disperso”, “tingimento com solvente”, “avaliação do ciclo de vida”, “ácido polilático” e “dimensionamento de urdidura” foram abordados com frequência nas publicações (Reddy *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2016).

Dos 10 autores que mais publicaram no período analisado, cinco tiveram 3 publicações, cada um, registradas na base de dados. Cinperi e Ozturk estudaram, em coautoria, técnicas que contribuem para a eficiência hídrica e redução de efluentes têxteis, assim como abordaram pesquisas relacionadas às práticas de minimização e substituição de produtos químicos em fábricas têxteis e à eficiência energética em processos de produção têxtil (Ozturk e Cinperi, 2018; Ozturk *et al.*, 2020a; Ozturk *et al.*, 2020b). Em relação aos estudos publicados por Souza e Dizge, identificou-se que os aspectos mais relevantes evidenciados por ambos estiveram ligados às tecnologias e aos processos de tratamento de efluentes têxteis associados ao reuso de águas. Souza, especificamente, publicou pesquisas sobre a integração dos processos baseados em reação de Fenton e de troca catiônica, além do processo de nanofiltração, enquanto Dizge estudou os efeitos dos processos de oxidação avançada e das tecnologias de membranas (Kurt *et al.*, 2012; Hildebrand *et al.*, 2014; Nadeem *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2020a). Por fim, Wang retratou, em seus estudos, as perspectivas sobre as tecnologias de conservação da água e o controle da poluição na indústria têxtil ao nível da P+L, assim como avaliou a pegada hídrica na indústria de vestuário, além de identificar e discutir as dificuldades e desafios na gestão de resíduos da cadeia de suprimentos têxteis (Chen *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2020b; Li *et al.*, 2021).

Mediante as informações obtidas na base de dados utilizada nesta pesquisa, constatou-se que 2 dos 10 autores mais produtivos estavam vinculados à Universidade Nove de Julho. Isso justifica o

fato da entidade supracitada estar listada como a segunda instituição que apresenta o maior número de produções sobre o tema, com 7 publicações. É importante ressaltar que, apesar de não ter apresentado nenhum autor com um número total de publicações que possibilitasse a menção dentre os mais produtivos, a Universidade de Donghua, da China, se destacou como a instituição com o maior número de publicações totais na temática deste levantamento (9 artigos), de acordo com o WoS. Além das duas instituições anteriormente citadas, destacou-se, no número de produções, a Universidade Federal de Santa Catarina, com 5 publicações.

A análise de coautoria fornece informações em relação às interações ou às relações sociais entre autores, suas afiliações e seus países e os impactos equivalentes no desenvolvimento do campo de pesquisa (Clemente e Galvão, 2019). Diante do levantamento realizado nesta pesquisa, obteve-se o mapa de rede do conjunto de autores que trabalharam em coautoria no período de estudo, restringindo-se a análise de coautoria a artigos de pesquisa onde os autores possuíam um número mínimo de 2 publicações.

Apesar da rede gerada retornar 40 itens associados a autores, pode-se inferir que a densidade desta é baixa, uma vez que a rede não se apresentou tão conectada, onde os itens não estavam interligados uns aos outros. Isso demonstra que, apesar da produção entre os autores ser significativa, a colaboração entre os estudiosos poderia evoluir nas áreas de pesquisa que envolvem as temáticas abordadas, influenciando no desenvolvimento de novos estudos. Nesse sentido, buscou-se analisar, de maneira específica, como o maior conjunto de itens conectados na rede de coautoria estaria apresentado (Figura 4).

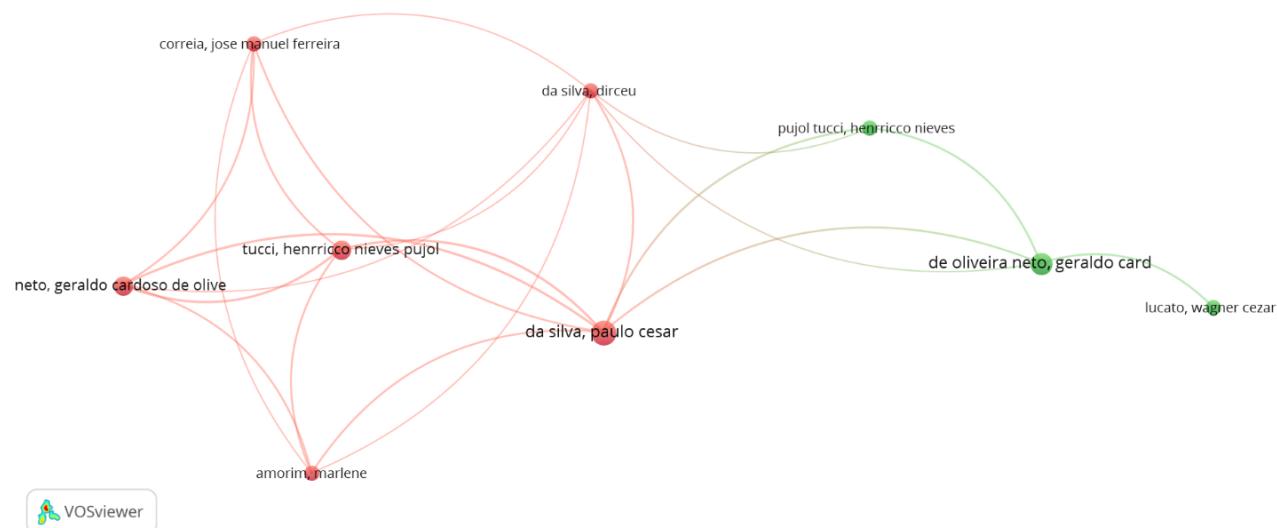


Figura 4. Rede de coautoria entre autores – maior conjunto de itens conectados.

Fonte: Elaborado por meio do VOSviewer, a partir de Web of Science (2022).

Conforme analisado, constatou-se que o maior conjunto de itens conectados incluiu apenas 9 autores. Verificou-se que o mapa constituiu-se, principalmente, de dois clusters, destacando-se o fato de que a rede concentrou-se em alguns autores específicos, como Tucci, Oliveira Neto e Silva. Nesse sentido, infere-se que o fato dos supracitados estarem em evidência, reitera a avaliação de que estes autores se apresentam entre os mais prolíferos neste estudo e que, de fato, desenvolveram estudos em parceria.

Produção de publicações de acordo com os países

Por meio do levantamento dos autores mais produtivos e demais aspectos evidenciados anteriormente, constatou-se que o Brasil se destacou como o país mais impactante e produtivo nas pesquisas relacionadas ao objeto de estudo. Diante disso, buscou-se identificar a distribuição das publicações obtidas nesta análise bibliométrica nas regiões do mundo, observando a classificação dos artigos produzidos em relação aos países (Figura 5).

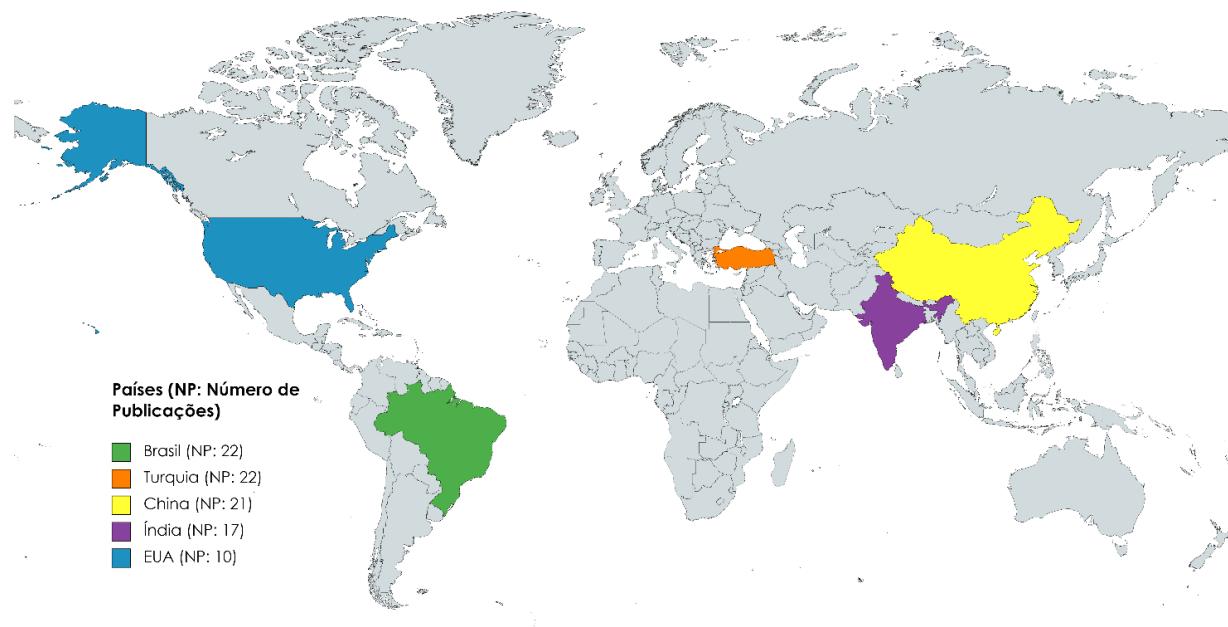


Figura 5. Distribuição das produções em relação aos países que mais publicaram.

Fonte: Elaborado por meio de <https://mapchart.net/world.html>, a partir de Web of Science (2022).

No levantamento bibliométrico realizado, identificou-se que 44 países tiveram participação nas 133 produções publicadas em relação à temática deste estudo, entre os anos de 2010 e 2021. Dentre estes, especialmente Brasil, Turquia, China, Índia e EUA foram os países mais produtivos nos últimos anos, cada um com dez ou mais publicações registradas.

Vale ressaltar que a representatividade do Brasil, no que diz respeito ao desenvolvimento de diversos estudos e à relevância como uma localidade que tem importantes publicações associadas à temática da indústria têxtil, pode ser explicada pelo fato de que o país se destaca como a região que apresenta a maior e mais completa cadeia do setor têxtil no Ocidente. Fatores como ser responsável por processos que englobam desde a produção de fibras até o comércio de confecções, desfiles de moda e varejo, tornam eminentes a atuação e a importância do Brasil no setor (ABIT, 2020). Por sua vez, China e Índia ocupam o topo da lista dos países que se destacam na importação de têxteis em todo o mundo, onde são evidenciados, também, Turquia e EUA (ABIT, 2022).

Nas 22 publicações registradas para o Brasil, verificou-se que temáticas associadas à implementação e gestão da P+L na indústria têxtil estão entre as mais abordadas nos trabalhos, incluindo-se, nestes aspectos, a importância da responsabilidade social. Além destes pontos, estudos voltados para a importância da P+L como ferramenta para o reúso de águas na indústria têxtil e abordagens sobre as características das águas residuais têxteis e das tecnologias de tratamento que possibilitam, principalmente, a remoção de cor característica dos efluentes gerados nesta indústria, também são destacados (Hildebrand *et al.*, 2014; Criado *et al.*, 2020; Oliveira Neto *et al.*, 2020; Lombardi Netto *et al.*, 2021; Oliveira Neto *et al.*, 2021b).

Assim como o Brasil, a Turquia e a China também se destacaram nos estudos da temática supracitada. Com um quantitativo de 22 produções publicadas e associadas ao país, constatou-se que na Turquia foram desenvolvidas pesquisas em temas referentes, principalmente, à P+L e à gestão sustentável na indústria têxtil, assim como à economia circular, à eficiência hídrica e energética, à tomada de decisão e ao tratamento e reúso de águas residuais têxteis (Acar *et al.*, 2015; Ozturk e Cinperi, 2018; Kazancoglu *et al.*, 2020; Ozer e Guven, 2021; Ozturk *et al.*, 2020a). Já na China, onde foram evidenciados 21 artigos registrados na base de dados, identificou-se que a maior parte dos estudos abordavam tópicos relacionados ao desenvolvimento da sustentabilidade na indústria têxtil, tratamento e reutilização de efluentes, controle da poluição e conservação da água, assim como aos processos sustentáveis de produção de têxteis, P+L e gestão de resíduos (Chen *et al.*, 2017; Xu; *et al.*, 2018; Li; *et al.*, 2021).

Índia e Estados Unidos registraram, respectivamente, 17 e 10 artigos sobre a temática da sustentabilidade na indústria têxtil e os aspectos de P+L, ecoeficiência e reúso de águas. Os estudos desenvolvidos e registrados para os países supracitados tiveram uma abordagem semelhante aos analisados nos outros países, evidenciando-se temas referentes ao desenvolvimento sustentável e desempenho ambiental no segmento têxtil, à sustentabilidade no tratamento de efluentes têxteis, à reutilização de águas e à sustentabilidade na cadeia de suprimentos (Pattnaik e Dangayach, 2019; Roy *et al.*, 2020; Shahi *et al.*, 2020; Majumdar e Sinha, 2021).

Para a realização da análise de coautoria entre países, restringiu-se a coleta de dados ao requisito de que, para cada país, seria necessário o registro de, no mínimo, 2 artigos. Nesse sentido, constatou-se que 26 países cumpriram o requisito supracitado, porém, 19 destes estavam vinculados no mapa de rede (Figura 6).

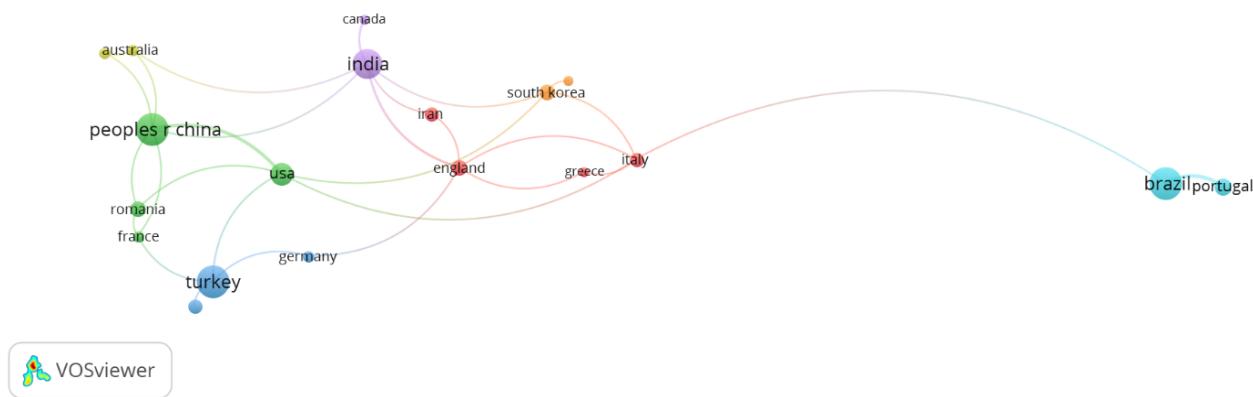


Figura 6. Rede de coautoria entre países.

Fonte: Elaborado por meio do VOSviewer, a partir de Web of Science (2022).

Por meio da análise de coautoria, constatou-se uma comunicação e colaboração entre autores de vários países em pesquisas relacionadas às temáticas abordadas neste estudo. Analisou-se que China foi o país que apresentou a maior força de ligação e o maior número de links, demonstrando que o país teve, dentre as demais nações, a maior cooperação e colaboração em pesquisas associadas à temática de estudo com os outros países. USA e Índia apresentaram força e números de ligações próximos ao da China. Embora o Brasil tenha apresentado uma força de ligação próxima a dos países anteriormente citados, verificou-se que o país tem uma baixa ligação (número de links), estando conectado apenas à Itália e Portugal. Analisou-se, ainda, que outros países, como Coréia do Sul, Itália e Inglaterra apresentaram relevância para a formação de uma rede de colaboração entre pesquisadores de vários países.

Análise dos padrões de pesquisa a partir da cocorrência de palavras-chave

A análise de palavras-chave fornece uma visão ampla sobre os principais padrões, tendências, direcionamentos e fronteiras dos estudos na temática, além de permitir o monitoramento do desenvolvimento da ciência. Nesse tipo de análise, pressupõe-se que palavras que frequentemente aparecem juntas têm uma relação temática entre si (Kasavan *et al.*, 2021; Zeng *et al.*, 2021).

A avaliação realizada por meio da análise de coocorrência de palavras-chave foi desenvolvida a partir de todas as palavras-chave incluídas nos artigos. Além disso, utilizou-se o critério de que a palavra-chave deveria elencar em um número mínimo de 6 vezes para que pudesse ser incluída na rede. Sendo assim, o mapeamento do conjunto de termos interligados gerou uma rede de 34 palavras, divididas em 4 clusters (Figura 7).

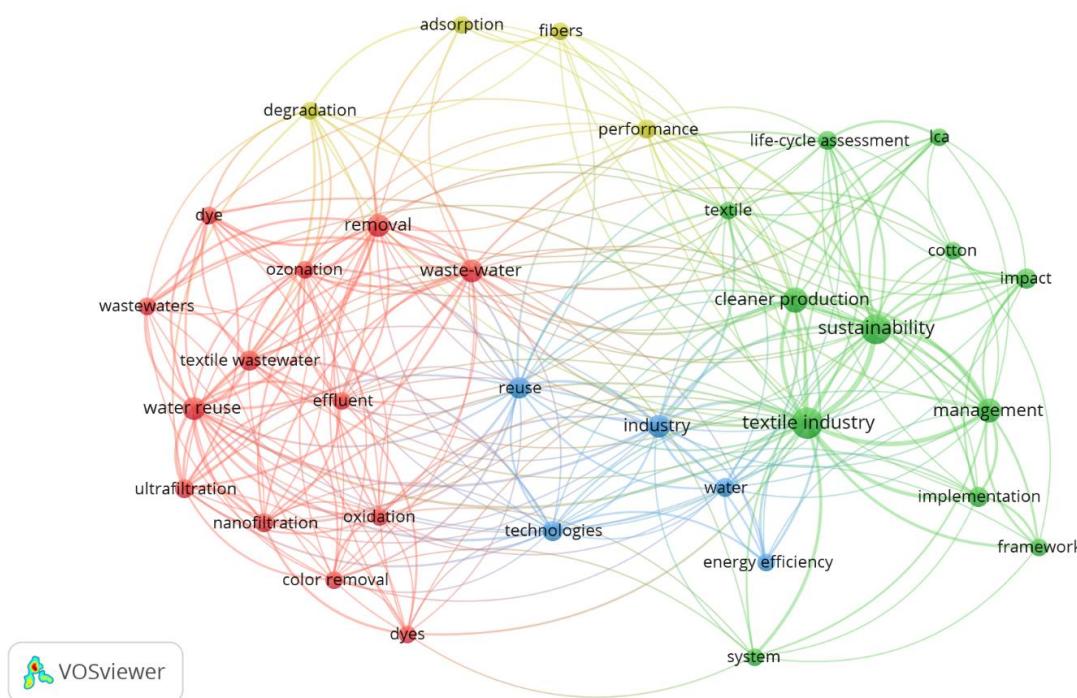


Figura 7. Rede de coocorrência de palavras-chave.

Fonte: Elaborado por meio do VOSviewer, a partir de Web of Science (2022).

Dentre os itens mais recorrentes obtidos através do mapeamento, verificou-se que, de maneira geral, termos como “textile industry” (indústria têxtil), “sustainability” (sustentabilidade), “water reuse” (reúso de água), “cleaner production” (produção mais limpa), “removal” (remoção), “waste-water” (água residual), “management” (gerenciamento), “industry” (indústria) e “reuse” (reúso) apresentaram as maiores forças de ligação, as maiores frequências e o maior número de ligações. O fato das primeiras quatro palavras-chave supracitadas elencarem entre as mais recorrentes, pode ser justificado a partir dos mecanismos de busca que foram utilizados no levantamento. É importante destacar que, mesmo sendo utilizado como um termo de busca, a palavra “eco-efficiency” (ecoeficiência) não teve uma frequência mínima que possibilitasse a sua presença no mapeamento de rede apresentado anteriormente.

Verificou-se que o cluster 1, cor vermelha, composto por 13 itens, agrupou palavras-chave associadas, de maneira geral, a processos de tratamento de efluentes têxteis e reúso de águas. Os termos “removal”, “water reuse” e “waste-water” foram citados com maior frequência e tiveram, também, as maiores forças de ligação. A conectividade entre os itens agrupados no cluster supracitado indica que estudos de reúso de águas na indústria têxtil estão associados a tecnologias de tratamento de águas residuais têxteis e à remoção de corantes. Dentre os processos de tratamento, as técnicas baseadas no uso de membranas (nanofiltração e ultrafiltração), assim como técnicas de oxidação (ozonização) apresentaram similaridade com as palavras-chave elencadas neste cluster.

No cluster 2, cor verde, foram agrupados 12 itens que indicaram um aprofundamento nos estudos relacionados à implantação, à gestão, à estrutura e aos impactos da sustentabilidade na indústria têxtil, incluindo os aspectos de P+L e avaliação do ciclo de vida. Os termos “textile industry”, “sustainability”, “cleaner production” e “management” foram mais frequentes e apresentaram as maiores forças de ligação. O termo “cotton” (algodão) também está incluído no agrupamento indicando pesquisas voltadas para a avaliação do impacto dos processos sustentáveis na matéria-prima da indústria têxtil e na forma como esta é utilizada.

O cluster 3, cor azul, que agrupa 5 itens, evidencia aspectos que estão atrelados aos estudos desenvolvidos, principalmente, por Ozturk *et al.* (2020a; 2020b). Destacam-se, neste agrupamento, palavras-chave relacionadas a pesquisas que, de maneira geral, abordaram o uso de tecnologias associadas a melhorias na eficiência energética e hídrica na indústria têxtil por meio de processos de fomento ao reúso de águas e à redução de efluentes.

Em relação ao cluster 4, cor amarelo, composto por 4 itens, analisou-se um destaque em relação à palavra-chave associada à avaliação de desempenho. Identificou-se que o termo é recorrente nos estudos obtidos e está associado à investigação do desempenho das medidas que visam a sustentabilidade na indústria. No mesmo agrupamento, verifica-se a presença dos termos associados à processos e técnicas que visam a remoção de corantes, nesse caso, adsorção e degradação. Além disso, constata-se a presença do termo “fibers” (fibras), visto como uma palavra-chave em evidência nos estudos sobre o desenvolvimento destes materiais de forma natural e sobre os efeitos da adsorção dos corantes nestas fibras.

Análise sistemática das tendências em relação à temática

Foi realizada uma análise que englobou a avaliação da Produção Mais Limpa na indústria têxtil a partir da categorização dos estudos em relação às seguintes dimensões, técnicas e ações básicas características da P+L: gestão e uso eficiente de águas; materias-primas e insumos; práticas operacionais; processos e tecnologias; e produtos.

Por meio da categorização supracitada, realizou-se a distribuição das pesquisas a partir dos objetivos e dos principais resultados obtidos (Figura 8). Esta distribuição possibilitou identificar a forma como as principais dimensões, técnicas e ações associadas à P+L foram evidenciadas e apresentadas nos estudos.

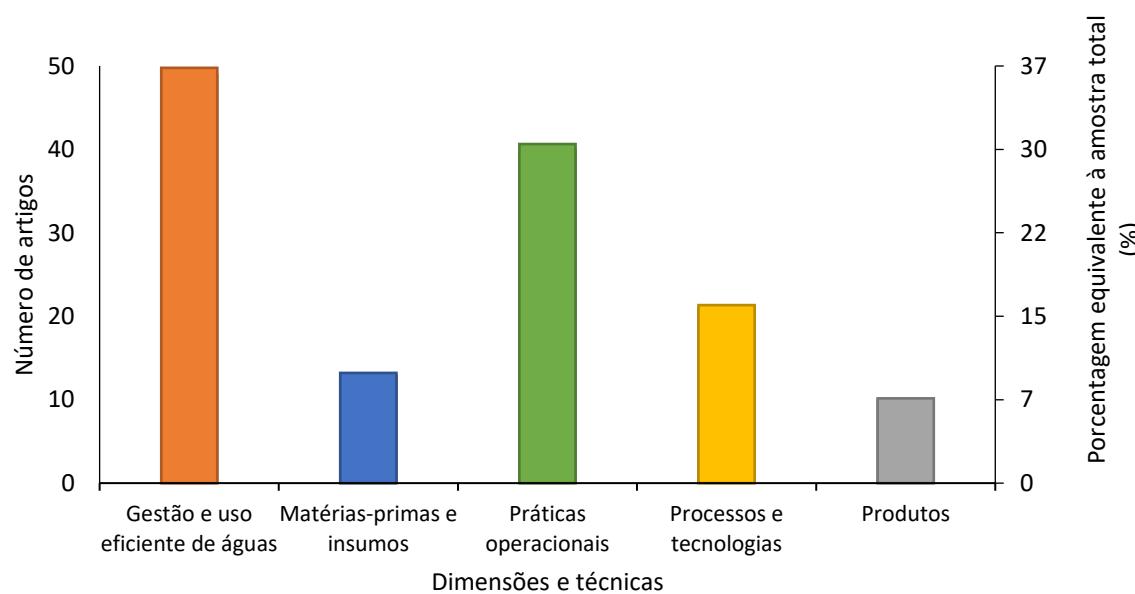


Figura 8. Dimensões e técnicas da P+L abordadas nos estudos.

Constatou-se que a maior parte dos artigos obtidos neste levantamento (aproximadamente 37%) abordaram aspectos associados à gestão e ao uso eficiente de águas na indústria têxtil. Dentre os estudos englobados neste universo, o de Panda *et al.* (2021) evidencia a importância da adoção de iniciativas de tecnologia, ideias e recursos que incentivem a reciclagem e o reúso da água na indústria têxtil. Os autores supracitados enfatizam que fatores como layout adequado de máquinas, programas de melhoria de qualidade e atualizações tecnológicas de equipamentos de processamento podem ser eficazes.

As ações relacionadas às práticas operacionais na indústria têxtil, enquanto técnicas associadas à P+L, foram evidenciadas em cerca de 30% dos estudos. Relacionado a esse contexto, a pesquisa realizada por Silva *et al.* (2021) forneceu dados que permitiram observar que a implantação da P+L pode ser fundamental e influenciar na redução do consumo de produtos químicos e da geração de efluentes, por meio da gestão da água na estação de tratamento, e na reutilização e reciclagem de resíduos e otimização no uso de matérias-primas.

Identificou-se que mais de 15% dos artigos tiveram como objetivo principal a proposta de ações voltadas pra inserção de tecnologias e mudanças de processos ou equipamentos, como forma de abordagem associada à P+L e, consequentemente, com foco no desenvolvimento da sustentabilidade na indústria. Dentre essas ações, pode-se destacar os parâmetros apresentados por Oliveira Neto *et al.* (2019) ao defenderem a substituição de equipamentos antigos por outros novos como uma prática eficiente.

Em relação aos aspectos de matérias-primas e insumos, verificou-se que, aproximadamente, 10% dos estudos analisados evidenciaram perspectivas voltadas ao consumo de materiais, incluindo a substituição e a introdução de novas matérias-primas, bem como o impacto dessas ações na geração de resíduos e no desempenho da indústria. Estudos como o de Pisitsak *et al.* (2018) enfatizam a viabilidade do uso de materiais naturais na indústria, evidenciando o potencial destes insumos para minimizar desperdícios e criar processos mais seguros. Para os supracitados, a substituição de substâncias sintéticas nocivas deve fazer parte das estratégias de desenvolvimento sustentável dos fabricantes de têxteis que valorizam produtos com aspectos ambientais.

Constatou-se que cerca de 7% das pesquisas abordaram perspectivas para o desenvolvimento e adequação de produtos, principalmente focadas na composição destes, além dos serviços relacionados, com o objetivo de valorizar a produção sustentável. Autores como Niinimäki e Hassi (2011) evidenciam um conjunto de estratégias de design e fabricação para a indústria têxtil e de vestuário buscando reduzir o impacto ambiental da produção e do consumo. Segundo os supracitados, a curta vida útil dos têxteis, e principalmente do vestuário, é um dos principais problemas do atual sistema industrial baseado na obsolescência programada.

Nesta análise, buscou-se, também, identificar estudos desenvolvidos que abordassem e tivessem o objetivo de avaliar tecnologias e processos de tratamentos de efluentes têxteis com foco no reúso de águas na indústria. Sendo assim, foram identificados e selecionados 19 artigos e, com isso, analisados os principais aspectos em relação às técnicas, eficiências e principais resultados (Tabela 3).

Analisou-se que, dentre os estudos verificados, a maior parte (63.2%) evidencia o uso de processos de tratamento por meio uso de tecnologias de membranas, seja de forma unitária ou combinada. Em relação ao aspecto supracitado, pode-se destacar as perspectivas enfatizadas por Curic *et al.* (2021) ao defenderem que a tecnologia de membrana é, de fato, uma das melhores tecnologias disponíveis. Em seu estudo, os autores observaram um alto potencial de reaproveitamento de efluentes têxteis tratados devido à qualidade do tecido de malha de algodão tingido com o permeado de ultrafiltração, que apresentou-se semelhante à da lavagem com a água utilizada convencionalmente no processo. Semelhantemente, Nadeem *et al.* (2019) avaliaram que o tratamento de águas residuais têxteis por meio de arranjos sequenciais de ultrafiltração e nanofiltração podem representar um forte incentivo para a reutilização destes efluentes no processamento úmido na indústria têxtil.

Tabela 3. Tecnologias e processos de tratamento de efluentes têxteis identificados.

Tecnologia/Processo de Tratamento	Referência
Ultrafiltração	Majewska-Nowak e Kawiecka-Skowron (2011)
Ultrafiltração e nanofiltração	Aouni <i>et al.</i> (2012)
Nanofiltração + osmose reversa	Kurt <i>et al.</i> (2012)
Nanofiltração direta	Aouni <i>et al.</i> (2014)
Foto-Fenton	Starling <i>et al.</i> (2017)
Tratamento biológico + oxidação avançada	Nadeem <i>et al.</i> (2017)
Ozonização + filtração de areia, ultrafiltração + osmose reversa	Yin <i>et al.</i> (2019)
Ultrafiltração + Nanofiltração	Nadeem <i>et al.</i> (2019)
Osmose Reversa	Sahinkaya <i>et al.</i> (2019)
Destilação por membrana a vácuo e termovaporação	Ramlow <i>et al.</i> (2019)
Destilação por Membrana de Contato Direto	Silva <i>et al.</i> (2020b)
Biorreator de membrana	Yang <i>et al.</i> (2020a)
Eletrocoagulação/Eletroflocação	Cominote <i>et al.</i> (2020)
Oxidação avançada química/eletroquímica + troca catiônica com macroalgas marinhas para remoção do ferro	Silva <i>et al.</i> (2020a)
Eletrocoagulação/Eletroflocação	Criado <i>et al.</i> (2020)
Ultrafiltração	Curic <i>et al.</i> (2021)
Processos oxidativos avançados (POAs)	Ramos <i>et al.</i> (2021)
Coagulação/precipitação + microfiltração cerâmica + nanofiltração	Celebi <i>et al.</i> (2021)
Biorreator de Membrana	Yang; Lopez-Grimau (2021)

Para Al Sawaf e Karaca (2018), as tecnologias de biorreator de membrana, reator de lote sequencial e reator de lote rotativo são tecnologias concorrentes que podem ser usadas na indústria têxtil como alternativas sustentáveis. Yang *et al.* (2020a) observaram que a qualidade de novos tecidos tingidos com efluente proveniente do tratamento com biorreator de membrana estava dentro dos limites aceitáveis na indústria têxtil. Evidenciando estes aspectos, Yang e Lopez-Grimau (2021) avaliaram que, comparando-se um sistema de biorreator de membrana com o tratamento convencional de lodo ativado, foi verificada a viabilidade para reduzir o impacto econômico e ambiental em escala industrial.

Em relação ao processo de osmose reversa, Sahinkaya *et al.* (2019) destacaram que a demanda de água de alta qualidade torna essas tecnologias mais atraentes do que as outras alternativas, como o reaproveitamento de efluentes tratados biologicamente, por exemplo, visto que, no último caso, verifica-se, muitas vezes, um alto teor de sais dissolvidos, DQO e cor. No contexto dos tratamentos biológicos, Nadeem *et al.* (2017) analisaram que a combinação dessas técnicas com processos de oxidação avançada podem gerar bons resultados em relação ao tratamento e recuperação de efluentes têxteis. Segundo os supracitados, as águas residuais tratadas por meio da combinação foram reutilizadas com segurança para fins de tingimento, contribuindo para a redução de NaCl e Na₂CO₃ no banho de tingimento.

Sobre os processos combinados de tratamento, vale destacar que, por meio dessas técnicas, surge uma alternativa bastante eficiente no processo de remoção dos poluentes presentes nos efluentes têxteis, podendo aumentar a eficiência da degradação orgânica (Garcia *et al.*, 2020). Sendo assim, em relação aos estudos observados neste levantamento bibliométrico, foram destacados processos combinados de tratamento como: ozonização, filtração de areia, ultrafiltração e osmose reversa; oxidação avançada e troca catiônica; coagulação/precipitação, microfiltração cerâmica e nanofiltração.

Nesse contexto, Silva *et al.* (2020a) avaliaram que o efluente têxtil resultante da aplicação do processo de foto-fenton seguido de troca catiônica com *Laminaria hyperborea* foi reutilizado com sucesso em processos de lavagem, branqueamento e tingimento. Por meio do estudo da combinação de processos de ozonização, filtração de areia, ultrafiltração e osmose reversa, Yin *et al.* (2019) identificaram um sistema de tratamento eficaz, onde os efluentes gerados nos processamentos apresentaram aspectos que atendiam aos padrões de reutilização de água. Já Celebi *et al.* (2021), analisando a coagulação/precipitação de pH elevado integrada à microfiltração cerâmica como método de pré-tratamento seguido de nanofiltração (NF) para aumentar a eficiência de recuperação de água, avaliaram que através do sistema pode ser gerado e reciclado um efluente têxtil de alta qualidade na indústria a um custo econômico.

Abordando os aspectos sobre a eletrocoagulação/eletrofoculação, Criado *et al.* (2020) avaliaram que o processo estudado se destacou como um método de tratamento de efluentes eficaz e economicamente competitivo, além de ser uma alternativa promissora para aplicação na indústria têxtil, principalmente porque o efluente pode ser reaproveitado nas etapas de lavagem do processo de tingimento. Ainda nesse contexto, Cominote *et al.* (2020) analisou que a técnica supracitada pode ter grande eficiência na remoção de substâncias que absorvem a luz na faixa espectral do visível independente das características iniciais do efluente bruto têxtil, além de contribuir para as remoções de turbidez e DQO.

Em relação aos processos oxidativos avançados, como eletro-oxidação, foto-Fenton e oxidação clássica de Fenton, resultados como os apresentados por Ramos *et al.* (2021), evidenciam que esses processos, de fato, são amplamente estudados para o tratamento de efluentes têxteis por se mostrarem promissores, principalmente, devido à alta redução relatada de cor e DQO.

Conclusões

Acredita-se que a investigação bibliométrica realizada, complementada por meio de uma análise sistemática, permitiu um aprofundamento em relação a alguns aspectos elencados nos estudos publicados durante o período de 2010 e 2021. Verificou-se que o número de publicações relacionadas à temática tem sido crescente nos últimos anos, com um aumento

progressivo analisado, especialmente, a partir do ano de 2019. Este fato evidencia a importância do assunto e do interesse crescente neste tópico em todo o mundo, assim como a relevância da associação entre Produção Mais Limpa, Ecoeficiência, Reúso de águas e Sustentabilidade na indústria têxtil.

Analisou-se que a maioria dos estudos relacionados foram concentrados principalmente nas áreas de pesquisa de Ecologia e Ciências Ambientais e de Engenharia, e que Brasil, Turquia, China, Índia e EUA se destacaram como os países mais ativos neste campo. Identificou-se que o universo de autores se apresentou bastante variado e que a densidade da rede de colaboração entre estes ainda é muito baixa, o que pode limitar o desenvolvimento de novos estudos. Com isso, acredita-se que seria relevante uma maior conexão entre autores que trabalham com temáticas específicas elencadas neste estudo, dada a importância do aperfeiçoamento das discussões sobre a associação entre os fatores supracitados e sua aplicação no setor têxtil.

Através da avaliação dos objetivos, dos termos mais recorrentes e das tendências e perspectivas de pesquisa abordadas nos estudos obtidos, compreendeu-se que aspectos como P+L e reúso de águas são, de fato, extremamente importantes e que devem ser tratados com aprofundamento nos estudos sobre sustentabilidade. Esta avaliação permitiu entender que a P+L, em suas dimensões e técnicas, influencia em melhorias operacionais, na implantação de processos, tecnologias e matérias-primas cada vez mais sustentáveis, assim como na redução da geração de resíduos perigosos, no desenvolvimento de produtos ecológicos duráveis e na gestão eficiente dos recursos hídricos. Em relação às tecnologias associadas ao reúso de águas e sua implantação e desenvolvimento na indústria têxtil, identificou-se que as técnicas estudadas e adotadas nos últimos anos têm contribuído e se apresentam necessárias à busca por possibilitar a qualidade de águas residuais têxteis tratadas conveniente para outros fins na própria indústria.

Embora este estudo tenha revelado tendências e características, é importante considerar a existência de limitações. Dentre estas, pode-se destacar o fato de ser utilizada apenas uma plataforma de base de dados e, com isso, acredita-se que em trabalhos futuros pode ser considerada a inclusão de novas fontes. É importante considerar, também, a associação entre os termos e palavras-chave de pesquisa, pelo fato destes serem específicos e este fator poder influenciar na constituição das redes de conexão bibliométricas, por exemplo, e na avaliação das informações. Além disso, a análise de tendências sobre a P+L e as tecnologias de tratamento de efluentes têxteis associadas ao reúso de águas pode ser mais abrangente a partir de investigações específicas sobre cada uma das temáticas.

Nesse sentido, estudos futuros poderão ser realizados a partir das tendências aqui observadas e considerando as lacunas identificadas a partir do estado da arte. Sendo assim, sugere-se o

desenvolvimento de pesquisas que possam avaliar modelos de produção, bem como aspectos e impactos econômicos e sociais associados à sustentabilidade na indústria têxtil, a partir de ferramentas relacionadas à P+L, ao reúso de águas e a ecoeficiência.

Acredita-se, então, que este escrito permitiu uma discussão abrangente e importante sobre os fatores Produção Mais Limpa, Ecoeficiência e Reúso de águas associados à Sustentabilidade na indústria têxtil. Avalia-se, ainda, que as descobertas aqui apresentadas fornecem mais perspectivas para uma compreensão sobre o desenvolvimento da pesquisa em relação ao assunto.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências bibliográficas

- ABIT, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Perfil do setor (2020) Acesso em: 06 abr. 2022. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>
- ABIT, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (2022) Síntese do comércio exterior brasileiro no setor têxtil e de confecção – fevereiro de 2022. 2022. Acesso em: 15 abr. 2022. Disponível em: https://www.abit.org.br/uploads/arquivos/N0_%20S%C3%ADntese%20COMEX%20BR%20202212.pdf
- Acar, Eda; Kilic, Merve; Guner, Mucella. (2015) Measurement of sustainability performance in textile industry by using a multi-criteria decision making method. *Tekstil Ve Konfeksiyon*, **25**(1), 3-9.
- Al Sawaf, M. B., Karaca, F. (2018) Different stakeholders' opinions toward the sustainability of common textile wastewater treatment technologies in Turkey: A Case study Istanbul province. *Sustainable Cities and Society*, **42**, 194-205. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.06.027>.
- Alkaya, E., Demirer, G. N. (2014) Sustainable textile production: a case study from a woven fabric manufacturing mill in Turkey. *Journal of Cleaner Production*, **65**, 595-603. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.07.008>.
- Aouni, A., Fersi, C., Cuartas-Uribe, B., Bes-Pia, A., Alcaina-Miranda, M. I., Dhahbi, M. (2012) Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. *Desalination*, **297**, 87-96. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.04.022>.
- Aouni, A., Fersi, C., Dhahbi, M. (2014) Performance evaluation of direct nanofiltration process to fouling by treating rinsing-bath effluents for water reuse. *Desalination and Water Treatment*, **52**(7-9), 1770-1785. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.813623>.
- Baban, A., Yediler, A., Ciliz, N. K. (2010) Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes. *Clean-Soil Air Water*, **38**(1), 84-90. <https://doi.org/10.1002/clen.200900102>.
- Castro, A. M., Nogueira, V., Lopes, I., Rocha-Santos, T., Pereira, R. (2019) Evaluation of the potential toxicity of effluents from the textile industry before and after treatment. *Appl. Sci.*, **9**. <https://doi.org/10.3390/app9183804>.
- Celebi, M. D., Dilaver, M., Kobya, M. (2021) A study of inline chemical coagulation/precipitation-ceramic microfiltration and nanofiltration for reverse osmosis concentrate minimization and reuse in the textile industry. *Water Science and Technology*, **84**(9), 2457-2471. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.439>.

- Chen, L., Wang, L., Wu, X., Ding, X. (2017) A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry. *Journal of Cleaner Production*, **143**, 1137-1143. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.006>.
- Clemente, D., Galvão, G. (2019) *Bibliometria: Teoria e Prática*. Curso de Difusão USP, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Produção, São Paulo.
- Cominote, M., Silva, G. L., Heringer, N. M. F., Gazel, F., Oliveira, R. C. S. (2020) Evaluation of treatment of textile effluent by electroflocculation with monitoring and automatic control considering a feasibility study of the use of photovoltaic Generation. *Periodico Tche Quimica*, **17**(35), 507-523. Acesso em: 06 abr. 2022. Disponível em: <https://journals.indexcopernicus.com/api/file/viewByFileId/1022052.pdf>.
- Criado, S. P., Gonçalves, M. J., Tavares, L. B. B., Bertoli, S. L. (2020) Optimization of electrocoagulation process for disperse and reactive dyes using the response surface method with reuse application. *Journal of Cleaner Production*, **275**, 122690. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122690>.
- Curic, I., Dolar, D., Karadakic, K. (2021) Textile wastewater reusability in knitted fabric washing process using UF membrane technology. *Journal of Cleaner Production*, **299**, 126889. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126899>.
- Donthu, N., Kumar, S., Mukherjee, D., Pandey, N., Lim, W. M. (2021) How to conduct a bibliometric analysis: An overview and guidelines. *Journal of Business Research*, **133**, 285-296. <https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2021.04.070>.
- Fischer, A., Pascucci, S. (2017) Institutional incentives in circular economy transition: The case of material use in the Dutch textile industry. *Journal of Cleaner Production*, **155**, 17-32. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.038>.
- Garcia, V. S. G., Rosa, J. M., Borrely, S. I. (2020) Toxicity and color reduction of a textile effluent containing reactive red 239 dye by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, **172**, 108765. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108765>.
- Hildebrand, C., Kuglin, V. B., Branda, H. L., Vilar, Vitor J. P., Souza, S. M. A. G. U., Souza, A. A. U. (2014) Insights into nanofiltration of textile wastewaters for water reuse. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **16**(3), 591-600. <https://doi.org/10.1007/s10098-013-0665-8>.
- Kasavan, S., Yusoff, S., Fakri, M. F. R., Siron, R. (2021) Plastic pollution in water ecosystems: A bibliometric analysis from 2000 to 2020. *Journal of Cleaner Production*, **313**, 127946. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127946>.
- Kazancoglu, I., Kazancoglu, Y., Yarimoglu, E., Kahraman, A. (2020) A conceptual framework for barriers of circular supply chains for sustainability in the textile industry. *Sustainable Development*, **28**(5), 1477-1492. <https://doi.org/10.1002/sd.2100>.
- Kurt, E., Koseoglu-Imer, D. Y., Dizge, N., Chellam, S., Koyuncu, I. (2012) Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater. *Desalination*, **302**, 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.019>.
- Li, X., Wang, L., Ding, X. (2021) Textile supply chain waste management in China. *Journal of Cleaner Production*, **289**, 125147. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125147>.
- Lombardi Netto, A., Salomon, V. A. P., Ortiz-Barrios, M. A., Florek-Paszkowska, A. K., Petrillo, A., Oliveira, O. J. (2021) Multiple criteria assessment of sustainability programs in the textile industry. *International Transactions In Operational Research*, **28**(3), 1550-1572. <https://doi.org/10.1111/itor.12871>.
- Majewska-Nowak, K., Kawiecka-Skowron, J. (2011) Ceramic membrane behaviour in anionic dye removal by ultrafiltration. *Desalination and Water Treatment*, **34**(1-3), 367-373. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2806>.
- Majumdar, A., Sinha, S. K. (2021) Economic sustainability benchmarking of environmental initiatives: a case of wastewater treatment plant. *Benchmarking-An International Journal*, **28**(6), 2008-2022. <https://doi.org/10.1108/BIJ-09-2020-0482>.

- Methneni, N., Morales-González, J. A., Jaziri, A., Mansour, H. B., Fernandez-Serrano, M. (2021) Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. *Environmental Research*, **196**, 110956. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110956>.
- Nadeem, K., Guyer, G. T., Dizge, N. (2017) Polishing of biologically treated textile wastewater through AOPs and recycling for wet processing. *Journal of Water Process Engineering*, **20**, 29-39. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.09.011>.
- Nadeem, K., Guyer, G. T., Keskinler, B., Dizge, N. (2019) Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry. *Journal of Cleaner Production*, **228**, 1437-1445. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.205>.
- Niinimaki, K., Hassi, L. (2011) Emerging design strategies in sustainable production and consumption of textiles and clothing. *Journal of Cleaner Production*, **19**(16), 1876-1883. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.04.020>.
- Oliveira Neto, G. C., Ferreira Correia, J. M., Silva, P. C., Sanches, A. G. O., Lucato, W. C. (2019) Cleaner Production in the textile industry and its relationship to sustainable development goals. *Journal of Cleaner Production*, **228**, 1514-11525. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.334>.
- Oliveira Neto, G. C., Tucci, H. N. P., Correia, J. M. F., Silva, P. C., Silva, V. H. C., Ganga, G. M. D. (2020) Assessing the implementation of Cleaner Production and company sizes: Survey in textile companies. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, **15**. <https://doi.org/10.1177/1558925020915585>.
- Oliveira Neto, G. C., Correia, J. M. F., Tucci, H. N. P., Silva, P. C., Silva, D., Amorim, M. (2021a) Relationship between cleaner production practices and company size in the brazilian textile industry. *Environmental Engineering and Management Journal*, **20**(2), 203-216.
- Oliveira Neto, G. C., Silva, P. C., Tucci, H. N. P., Amorim, M. (2021b) Reuse of water and materials as a cleaner production practice in the textile industry contributing to blue economy. *Journal of Cleaner Production*, **305**, 127075. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127075>.
- Oliveira Neto, G. C., Tucci, H. N. P., Correia, J. M. F., Silva, P. C., Silva, D., Amorim, M. (2021c) Stakeholders' influences on the adoption of cleaner production practices: A survey of the textile industry. *Sustainable Production and Consumption*, **26**, 126-145. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2020.10.001>.
- Ozer, B., Guven, B. (2021) Energy efficiency analyses in a Turkish fabric dyeing factory. *Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects*, **43**(7), 852-874. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1755392>.
- Ozturk, E., Cinperi, N. C. (2018) Water efficiency and wastewater reduction in an integrated woolen textile mil. *Journal of Cleaner Production*, v. **201**, 686-696. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.021>.
- Ozturk, E., Cinperi, N. C., Nazli C., Kitis, M. (2020a) Green textile production: a chemical minimization and substitution study in a woolen fabric production. *Environmental Science and Pollution Research*, **27**(36), 45358-45373. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10433-8>.
- Ozturk, E., Cinperi, N. C., Nazli C., Kitis, M. (2020b) Improving energy efficiency using the most appropriate techniques in an integrated woolen textile facility. *Journal of Cleaner Production*, **254**, 120145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120145>.
- Panda, S. K. B. C., Sen, K., Mukhopadhyay, S. (2021) Sustainable pretreatments in textile wet processing. *Journal of Cleaner Production*, **329**, 12972. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129725>.
- Pattnaik, P., Dangayach, G. S. (2019) Analysis of influencing factors on sustainability of textile wastewater: a structural equation approach. *Water Air and Soil Pollution*, **230**(7), 156. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4206-x>.
- Pisitsak, P., Tungsombatvisit, N., Singhani, K. (2018) Utilization of waste protein from Antarctic krill oil production and natural dye to impart durable UV-properties to cotton textiles. *Journal of Cleaner Production*, **174**, 1215-1223. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.010>.
- Raj, D. S., Nagarajan, S. V., Raman, T., Venkatachalam, P., Parthasarathy, M. (2021) Remediation of textile effluents for water reuse: Decolorization and desalination using Escherichia fergusonii followed by detoxification with activated charcoal. *Journal of Environmental Management*, **277**. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111406>.

- Ramlow, H., Correa, V. H. M., Machado, R. A. F., Bierhalz, A. C. K., Marangoni, C. (2019) Intensification of water reclamation from textile dyeing wastewater using thermal membrane technologies - Performance comparison of vacuum membrane distillation and thermopervaporation. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, **146**, 107695. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107695>.
- Ramos, M. D. N., Lima, J. P. P., Aquino, S. F., Aguiar, A. (2021) A critical analysis of the alternative treatments applied to effluents from Brazilian textile industries. *Journal of Water Process Engineering*, **43**, 102273. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102273>.
- Reddy, N., Zhang, Y., Yang, Y. (2013) Corn distillers dried grains as sustainable and environmentally friendly warp sizing agents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **1**(12), 1564-1571. <https://doi.org/10.1021/sc4002017>.
- Roy, M., Sen, P., Pal, P. (2020) An integrated green management model to improve environmental performance of textile industry towards sustainability. *Journal of Cleaner Production*, **271**, 122656. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122656>.
- Sahinkaya, E., Tuncman, S., Koc, I., Guner, A. R., Ciftci, S., Aygun, A., Sengul, S. (2019) Performance of a pilot-scale reverse osmosis process for water recovery from biologically-treated textile wastewater. *Journal of Environmental Management*, **249**, 109382. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109382>.
- Sampaio, R., Mancini, M. (2007) Estudos de revisão sistemática: um guia para síntese criteriosa da evidência científica. *Revista Brasileira de Fisioterapia*, **11**(1), 83–89. <https://doi.org/10.1590/s1413-35552007000100013>.
- Shahi, S. K., Shiva, A., Dia, M. (2021) Integrated sustainable supply chain management and firm performance in the Indian textile industry. *Qualitative Research In Organizations and Management*, **16**(3-4), 614-635. <https://doi.org/10.1108/QROM-03-2020-1904>.
- Silva, L. G. M., Moreira, F. C., Cechinel, M. A. P., Mazur, L. P., Souza, A. A. U., Souza, S. M. A. G. U., Boaventura, R. A. R., Vilar, V. J. P. (2020a) Integration of Fenton's reaction based processes and cation exchange processes in textile wastewater treatment as a strategy for water reuse. *Journal of Environmental Management*, **272**, 111082. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111082>.
- Silva, R. S., Ramlow, H., D' Avila, C. K. C. Siqueira, R. C. C. V., Machado, R. A. F., Marangoni, C. (2020b) Steady state evaluation with different operating times in the direct contact membrane distillation process applied to water recovery from dyeing wastewater. *Separation and Purification Technology*, **230**, 115892. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115892>.
- Silva, P. C., Oliveira Neto, G. C., Correia, M. F., Tucci, H. N. P. (2021) Evaluation of economic, environmental and operational performance of the adoption of cleaner production: survey in large textile industries. *Journal of Cleaner Production*, **278**, 123855. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123855>.
- Starling, M. C. V. M., Castro, L. A. S., Marcelino, R. B. P., Leao, M. M. D., Amorim, C. C. (2017) Optimized treatment conditions for textile wastewater reuse using photocatalytic processes under UV and visible light sources. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**(7), 6222-6232. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6157-8>.
- Tayyab, M., Jemai, J., Limc, H., Sarkar, B. (2020) A sustainable development framework for a cleaner multi-item multi-stage textile production system with a process improvement initiative. *Journal of Cleaner Production*, **246**, 119055. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119055>.
- Tseng, M., Bui, T. (2017) Identifying eco-innovation in industrial symbiosis under linguistic preferences: A novel hierarchical approach. *Journal of Cleaner Production*, **140**, 1376-1389. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.014>.
- Vineta, S., Silvana, Z., Sanja, R., Golomeova, S. (2014) Methods for waste Waters treatment in textile industry. *International Scientific Conference*. Gabrovo, Bulgária.

- Xu, S., Chen, J., Wang, B., Yang, Y. (2015) Sustainable and hydrolysis-free dyeing process for poly lactic acid using nonaqueous medium. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **3**(6), 1039-1046. <https://doi.org/10.1021/sc500767w>.
- Xu, S., Chen, J., Wang, B., Yang, Y. (2016) An environmentally responsible polyester dyeing technology using liquid paraffin. *Journal of Cleaner Production*, **112**, 987-994. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.114>.
- Xu, C., Cheng, H., Liao, Z. (2018) Towards sustainable growth in the textile industry: a case study of environmental policy in China. *Polish Journal of Environmental Studies*, **27**(5), 2325-2336. <https://doi.org/10.15244/pjoes/79720>.
- Yang, X., Lopez-Grimau, V. (2021) Reduction of cost and environmental impact in the treatment of textile wastewater using a combined MBBR-MBR system. *Membranes*, **11**(11), 892. <https://doi.org/10.3390/membranes11110892>.
- Yang, X., Lopez-Grimau, V., Vilaseca, M., Crespi, M. (2020a) Treatment of textile wastewater by CAS, MBR, and MBBR: a comparative study from technical, economic, and environmental perspectives. *Water*, **12**(5), 1306. <https://doi.org/10.3390/w12051306>.
- Yang, Y., He, W., Chen, F., Wang, L. (2020b) Water footprint assessment of silk apparel in China. *Journal of Cleaner Production*, **260**, 121050. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121050>.
- Yin, H., Qiu, P., Qian, Y., Kong, Z., Zheng, X., Tang, Z., Guo, H. (2019) Textile wastewater treatment for water reuse: a case study. *Processes*, **7**(1), 34. <https://doi.org/10.3390/pr7010034>.
- Zeng, J., Qu, J., Ma, H., Gou, X. (2021) Characteristics and Trends of household carbon emissions research from 1993 to 2019: a bibliometric analysis and its implications. *Journal of Cleaner Production*, **295**, 126468. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126468>.
- Zhang, Y., Kang, H., Hou, H., Shao, S., Sun, X., Qin, C., Zhang, S. (2013) Toward an systemic navigation framework to integrate sustainable development into the company. *Journal of Cleaner Production*, **54**, 199-214. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.03.054>.
- Zhao, Y., Zhao, Y., Xu, H., Yang, Y. (2015) A sustainable slashing industry using biodegradable sizes from modified soy protein to replace petro-based Poly(Vinyl Alcohol). *Environmental Science & Technology*, **49**(4), 2391-2397. <https://doi.org/10.1021/es504988w>.

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

RELAÇÃO ENTRE INDICADORES DE SANEAMENTO BÁSICO E SOCIOECONÔMICOS E A OCORRÊNCIA DE DOENÇAS DIARREICAS AGUDAS NOS ESTADOS DA AMAZÔNIA ORIENTAL

RELATIONSHIP BETWEEN BASIC AND SOCIOECONOMIC SANITATION INDICATORS AND THE OCCURRENCE OF ACUTE DIARRHEA DISEASES IN THE EASTERN AMAZON STATES

Recibido el 29 de julio de 2022. Aceptado el 25 de enero de 2023

Abstract

The occurrence of acute diarrheal diseases, in addition to being an important public health issue, is related to several factors, among which basic sanitation conditions can be highlighted, as well as socioeconomic aspects of the locations where they occur. The objective of this article is to carry out a comparative study between basic sanitation and socioeconomic indicators and the incidence of acute diarrheal diseases in the states of the Brazilian Eastern Amazon. The data used are of a secondary nature, obtained from bibliographic and documentary research, between the years 2010 to 2019, in official databases, using descriptive statistics and correlation analysis, for the treatment of data obtained, Minitab software 18 was used. Among the annual averages of occurrences of acute diarrheal diseases, the states of Pará and Maranhão stand out, which presented averages of approximately 217,000 and 128,500 cases, respectively. Sanitary sewage was highest for the state of Mato Grosso, with 26%, followed by Tocantins with 19%, while Amapá and Pará had the lowest service provision indicators, both with 5% of service for the period. This context also did not present significant changes in the last 10 years, reflecting in the maintenance and little variation in the occurrence of acute diarrheal diseases. Sanitation indicators do not always follow population growth in quantity and quality, reflecting in the increase in the occurrence of ADDs, which are considered preventable through adequate sanitary measures.

Keywords: environmental sanitation, enteroparasitic diseases, public health.

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais (PPGCA), Universidade do Estado do Pará (UEPA), Brasil.

*Autor correspondente: Universidade do Estado do Pará, Centro de Ciências Naturais e Tecnologia – Campus V. Travessa Dr. Enéas Pinheiro, 2626, Belém, Pará. 66095-015. Brasil. Email: anareis.m@hotmail.com

Resumo

A ocorrência de doenças diarreicas agudas, além de ser uma importante questão de saúde pública, está relacionada a diversos fatores, dentre os quais podem-se destacar as condições de saneamento básico, bem como aspectos socioeconômicos das localidades de sua incidência. O objetivo deste artigo é realizar estudo comparativo entre indicadores de saneamento básico e socioeconômicos e a incidência de doenças diarreicas agudas nos estados da Amazônia Oriental brasileira. Os dados utilizados são de caráter secundário, obtidos a partir de pesquisa bibliográfica e documental, entre os anos de 2010 a 2019, em bancos de dados oficiais, utilizando-se da estatística descritiva e análise de correlação, para o tratamento de dados obtidos, com o auxílio do software Minitab 18. Entre as médias anuais de ocorrências de doenças diarreicas agudas, destacam-se os estados do Pará e Maranhão, que apresentaram médias de aproximadamente 217.000 e 128.500 casos, respectivamente. O esgotamento sanitário foi maior para o estado do Mato Grosso, com 26%, seguido do Tocantins com 19%, enquanto o Amapá e o Pará apresentaram os menores indicadores de prestação do serviço, ambos com 5% de atendimento para o período. Esse contexto também não apresentou mudanças significativas nos últimos 10 anos, refletindo-se na manutenção e pouca variação na ocorrência de doenças diarreicas agudas. Os indicadores de saneamento, nem sempre acompanham em quantidade e qualidade o crescimento populacional, refletindo no aumento na ocorrência de DDAAs, as quais são consideradas evitáveis mediante medidas sanitárias adequadas.

Palavras-chave: saneamento ambiental, doenças enteroparasitárias, saúde pública.

Introdução

A ocorrência de doenças diarreicas agudas (DDAs), além de ser uma importante questão de saúde pública, está relacionada a diversos fatores, dentre os quais podem-se destacar as condições de saneamento básico, bem como aspectos socioeconômicos das localidades de sua incidência. Logo, a avaliação de indicadores de saneamento básico e socioeconômicos, combinados com a quantidade de ocorrências de doenças diarreicas agudas apresenta, de forma ampla, uma análise do contexto geral de saúde, bem-estar e qualidade de vida das pessoas.

O acesso à água em quantidade e qualidade adequados e ao saneamento ambiental está ligado à manutenção da vida e prevenção de diversas doenças de veiculação hídrica, ou seja, constitui um conjunto de aspectos para a promoção da saúde e bem-estar, além de reduzir custos ao sistema de saúde público e privado (Moura *et al.*, 2016; Siqueira *et al.*, 2017). No entanto, embora o saneamento básico seja um importante mecanismo de salubridade ambiental, é considerado defasado no Brasil, especialmente no que se refere ao esgotamento sanitário, o que pode comprometer a saúde e a qualidade de vida dos habitantes, principalmente dos mais vulneráveis social e economicamente (Alencar *et al.*, 2019).

De acordo com Alves *et al.* (2021), a promoção de melhores condições de saneamento em associação com condições socioeconômicas funciona como uma ferramenta essencial para a prevenção e diminuição da ocorrência de doenças enteroparasitárias, principalmente as doenças diarreicas agudas. O acometimento por essa morbidade tem relação com a condição social e é

um importante indicador de saúde, no que tange ao direcionamento de políticas públicas e investimentos no setor do saneamento (Paiva & Souza, 2018).

As chamadas Doenças Relacionadas ao Saneamento Ambiental Inadequado (DRSAI) incluem doenças como a diarreia, a febre amarela e a leptospirose e, a Região Norte, por apresentar condições ambientais e de vida específicas, associadas à precariedade na prestação de serviços de saneamento básico, encontra-se em condição mais vulnerável à ocorrência dessas doenças (Lobato & Jardim, 2014). Nesse contexto, destaca-se a diarreia como uma doença infecciosa intestinal comum relacionada com a falta de saneamento e de maior incidência em populações pobres, sua caracterização consiste no aumento da frequência de evacuações, bem como alterações em sua consistência, promovendo a desidratação dos indivíduos acometidos por ela (Kuiava *et al.*, 2019).

Com o intuito de promover o acesso universal aos serviços de saneamento básico, a Lei nº. 11.445/2007, estabelece como princípio fundamental, em seu art. 2º, § I, a “universalização do acesso e efetiva prestação do serviço” (Brasil, 2007). De acordo com esta Lei, art. 3º, § II, o saneamento básico é definido como o conjunto de serviços públicos, infraestruturas e instalações operacionais que incluem abastecimento de água, esgotamento sanitário, limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos e drenagem e manejo de águas pluviais (Brasil, 2007).

De acordo com o Instituto Trata Brasil (2021), o país estabeleceu comprometimento em promover a saúde humana e as condições adequadas de saneamento, ao assinar a Agenda 2030, a qual se referem os 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS), com destaque para o ODS 6 (Água Potável e Saneamento) e o ODS 3 (Saúde e Bem-Estar). Desde 2020, as alterações advindas do novo Marco do Saneamento Básico interferem em sete leis que regulamentavam o setor de saneamento básico no Brasil, configurando-se nas alterações mais radicais desde a criação do Plano Nacional de Saneamento (Planasa), elaborado e aprovado em 1970, com base em argumentos do governo em modernizar a legislação e promover maiores investimentos privados no setor (Brasil, 2020; Sousa, 2020).

A Amazônia, apesar da intensa exploração de recursos naturais, não acompanhou os outros estados brasileiros em relação à sua infraestrutura e desenvolvimento econômico e social, sendo a carência em serviços de saneamento básico, assim como os atrasos em longevidade, educação e renda os principais desafios para a melhoria da qualidade de vida da população da região (Aguiar *et al.*, 2021). Araújo *et al.*, (2021) enfatizam que as regiões Norte e Nordeste apresentam maior tendência de hospitalização e morte por doenças diarreicas agudas em crianças menores de um ano de idade.

O uso de indicadores sanitários pode auxiliar na identificação de estados com maiores necessidades de investimentos em saneamento, através do monitoramento da evolução dos

serviços de saneamento básico, tais como o índice de abastecimento de água e de esgotamento sanitário (Aguiar *et al.*, 2020). Indicadores socioeconômicos como Produto Interno Bruto (PIB) e o Índice de Desenvolvimento Humano Municipal (IDHM) são ferramentas utilizadas para identificar melhorias de qualidade de vida através de uma perspectiva socioeconômica (Oliveira *et al.*, 2020). O uso desses indicadores associado a ocorrência de doenças diarréicas agudas pode ajudar a entender o contexto sanitário que os estados da Amazônia Oriental se encontram.

Em virtude da existência de poucos estudos acerca da problemática do saneamento inadequado observada para a Amazônia Oriental brasileira e da necessidade de abordagem da temática em relação a aspectos epidemiológicos, torna-se apropriada a realização da presente investigação. Nesse sentido, o objetivo deste artigo é apresentar estudo comparativo entre indicadores de saneamento básico e socioeconômicos e a incidência de doenças diarréicas agudas (DDAs) nos estados da Amazônia Oriental brasileira.

Metodología

Área de estudo

A Amazônia Oriental Brasileira (Figura 1), a qual faz parte da Amazônia Legal, é composta pelos estados do Pará, Maranhão, Amapá, Tocantins e Mato Grosso (Ibge, 2019)

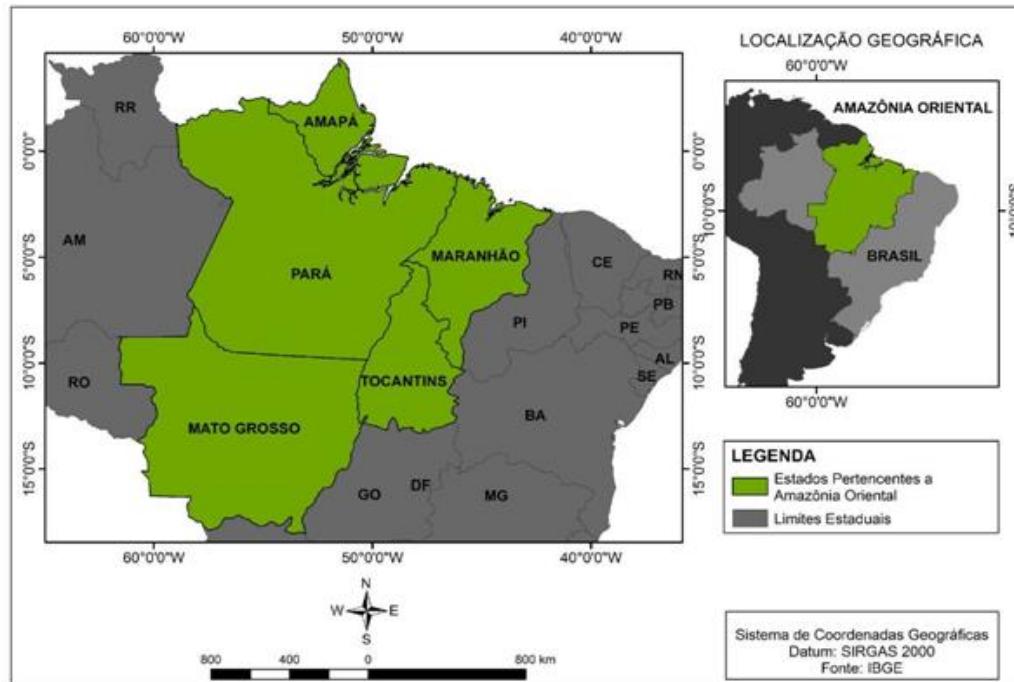


Figura 1. Localização da área de estudo.

De acordo com o Ibge (2018), possui uma área total de aproximadamente 2.898.624 km² e população de 21.783.584 habitantes.

Os biomas presentes na área são o amazônico, o cerrado e o pantanal (Ibge, 2020). A região é caracterizada por apresentar um regime chuvoso (meses de janeiro a maio) e um regime seco (meses de julho a novembro), sendo junho e dezembro considerados meses de transição (Souza *et al.*, 2017).

Caracterização da pesquisa

Trata-se de um estudo epidemiológico ecológico que, de acordo com Szklo e Javier Nieto (2018) se realiza através da medição e comparação dos agregados de exposição e da doença, que para esta pesquisa ocorreu por meio da avaliação da relação de indicadores sanitários e socioeconômicos e a ocorrência de doenças diarreicas agudas na área estudada.

Os dados utilizados são de caráter secundário, obtidos a partir de pesquisa bibliográfica e documental, em bancos de dados oficiais. O levantamento sobre a condição do saneamento básico, referente aos processos de abastecimento de água e esgotamento sanitário, foi realizado junto ao Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS). Para a obtenção de dados relacionados à ocorrência de DDAs foi acessado o banco de dados do Sistema de Informações de Vigilância Epidemiológica das Doenças Diarreicas Agudas (SIVEP-DDA). Já as informações sobre o Produto Interno Bruto (PIB) foram obtidas por meio do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e do radar do Índice de Desenvolvimento Humano Municipal (IDHM), a partir de dados do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) para os estados. O período analisado dos indicadores compreendeu os anos de 2010 a 2019, com exceção dos dados de IDHM, que correspondem aos dados do ano de 2017 como avaliação mais recente disponibilizada pelo IPEA.

O SIVEP-DDA simplifica a tabulação dos dados de MDDA, para ações de prevenção, de controle e de avaliação do impacto das doenças diarreicas agudas (Brasil, 2010). O SNIS abrange informações e dados referentes aos serviços de água, esgotamento sanitário e resíduos sólidos urbanos, a fim de que sejam comparados e medidos por meio de indicadores, sendo uma plataforma criada e mantida sob responsabilidade do governo federal, com coleta e disponibilização de dados desde 1995 (Brasil, 2019). O PIB refere-se ao valor calculado de acordo com a moeda local, resultando da soma de bens e serviços finais realizados pelo país, estado ou cidade, em geral, pelo tempo de um ano (Brasil, 2022). O radar IDHM é um índice criado para aferir o desenvolvimento de cada município brasileiro, a partir da longevidade, educação e renda como indicadores de desenvolvimento humano. Idealizado a nível global pelo Programa das Nações Unidas (PNUD) e adaptado para a realidade nacional, o índice varia entre 0, como nível mínimo, e 1, nível máximo de desenvolvimento humano (Ipea, 2019).

As análises realizadas neste estudo foram baseadas em trabalho semelhante, desenvolvido por Araújo *et al.* (2021), ao avaliar a relação entre indicadores de abastecimento de água e doenças de veiculação hídrica em municípios do estado do Amapá. Para este estudo, no entanto, serão avaliados os cinco estados da Amazônia Oriental brasileira, com ênfase na relação entre indicadores de saneamento básico, sendo estes, indicadores de abastecimento de água e esgotamento sanitário, e a ocorrência de DDAs. Com vistas à realização de pesquisa mais completa, buscou-se incluir aspectos socioeconômicos, para isto, utilizou-se estudo análogo, desenvolvido por Paiva e Souza (2018), para os estados brasileiros, baseado na análise da relação entre condições socioeconômicas e sanitárias e a morbidade hospitalar por doenças de veiculação hídrica.

Para a análise estatística e discussão de dados levantados, foi utilizada a estatística descritiva para a tabulação e elaboração de médias e frequências, bem como a construção de gráficos e tabelas, efetuada com o uso do software MS Excel, versão 2019. Além disso, foi realizada a análise de correlação para o tratamento de dados obtidos, com o auxílio do software Minitab 18. Para isto, os dados foram submetidos ao teste de normalidade, através do teste de Shapiro-Wilk e, para os dados considerados normalizados ($p>0,05$), foi aplicada a correlação de Pearson (r), enquanto para os dados não normalizados ($p<0,05$), aplicou-se a correlação de Spearman (ρ), ambos a 5% de significância, conforme desenvolvido Silva *et al.* (2021).

Resultados e discussão

A Figura 2 apresenta as médias anuais entre os anos de 2010 a 2019 de ocorrências de doenças diarreicas agudas nos estados da Amazônia Oriental, com destaque para os estados do Pará e Maranhão, que apresentaram médias de aproximadamente 217.000 e 128.500 casos, respectivamente. Este aspecto pode estar associado ao maior contingente populacional destes estados, em detrimento do estado do Amapá, o qual possui média de 31.000 casos, aproximadamente. É essencial enfatizar que o saneamento e a água têm relação direta com o desenvolvimento socioeconômico de quem a consome, já que a sua disponibilidade qualitativa impacta as circunstâncias de saúde populacional relacionada ao controle de doenças e à vivência de práticas de higiene, ao conforto e à expectativa de vida, e também à produtividade e economia (Razzolini & Gunther, 2008).

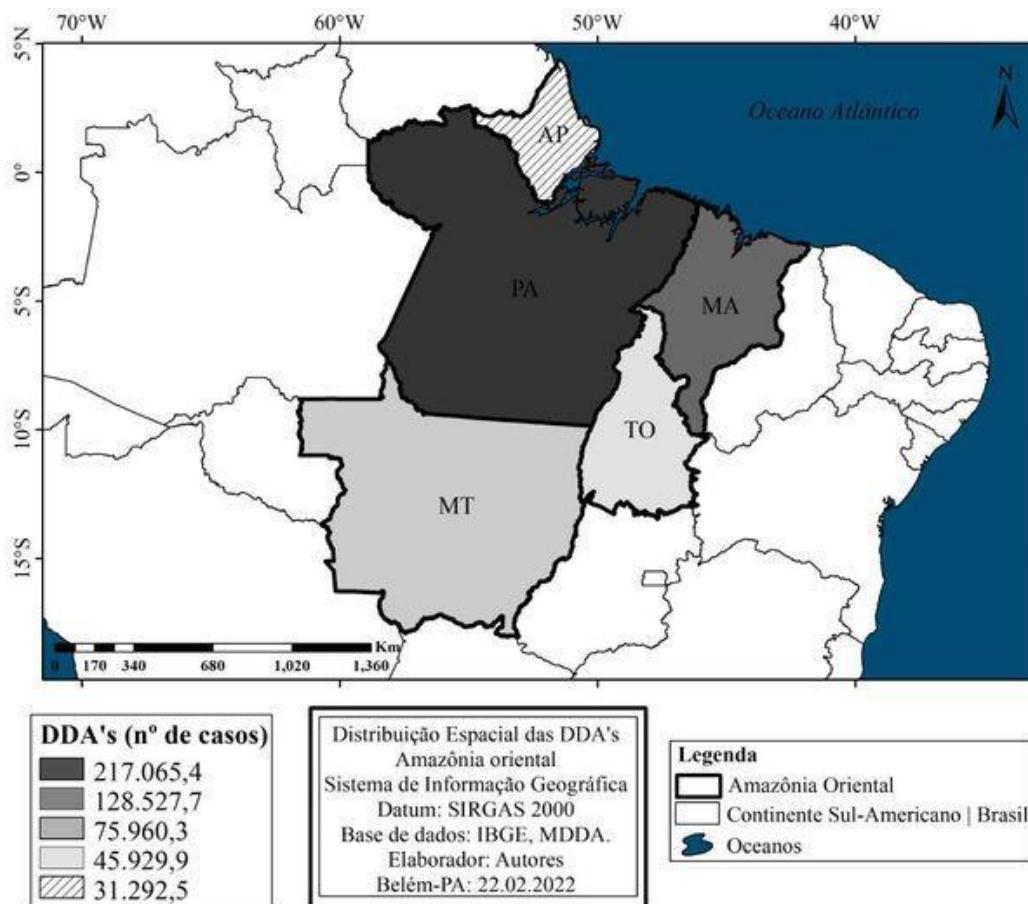


Figura 2. Médias anuais de doenças diarréicas agudas nos estados da Amazônia Oriental, no período de 2010 a 2019.

Ao avaliar a evolução da ocorrência de doenças diarréicas agudas (Figura 3) nos estados das Amazônia Oriental, observou-se pouca variação ao longo do período de estudo, com exceção do estado do Pará, que apresentou queda significativa entre os anos de 2010 e 2012, no entanto, mantendo-se como o estado com a maior incidência de DDAs. Em geral, a pouca variação ou diminuição dos casos de DDAs durante o período de análise pode indicar inficiência de medidas de saúde, bem como controle de saneamento básico nos estados. Silva *et al.* (2018) relatam que o saneamento seria como um ponto convergente da relação “entre os direitos humanos, a justiça ambiental e a promoção da saúde”, inferindo-se que os serviços de saneamento devem ser realizados a partir da análise “dos que mais necessitam” e dos “que mais se beneficiam”.

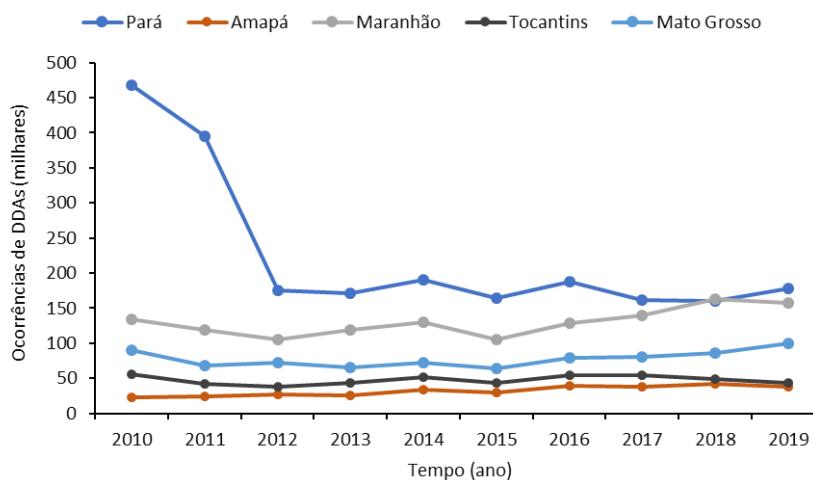


Figura 3. Evolução da ocorrência de doenças diarreicas agudas nos estados da Amazônia Oriental, no período de 2010 a 2019.

Os estados da Amazônia Oriental brasileira apresentam discrepância entre si no que se refere a população atendida pelo serviço de abastecimento de água (Figura 4), o estado do Mato Grosso apresenta uma média de 86.7% da população atendida por este serviço no período analisado, enquanto que o Pará e o Amapá, apresentaram 43.3% e 36%, respectivamente e, a evolução da prestação do serviço foi discreta para o período analisado, cerca de 1% na comparação do ano de 2010 para o ano de 2019 (Figura 4). A prestação insuficiente dos serviços de abastecimento de água e esgotamento sanitário refletem nos números de ocorrências das DDAs, pois o consumo de água contaminada pode ocorrer quando, na ausência desses serviços, estes são substituídos por fontes alternativas, sem que haja o controle de potabilidade (Santos *et al.*, 2018).

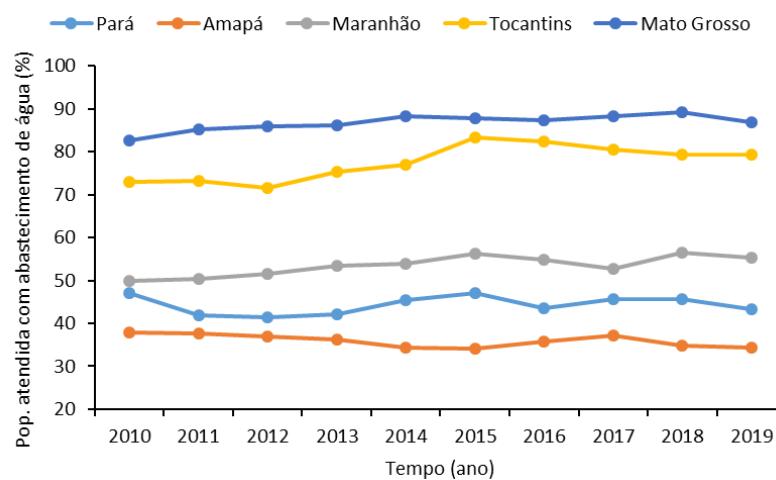


Figura 4. Evolução dos serviços de abastecimento de água nos estados da Amazônia Oriental no período de 2010 a 2019.

Em conformidade, a porcentagem populacional atendida pelo serviço de esgotamento sanitário acompanha esta disparidade, com grande variação do indicador entre os estados estudados (Figura 5). O indicador observado, embora seja considerado abaixo da média nacional, foi maior para o estado do Mato Grosso, com 26%, seguido do Tocantins com 19%, enquanto o Amapá e o Pará apresentaram os menores indicadores de prestação do serviço, ambos com 5% de atendimento para o período (SNIS, 2020). Quando os serviços de saneamento não ocorrem de maneira adequada, o sistema econômico sofre com a elevação de gastos na saúde pública com internações consideradas evitáveis, principalmente de crianças e lactantes, que são os grupos que apresentam maior grau de vulnerabilidade de morbidade e mortalidade de DDAs (Howard & Bartram, 2003; Soboska *et al.*, 2021).

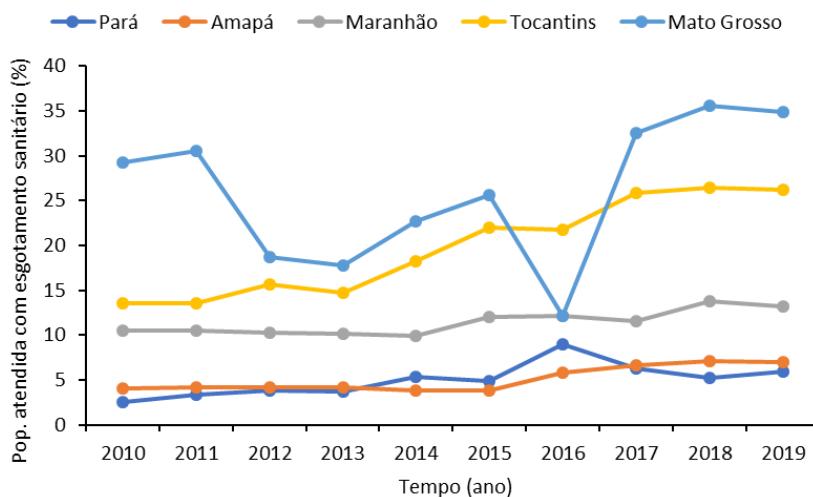


Figura 5. Evolução dos serviços de esgotamento sanitário nos estados da Amazônia Oriental no período de 2010 a 2019.

Ao avaliar a relação entre o PIB per capita e a ocorrência de doenças diarreicas agudas nos estados analisados para o ano de 2019, comprehende-se que o elevado valor do PIB, em alguns estados, não acompanha um menor número de ocorrências das doenças, como é o caso do estado do Pará, o qual apresentou o maior PIB (R\$ R\$ 177.425,00), no entanto, apresenta elevada quantidade de ocorrências de DDAs (177.425), enquanto o estado do Mato Grosso apresenta elevado PIB (R\$ 99.302,00) e diminuição nos casos de DDAs (99.302) (Figura 6). Segundo Oliveira *et al.* (2009), o PIB, embora seja considerado um indicador preciso e útil, apresenta desvantagens por ser sensivelmente afetado por alguns fatores de variação ou até mesmo não conseguir captar alguns elementos cruciais, como as condições do ambiente e saúde. Sendo assim, é crucial a realização de uma análise sistemática para compreensão dos diferentes contextos.

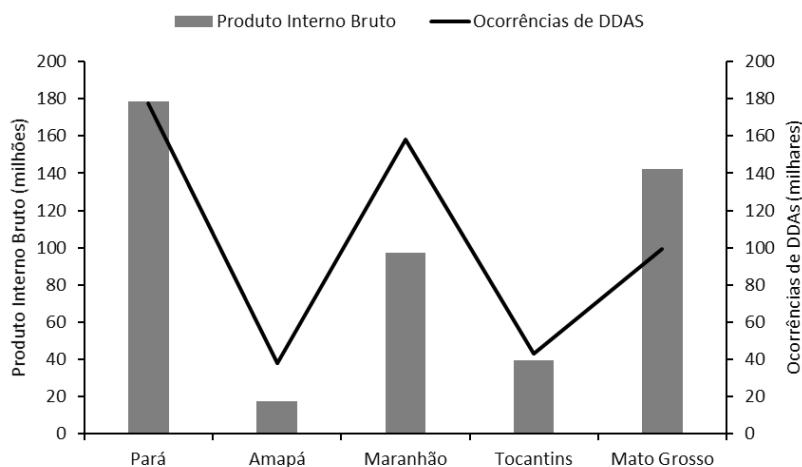


Figura 6. Relação entre PIB per capita e a ocorrência de doenças diarreicas agudas nos estados da Amazônia Oriental no ano de 2019.

Cabe destacar, que os estados do Pará e Mato Grosso possuem os maiores PIBs para a área, no entanto, apresentam condições diferentes de saneamento básico, o estado do Pará apresentou para o ano de 2019 o índice de abastecimento de água de 43.41% e de esgotamento sanitário de 5.92%, enquanto o Mato Grosso, os índices de 86.91% e 34.82%, respectivamente (Figura 4). Nesse contexto, pode-se inferir que, além de indicadores econômicos, outros fatores também estejam relacionados à ocorrência das doenças, como é o caso dos indicadores de esgotamento sanitário.

Na perspectiva de uma avaliação em aspectos socioeconômicos, pode-se observar que as doenças diarreicas agudas, em geral, comportam-se de maneira inversamente proporcional ao IDHM, intuindo-se que melhores condições socioeconômicas favorecem uma diminuição na quantidade de DDAs (Figura 7). Mato Grosso (0,774), Tocantins (0,743) e Amapá (0,74), para o ano de 2017, apresentaram os melhores índices da Amazônia oriental, com classificação alta. Pará (0,698) e Maranhão (0,687) foram classificados com o IDHM médio. Os estados com classificação alta, quando comparados com os estados de classificação média, possuíram menos ocorrências de DDAs, sendo o Pará o detentor do maior número de ocorrências, cerca de 161.488 casos de DDA, seguido do Maranhão com 139.026 ocorrências para o ano de 2017.

Heller *et al.* (2018) enfatizam que índices mais favoráveis de IDHM refletem condições mais adequadas de prestação de serviços de água e esgoto, considerando que o saneamento faz parte da infraestrutura econômica, torna-se então um ponto importante dentro da política voltada ao bem-estar e ao desenvolvimento socioeconômico. Nesse sentido, o IDHM surge como um ponto

de partida para o estabelecimento de uma ordem de prioridades para os locais que necessitam de ações de universalização destes serviços, dada sua natureza inversamente proporcional à ocorrência de DDAs, que está ligada ao saneamento, ou seja, localidades com menor IDHM podem ser priorizadas para ações de saneamento.

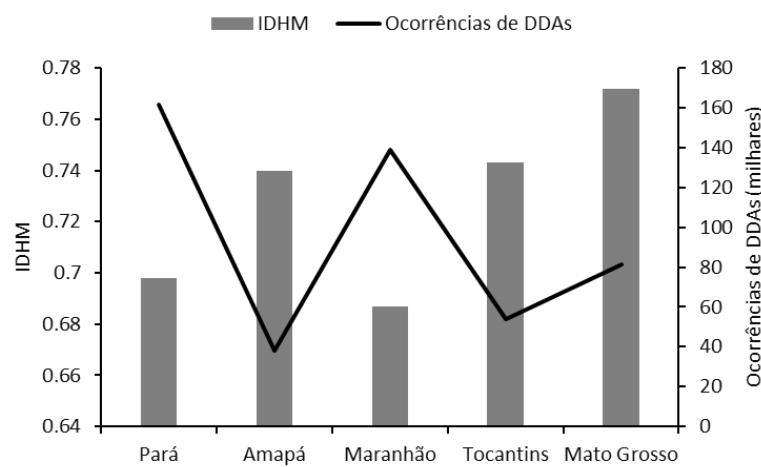


Figura 7. Relação entre IDHM e a ocorrência de doenças diarreicas agudas nos estados da Amazônia Oriental no ano de 2017.

Os resultados observados na Tabela 1 descrevem os coeficientes de correlação entre as doenças diarreicas agudas e os indicadores de saneamento básico estudados para os estados analisados. Destaca-se o estado do Amapá, em relação ao indicador de população atendida por serviço de abastecimento de água, em que se observou o coeficiente de correlação igual a -0.55, o que indica, de acordo com Santos, Siqueira e Melo (2016), uma correlação de magnitude moderada e inversamente proporcional, ou seja, o número de ocorrências de DDAs neste estado está inversamente relacionado com a prestação de serviços de abastecimento de água. Teixeira e Pungirum (2005) ao analisarem a correlação de indicadores sanitários com a taxa de mortalidade infantil em menores de 5 anos, obtiveram resultados semelhantes, observando uma relação inversamente proporcional entre as variáveis, corroborando a hipótese de que melhores índices de abastecimento de água e esgoto contribuem para menores taxas de ocorrências de DDAs.

Observou-se ainda, uma forte correlação positiva, ou seja, diretamente proporcional para o estado do Maranhão em relação ao serviço de esgotamento sanitário, neste caso, o grande número de ocorrências de DDAs pode ser explicado pelo contingente populacional e baixo IDHM deste estado. Estudos como o de Araújo *et al.* (2021), constatam a existência da correlação positiva e diretamente proporcional na análise entre indicadores sanitários e a ocorrência de

DDAs, inferindo que nem sempre as melhorias nos indicadores reduzem as ocorrências de DDAs, fato que pode também estar relacionado à outras características, como condições dos sistemas operacionais de água e esgoto, inconsistência nos dados do SNIS e a ocorrência de subnotificações.

Tabela 1. Estatística entre a ocorrência de DDAs e indicadores de abastecimento de água e esgotamento sanitário na Amazônia Oriental, média do período de 2010 a 2019.

Correlações	Pará	Amapá	Maranhão	Tocantins	Mato Grosso
Indicador de água	-0.21	-0.55	0.35	0.31	-0.11
Indicador de esgoto	-0.36	0.65	0.68	0.19	0.52

Fonte: Autores.

A expansão dos serviços de abastecimento de água e esgoto não reflete a qualidade desses serviços e pode não acompanhar o crescimento populacional de forma proporcional (Anklam *et al.*, 2021). As falhas nos sistemas, como perdas de água e a coleta do esgoto sem o tratamento adequado na destinação final, podem afetar a ocorrência de DDAs em estados que apresentam alta taxa de abastecimento e esgotamento sanitário (Araújo *et al.*, 2021). Logo, faz-se necessária a investigação posterior, que leve em consideração tais parâmetros para melhor averiguar a correlação entre os indicadores sanitários e DDAs.

Considerações finais

A prestação de serviços de saneamento básico está relacionada com a saúde e a qualidade de vida, no entanto, na Amazônia Oriental, os indicadores de saneamento, nem sempre acompanham em quantidade e qualidade o crescimento populacional, refletindo no aumento na ocorrência de DDAs, as quais são consideradas evitáveis mediante medidas sanitárias adequadas.

O contexto do saneamento básico, abastecimento de água e esgotamento sanitário, na Amazônia Oriental reflete as disparidades socioeconômicas e sanitárias entre os estados e não apresentou mudanças significativas no período analisado, refletindo também na manutenção e pouca variação na ocorrência de doenças diarreicas agudas.

Os indicadores socioeconômicos funcionam como uma ferramenta que, atrelada às condições de saneamento básico e de ocorrências de doenças diarreicas agudas, contribuem para um diagnóstico amplo e sistemático do contexto socioeconômico e de saúde, contribuindo para a identificação de locais e de necessidades em prestação de serviços e políticas públicas.

Entre os estados analisados, o Pará obteve o maior número de ocorrências de doenças diarreicas agudas no período de 2010 a 2019, e, como as DDAs têm relação direta com as práticas de higiene e a disponibilidade de água potável, essa relação pode explicar esse quadro, visto que o mesmo possui baixo índice de abastecimento de água e esgotamento sanitário, além de estar classificado com o IDHM médio. Mesmo que seu PIB seja considerado elevado, não foi o suficiente para incidir em melhorias nos índices sanitários e nas ocorrências de DDA.

Mato Grosso e Tocantins foram os estados com os maiores índices de abastecimento de água e esgotamento sanitário e, consequentemente, menor número de ocorrências de DDA, isso incide diretamente no comportamento do IDHM, que leva em consideração a saúde da população para o seu cálculo, o que pode ter contribuído para a sua classificação alta no ano de 2017. O PIB do Mato é mais elevado do que o PIB de Tocantins, levantando a hipótese de que não há necessariamente uma relação direta entre PIB e ocorrências de DDAs. Todavia, a relação direta entre altos índices abastecimento de água e esgoto e menor casos de DDA podem ajudar locais a conquistar mais investimentos, tais como infraestrutura, turismo e outras atividades de cunho financeiro, que podem auxiliar na elevação do PIB, dada a sua natureza econômica baseada em bens e serviços.

Para o estado do Amapá, as ocorrências de DDAs foram baixas em comparação aos outros estados da Amazônia Oriental, seu IDHM apresentou a classificação alta, porém os índices de abastecimento de água e esgoto foram os mais baixos dessa região, assim como o PIB. O que o torna um ponto que necessita ser investigado de forma mais profunda.

Maranhão, por sua vez, dentro da análise de evolução dos indicadores sanitários, não atendeu nem 50% da sua população com abastecimento de água e apenas 10% com esgotamento sanitário e ficando atrás apenas do Pará em número de ocorrências de DDAs. Tais resultados refletem o baixo IDHM de sua classificação e o PIB mediano, quando comparado aos outros estados, não teve influência direta nos indicadores analisados.

A Amazônia Oriental possui poucos estudos relacionados com questões socioeconômicas, saneamento e epidemiologia, o que requer atenção e elaboração de novas pesquisas que contribuam para o desenvolvimento e melhoria da qualidade de vida na região.

Referências bibliográficas

- Aguiar, E. S. de, Ribeiro, M. M., Viana, J. H., & Pontes, A. N. (2021) Panorama da disposição de resíduos sólidos urbanos e sua relação com os impactos socioambientais em estados da Amazônia brasileira. Urbe. Revista Brasileira de Gestão Urbana, **13**, 1-12. <https://doi.org/10.1590/2175-3369.013.e20190263>.

- Aguiar, E.S. de, Ribeiro, M. M., Viana, J. H., & Pontes, A.N. (2020) Doenças relacionadas ao saneamento ambiental inadequado e indicadores socioeconômicos na Amazônia brasileira. *Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento*, **9**(9), e771997302. <https://doi.org/10.33448/rsd-v9i9.7302>
- Alencar, I. Z., Viana, V. R., Malheiro, D. R., Santos, F. A. V. (2019) Ausência de saneamento básico e sua relação com a diarreia em crianças no nordeste brasileiro, nos anos de 2007 a 2019: uma revisão de literatura. *Rev. Estação Científica [Internet]*, **22**, 1-14.
- Alves, M. H. D., Monteiro, G. C., Sousa Junior, P. M. de, Melo Junior, L. C. M., Pereira, S. de F. P., Costa, A. R. de S., Faial, K. do C. F., Santos, L. P., Teixeira, O. M. M., Gonçalves, A. C. da S., Rocha, R. M. (2021) Saneamento e qualidade da água de consumo: Comunidade do Segredinho, Amazônia, Pará. *Nature and Conservation*, **14**(2), 100–110. <https://doi.org/10.6008/cbpc2318-2881.2021.002.0010>
- Anklam, F. R., Camilo, R., Battistelli, A. A. (2021) Evolução dos índices de saneamento básico no município de Arapongas-PR. *Revista Científica ANAP Brasil*, **14**(33) <https://doi.org/10.17271/19843240143320212896>
- Araújo, E. P., Cunha, H. F. A., Brito, A. U., Cunha, A. C. da. (2021) Indicadores de abastecimento de água e doenças de transmissão hídrica em municípios da Amazônia Oriental. *Engenharia Sanitária E Ambiental*, **26**(6), 1059–1068. <https://doi.org/10.1590/s1413-415220200179>
- Brasil (2007) *Lei no 11.445, de 5 de janeiro de 2007*. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico; e dá outras providências. Acesso em: 14 mar. 2022. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2007/Lei/L11445.htm.
- Brasil (2020) Lei no 14.026, de 15 de julho de 2020. Atualiza o marco legal do saneamento básico e dá outras providências. Acesso em: 29 jul. 2022. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/l14026.htm
- Brasil (2010) Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância Epidemiológica. Capacitação em monitorização das doenças diarréicas agudas – MDDA: manual do monitor/ Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Departamento de Vigilância Epidemiológica. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, p. 94.
- SNIS, Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2019). *Diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos*. Brasília, DF. Acesso em: 10 ago. 2019. Disponível em: <http://snis.gov.br/diagnostico-residuos-soldidos/diagnostico-rs-2017>
- Heller, L., Menicucci, T., D'Albuquerque, R., Brito, A. L. N., Sarti, Ultremare, F. (2018) Saneamento como política pública: um olhar a partir dos desafios do SUS. Rio de Janeiro: Centro de Estudos Estratégicos da Fiocruz, v. 1. 144pp.
- Howard, G., Bartram, J. (2003) Quantidade de água doméstica, nível de serviço e saúde. Organização Mundial da Saúde, 2003. Acesso em: 20 mar. de 2022. Disponível em: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/67884/WHO_SDE_WSH_03.02.pdf
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2019) *Amazônia Legal*. Acesso em: 20 mar. 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/cartas-e-mapas/mapas-regionais/15819>.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2018) *Projeção da população do Brasil por sexo e idade para o período de 2000 / 2060*. Acesso em: 13 mar. 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/populacao/9109-projecao-da?=&t=downloads>.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2020) *IBGE Educa*. Acesso em: 13 mar. 2022. Disponível em: <https://educa.ibge.gov.br/jovens/conheca-o-brasil/territorio/18307-biomas-brasileiros.html>
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2022) Produto Interno Bruto. Acesso em: 14 mar. 2022. Disponível em: <https://ibge.gov.br/explica/pib.php>
- IPEA, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (2019) Radar IDHM: evolução do IDHM e de seus índices componentes no período de 2012 a 2017. Brasília. Acesso em: 29 jul. 2022. Disponível em: <http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9150/1>
- Kuiava, V. A., Perin, A. T., & Chielle, E. O. (2019) Hospitalização e taxas de mortalidade por diarreia no Brasil: 2000-2015. *Ciência & Saúde*, **12**(2), 1-7. <https://doi.org/10.15448/1983-652x.2019.2.30022>

- Lobato, G. D. J. M., Jardim, M. A. G. (2014) Caracterização de indicadores de desenvolvimento sustentável na relação saúde e ambiente por meio das doenças relacionadas ao saneamento ambiental inadequado (DRSAI) *Brazilian Journal of Environmental Sciences (Online)*, **33**, 23-31.
- Moura, L., Landau, E. C., Ferreira, A. M. (2016) *Doenças Relacionadas ao Saneamento Ambiental Inadequado no Brasil*. In: LANDAU, E. C.; MOURA, L. *Variação Geográfica do Saneamento Básico no Brasil em 2010: domicílios urbanos e rurais*. Brasília, DF: Embrapa. p. 189-211.
- Oliveira, J. M., Lages, A. M. G., Dantas, N. F. (2009) *Indicadores de Desenvolvimento: Uma Resenha em Construção*. Revista de Economia Mackenzie, **8**(1), 76-101.
- Oliveira, AP de, Aguiar, ES de, & Pontes, AN (2020) Doenças tropicais negligenciadas e vulnerabilidades socioambientais nas capitais amazônicas. *Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento*, **9** (9), e502997502. <https://doi.org/10.33448/rsd-v9i9.7502>
- Paiva, R. F. da P. de S. P., Souza, M. F. da P. (2018) Associação entre condições socioeconômicas, sanitárias e de atenção básica e a morbidade hospitalar por doenças de veiculação hídrica no Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, **34**(1) <https://doi.org/10.1590/0102-311x00017316>
- Razzolini, M. T. P., Günther, W. M. R. (2008) Impactos na saúde das deficiências de acesso a água. *Saúde e Sociedade*, **17**(1), 21–32. <https://doi.org/10.1590/s0104-12902008000100003>
- Santos, F. F. S., Daltro Filho, J., Machado, C. T., Vasconcelos, J. F., Feitosa, F. R. S. (2018) O desenvolvimento do saneamento básico no Brasil e as consequências para a saúde pública. *Revista brasileira de meio ambiente*, **4**(1), 241-251.
- Santos, N. A. dos, Siqueira, A. H. B., Melo, M. L. D. de. (2016) Precipitação sobre a América do Sul e suas relações com a oscilação multidecadal do Atlântico e a oscilação do Atlântico Norte (rainfall over south and its relations with america swing multidecadal atlantic and swing the north atlantic) *Revista Brasileira de Climatologia*, **18**, 207-218. <https://doi.org/10.5380/abclima.v18i0.36302>
- Silva, G. M. de F., Zanchi, F. B., Silva, J. B. L. da, Bernardes, M. E. C. (2021) Disponibilidade Hídrica de uma Bacia Hidrográfica no Sul da Bahia. *Revista Brasileira de Geografia Física*, **14**(3), 1597. <https://doi.org/10.26848/rbgf.v14.3.p1597-1611>
- Silva, P. N. et al. (2018) Saneamento e saúde: entre os direitos humanos, a justiça ambiental e a promoção da saúde. Rio de Janeiro: Fiocruz. 74 pp.
- Siqueira, M. S., Rosa, R. dos S., Bordin, R., Nugem, R. de C., Siqueira, M. S., Rosa, R. dos S., Bordin, R., Nugem, R. de C. (2017) Internações por doenças relacionadas ao saneamento ambiental inadequado na rede pública de saúde da região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010-2014*. *Epidemiologia E Serviços de Saúde*, **26**(4), 795–806. <https://doi.org/10.5123/s1679-49742017000400011>
- Soboksa, N. E., Gari, S. R., Hailu, A. B., Mengistie Alemu, B. (2021) Childhood Malnutrition and the Association with Diarrhea, Water supply, Sanitation, and Hygiene Practices in Kersa and Omo Nada Districts of Jimma Zone, Ethiopia *Environmental Health Insights*, **15**, 1-9, <https://doi.org/10.1177/1178630221999635>
- Sousa, A. C. A. de. (2020) O que esperar do novo marco do saneamento? *Cadernos de Saúde Pública*, **36**(12): <https://doi.org/10.1590/0102-311x00224020>
- Souza, E. B., Ferreira, D. B. da S., Guimarães, J. T. F., Franco, V. D. S., Azevedo, F. T. M. de, Moraes, B. C. de, & De Souza, P. J. D. O. P. (2017) Padrões Climatológicos e Tendências Da Precipitação nos Regimes Chuvoso e Seco da Amazônia Oriental. *Revista Brasileira de Climatologia*, **21**, 81-93. <https://doi.org/10.5380/abclima.v21i0.41232>
- Ezklo, M., Javier Nieto, F. (2018) *Epidemiology: Beyond the Basics*. 4. ed. Burlington: Jones & Bartlett Learning, 578 pp.
- Teixeira, J. C., & Pungirum, M. E. M. de C. (2005) Análise da associação entre saneamento e saúde nos países da América Latina e do Caribe, empregando dados secundários do banco de dados da Organização Pan-Americana de Saúde - OPAS. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, **8**(4), 365–376. <https://doi.org/10.1590/s1415-790x2005000400005>

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

AQUAPONICS IN BRAZIL: REVIEW AND SURVEY ON WASTE MANAGEMENT PRACTICES

Larissa Bizon¹

* Marco Aurélio Soares de Castro¹

Recibido el 2 de agosto de 2022. Aceptado el 17 de abril de 2023

Abstract

Aquaponics is a food production technique that may be applied in the context of urban agriculture to help achieve food security and promote sustainable agriculture and production patterns, among other Sustainable Development Goals. Brazilian population is large and highly concentrated in urban areas and might benefit from this technique. Similar to any other production activity, aquaponic systems generate wastes that must be properly managed, but until now no study focused on waste generated on such systems or on management practices adopted by Brazilian producers; the goal of this article was to address both of these gaps. A systematic review identified waste streams generated on aquaponics, while management practices were seldom mentioned and addressed. A survey on producers located in 17 of the 27 Brazilian federal units helped confirm sludge, packaging waste, dead fish and unusable plant fractions as typical waste streams. It also identified a lack of concern for a more in-depth assessment of such streams to improve management practices, which tended to gravitate toward adequate and inadequate disposal. Finally, the article proposes management practices for each waste stream, drawing from strategies foreseen in Brazilian National Solid Waste Policy.

Keywords: aquaponic sludge; aquaponics; sustainable agriculture; urban agriculture; waste management.

¹ Postgraduate Program in Technology, School of Technology, University of Campinas, Brazil.

* Corresponding author: School of Technology, University of Campinas, Rua Paschoal Marmo, 1888, Zip Code: 13484-332 Limeira, SP, Brazil. Email: marcocastro@ft.unicamp.br

Introduction

Urban agriculture comprises agricultural activities adapted to economic and ecological systems of urban centers (Mougeot, 2000). Such practices include backyard gardens, community gardens or individual, vegetable gardens on roofs or greenhouses and bee keeping (Hammelman, 2019), as well as hydroponics and aquaponics. Marshall and Randhawa (2017) highlight the importance of urban agriculture in helping urban and peri-urban locations overcome large marginalization and poverty. For instance, of the 17 Sustainable Development Goals established by the 2030 Agenda, such practices may help “end hunger, achieve food security and improve nutrition and promote sustainable agriculture” (Goal 2) and “ensure sustainable consumption and production patterns” (Goal 12) (UN, 2015).

This might be the case with Brazil, the fifth largest country in the world by land area, with approximately 8.5 million km², with a population currently estimated in 214 million people (IBGE, 2022), 84.72% of whom live in urban areas (IBGE Educa, 2022). This large, highly concentrated population makes food security a challenge for Brazil. However, the Brazilian government has favored conventional agricultural systems, based on large-scale production of monocultures for export, with intense use of pesticides and chemical fertilizers, instead of small producers, more focused on organic food production (Nagib and Nakamura, 2020).

At the same time, aquaculture may benefit from high water availability, natural occurrence of species of interest and favorable climate conditions in the country (Brazil, 2013), but factors such as high production costs, low wages for producers, limitations of regional markets and fish mortality due to illnesses have limited its expansion. It also can lead to increased concentrations of nitrogen and phosphorous, causing eutrophication of water bodies, and organic matter on sediments, affecting oxygen availability (Henry-Silva and Camargo, 2008).

Hydroponics is a form of cultivation where plants roots are immersed in nutrient solutions without soil. Some of its benefits are pesticide reduction, less space for implantation and greater growth when compared to conventional cultivation (Santos, 2017). It also requires less water than conventional cultivation methods and presents good results with several vegetables (Cifuentes-Torres, 2020).

Nevertheless, over time, hydroponics revealed negative points as the need for constant maintenance, implying high costs and water consumption (Bontadine *et al.*, 2017). Water recirculation systems allowed lower water consumption per kilogram of fish produced (Azevedo *et al.*, 2014), but still faced difficulties regarding solid removal from water (Braz Filho, 2000).

Aquaponics combines hydroponics with fish production in a water recirculation system (Carneiro *et al.*, 2015). Unlike aquaculture systems, aquaponic effluents are not discarded: bacteria convert toxins such as ammonia from fish excreta into nitrite and then into nitrate,

which acts as a nutrient for plants which, in turn, function as filters, returning clean water to the fish tank (Javadzadeh *et al.*, 2019). This recirculation potentially reduces risks of environmental impacts such as soil contamination (Wu *et al.*, 2019), and water consumption is 90% lower than conventional production systems (Carneiro *et al.*, 2015).

Typical aquaponic systems are constituted by a fish farming tank, a mechanical filter for solids retention, a biofilter, a decanter and a hydroponic bed (Goddek *et al.*, 2015). In these systems, filter cleaning is fundamental, because nitrate or excess fish excreta accumulated in the bottom of the tank or in plant roots may prevent nutrient exchange, generating toxic substances (Rakocy *et al.*, 2006). Systems with fish densities greater than 10 kg m⁻³ generate significant amounts of waste (Carneiro *et al.*, 2015).

Such as any other food production technique, operation and maintenance of aquaponic systems generate waste. Poor feed digestion is a key factor for waste generation because it generates leftovers as well as fish excreta, which tend to settle in the tanks, becoming part of the sludge. Other reasons are feeding technique, inappropriate or low-quality food and overfeeding (Braz Filho, 2000). For each kilogram of feed, 0.3 kg of settleable solids are generated (Piper *et al.*, 1982).

In Brazil, Federal Law no. 12350/10 implemented the National Solid Waste Policy (NSWP), which establishes guidelines for integrated solid waste management. The NSWP classifies solid waste in eleven types according to their origin and three types according to their hazard level (Brazil, 2010). Bizon and Castro (2018) proposed classifying aquaponic systems waste as agriculture, forestry and farming waste because they are generated in agriculture and animal breeding. The Environmental Company of the State of São Paulo (CETESB) informs that these systems are not subjected to environmental licensing (CETESB, 2018) therefore their waste might be classified as nonhazardous/noninert (Licença, 2018). However, until now there are no explicit and/or extensive legal provisions about waste generated in aquaponic systems.

In this scenario, the goal of this study was to determine the typical waste streams generated on Brazilian aquaponic systems, as well as the current management practices adopted by local producers.

Materials and methods

Initially, interest in the term 'aquaponics' was assessed through Google Trends, a tool that provides a relative number of Google searches for a particular term (Vosen and Schmidt, 2011). It was used to quantify the searches on the term 'aquaponics' between January 2004 (earliest date available) and December 2021.

The quantitative evolution of academic studies on the subject ‘aquaponics’ was then assessed through searches on Scopus, Web of Science and Science Direct databases for the term, considering the same time interval. Afterwards, a systematic review of solid waste generated in aquaponic systems was conducted according to the following protocol:

- Research question: “*Which types of solid waste are generated on aquaponic systems?*”
- Databases used: Scopus, Web of Science, Science Direct
- Language: only articles written in English
- Keywords: “waste AND generation AND aquaponics”
- Publication year: from 2004 to 2022, in order to keep the range close to previous searches
- Publication type: articles and review articles
- Selection procedure: results of the databases searches were exported to the EndNote Web webtool. Afterwards, the articles underwent a three-step selection process: title, abstract and then full text reading.
- Inclusion/exclusion criteria: articles addressing only physicochemical analysis of the process were excluded.

The resulting articles underwent a screening process performed in My EndNote Web. The screening steps were exclusion of duplicates, reading of titles and exclusion of articles not actually related to the topic and reading of the abstract and full text of the remaining articles.

An additional search on the same databases and timespan focused on the Brazilian production in the field by using ‘aquaponics Brazil’ as keywords. Screening steps excluded duplicates, results that were only indexes or summaries, articles that only mentioned the term ‘aquaponics’ but were not related to the topic, articles without access to full text, articles where the term ‘Brazil’ did not refer to the country (appearing as a surname, e.g.) and articles on researches not conducted in Brazil.

Afterwards, a survey was prepared on the basis of researches proposed by Bizon and Castro (2018) and Mchunu *et al.* (2018) and applied to Brazilian owners of aquaponic systems for a diagnosis of waste generation and management practices. Once an official registry of aquaponics producers was not found in the country at the time of the research, the survey was published on a social network page with a national reach, in addition to disclosure via phone contact to a study group related to the topic. The data collection period was from December 23, 2020 to March 5, 2021.

Finally, based on survey answers and strategies mentioned in the reviews and the Brazilian NSW, the main waste streams generated on aquaponic systems were listed, along with potential management alternatives for each of them.

Results and discussion

According to Google Trends, research interest in ‘aquaponics’ evolved over time as shown in Fig. 1. Interest on the subject visibly peaked in 2013 and then diminished, albeit to a higher level than the initial years. No explanation was found for the 2013 peak.

The number of articles on aquaponics published in Scopus, Web of Science and Science Direct 164 grew steadily from 2010 until 2021, as Fig. 2 shows.

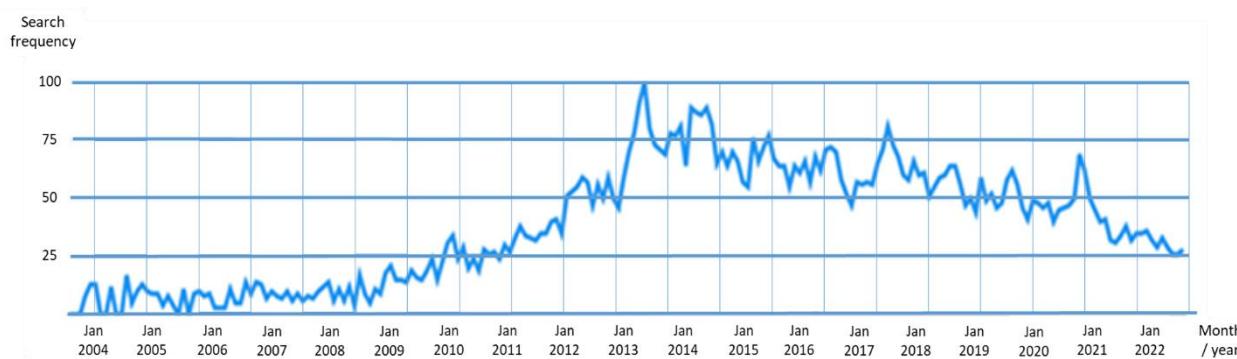


Figure 1. Worldwide research interest in ‘aquaponics’ (adapted from Google Trends, 2021).

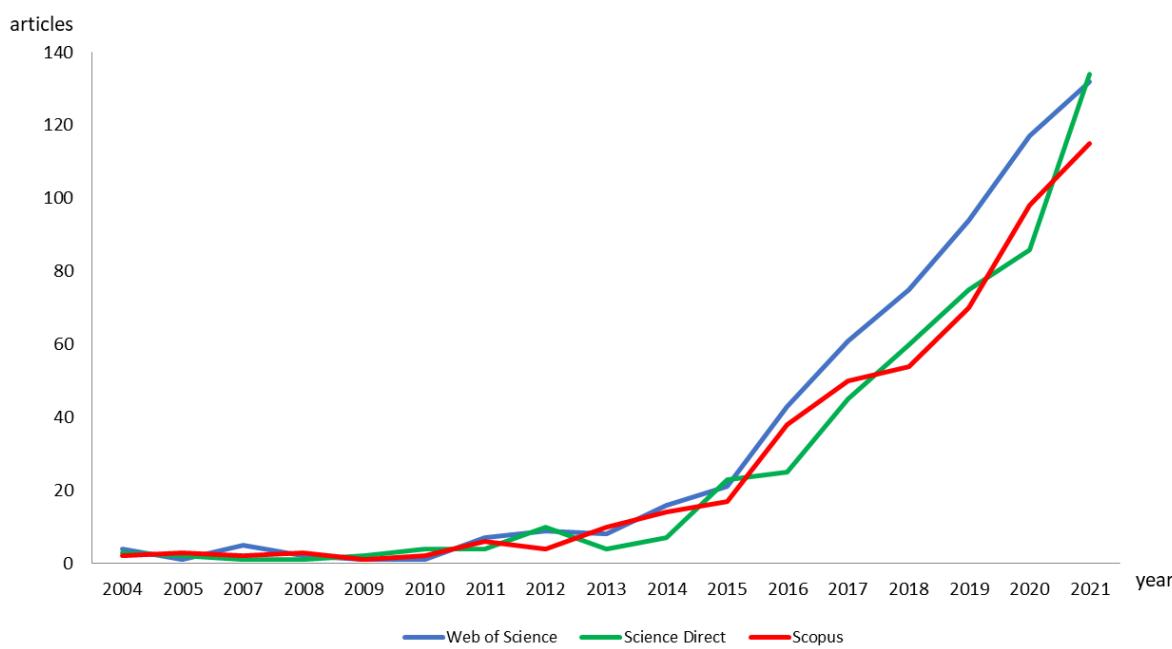


Figure 2. Articles on aquaponics published on Scopus, Science Direct and Web of Science.

Systematic review

Searches conducted on February 25, 2022 retrieved 213 articles: 11 from Web of Science, 197 from Science Direct and 5 from Scopus. The screening process reduced this set of articles to 13, as shown in Table 1.

Table 1. Steps of the systematic review on aquaponics.

Step	References
Initial searches	213
After exclusion of duplicates	204
After title reading	45
After abstract reading	16
After full-text reading	

Among these thirteen articles, Buzby and Lin (2014) and Li *et al.* (2019) discussed water quality in aquaponics, Eck *et al.* (2019) and Estim *et al.* (2019) addressed biofilter bacteria, and Ghamkar *et al.* (2020) and Cohen *et al.* (2018) analysed the life cycle of an aquaponic system. Calone *et al.* (2019) and Endut *et al.* (2010) assessed nutrients present in wastewater, Karimanzira *et al.* (2016) modelled an aquaponic system, König *et al.* (2018) analysed aquaponics as an emerging technological innovation, and David *et al.* (2022) examined the sustainability of urban aquaponics farms. Suárez-Cáceres *et al.* (2020) studied the feasibility of microscale polyculture, and Abusin and Mandikiana (2020) approached what was called 'aquaponics 4.0'.

The articles that specifically addressed some kind of waste stream mentioned fish excreta (Abusin and Mandikiana, 2020), food particles and dust in the filter (Estim *et al.*, 2019), as well as solids and fish or vegetable parts that cannot be consumed or marketed (Ghamkar *et al.*, 2020). A study based on Life Cycle Assesment identified fish feed as one of the largest inputs of the system (Chen *et al.*, 2018). Indeed, Estim *et al.* (2019) mentioned removal of waste feed, fish waste and dead algae when cleaning the bottom of the fish tank, as well as fish mortality. Karimanzira *et al.* (2016) confirmed the types of waste found in aquaponic filters; also, through software simulation, classified the wastes generated in the aquaculture tank as readily biodegradable substrate; not readily biodegradable substrate; inert soluble organic material; inert particulate organic material; particulate products of biomass degradation; active heterotrophic biomass; and active autotrophic biomass.

The review did not find specific discussions on waste management alternatives or possible influences of process parameters on waste generation. An experiment on a 195 m² aquaponic farm revealed that the use of an anaerobic biodigester helped prevent the disposal of 255 liters

of sludge and 16.72 kg of organic matter over a year (David *et al.*, 2022), but the lack of other results prevented generalizations or average calculations.

The articles mentioned fish excreta, leftover feed, dust, algae, dead fish and nonconsumable vegetables as typical waste streams, originated in the fish tank or in the filter, the latter being the only one stemming from vegetable cultivation. Another finding is that these wastes are mostly organic, except for dust, which requires further analysis to determine its origin.

Review of Brazilian production

Searches on Brazilian production on the topic initially returned 139 results, later narrowed down to 27 articles, as shown in Table 2:

Table 2. Steps of the review on Brazilian production on aquaponics.

Step	References
Initial searches	139
Exclusion of duplicates	127
Exclusion of indexes and summaries	115
Exclusion of articles not related to 'aquaponics'	92
Exclusion of articles without access to full text	89
Exclusion of articles where 'Brazil' did not refer to the country	77
Exclusion of articles on studies not conducted on Brazil	27

Brazilian articles on aquaponics address some key points mentioned below:

- evaluation of different systems (Rocha *et al.*, 2017; Pinho *et al.*, 2021a), system scales (David *et al.*, 2022), combinations of vegetable and fish species (Pinho *et al.*, 2015; 2017; 2018; 2021b; Lima *et al.*, 2021), and vegetable and shrimp species (Pinheiro *et al.*, 2017; 2020; Lima *et al.*, 2019; Shardong *et al.*, 2020);
- comparison of 'traditional' and 'alternative' fish species (Pinho *et al.*, 2021c) and multitrophic systems with shrimp and tilapia cultures (Poli *et al.*, 2019);
- influence of parameters such as hydroponic solution concentrations (Sterzelecki *et al.*, 2021), fish densities (Hundley *et al.* 2018), nutrient supplementation techniques (Doncato and Costa, 2021), irrigation regimes (Silva *et al.*, 2022), salinity (Lenz *et al.*, 2017) and levels of crude protein in fish diets (Pinho *et al.*, 2021d) on system performance;
- strategies for preventing mineral deficiency in plants (Cerozi, 2020);
- adoption of aquaponics for familiar food production in urban (Colucci and Sganetta, 2021) and rural areas (Silva and Van Passel, 2020), including assessment of drivers and barriers (Brewer *et al.*, 2021);
- remote monitoring of water quality (Valero *et al.*, 2020).

Most studies do not address waste streams that stem from aquaponic systems. Also, management alternatives for fish excreta are not addressed; the exceptions are Lenz *et al.* (2021a) and Lenz (2021b), where sludge removed from an aquaponic system was applied to soil to compare vegetable growth in this medium with aquaponic cultivation.

The review did not find investigations on possible influences of process parameters on aquaponic waste generation rates.

Case study

A total of 89 owners of aquaponic systems took part in the survey. They are located in 17 of the 27 Brazilian federal units (26 states and one Federal District), as shown in Fig. 3; the number of participants in each of the 17 units is presented in brackets.

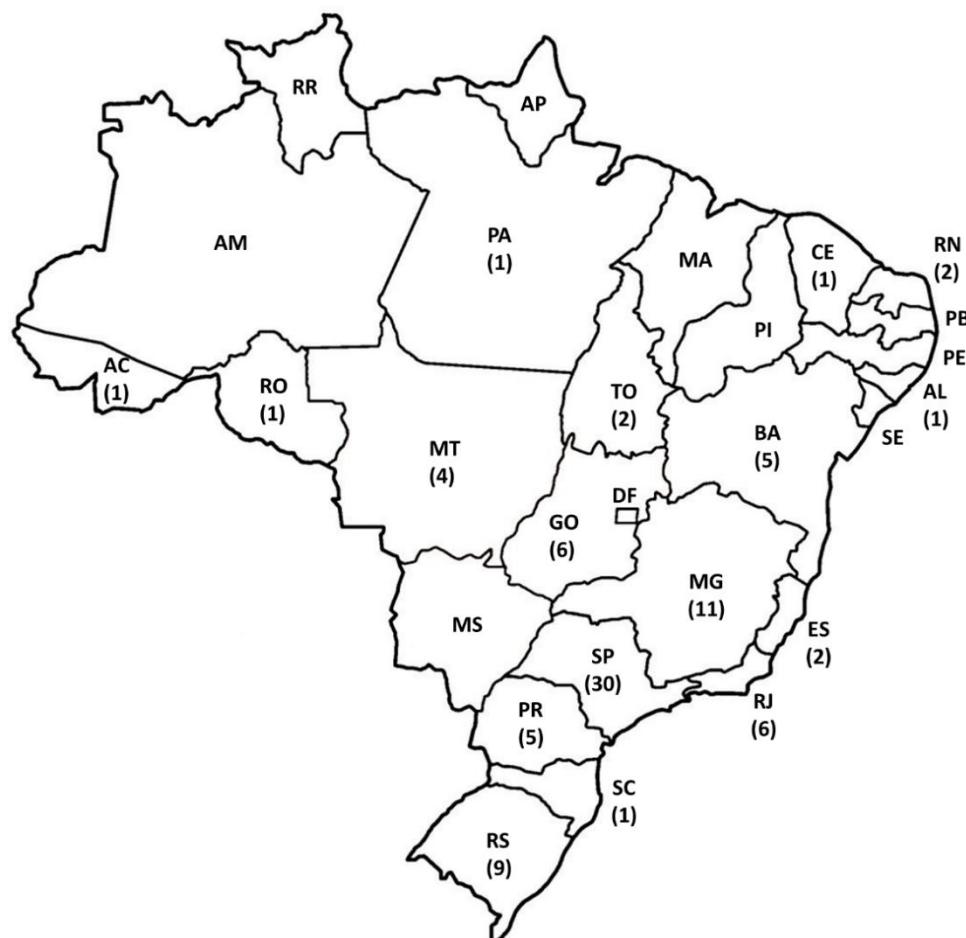


Figure 3. Geographic distribution of survey participants in Brazil (adapted from Depositphotos, 2021)

Participants' concentration was perceptible: seven Federal Units accounted for over 80% of the answers, and the state of São Paulo (the most populated and rich state of Brazil) alone accounted for one third of them.

Of all the systems, 25 are classifiable as home-based - according Somerville *et al.* (2014), systems that use up to 1000 l of water and a hydroponic space of 3 m² are 'household systems' - and 54 are commercial-scale.

Ten of the 89 producers focus on growing vegetables, while 18 prioritize fish farming, and 61 focus on both. Tilapia was the fish most used (70%), while lettuce was the most grown vegetable (66%).

Regarding the ability in identifying diseases in plants, two producers affirmed to be specialists, while the majority (72%) reported having basic notions. When producers notice signs of deficiency in the plants, the most common measures are adding nutrient solutions (50%) and increasing the amount of feed (28%).

When asked about waste streams, 18 producers mentioned food packaging, but few specified the material, citing plastic, raffia and polyethylene bags. Sludge removed by filter cleaning was also addressed, and its destination is shown in Fig. 4; almost half (47.9%) of responding producers use it for direct fertilization of other cultures, while 9.4% send it to composting areas; disposal, recirculation and biodigestion were also mentioned, in descending order. Approximately 30% of the producers did not answer the question.

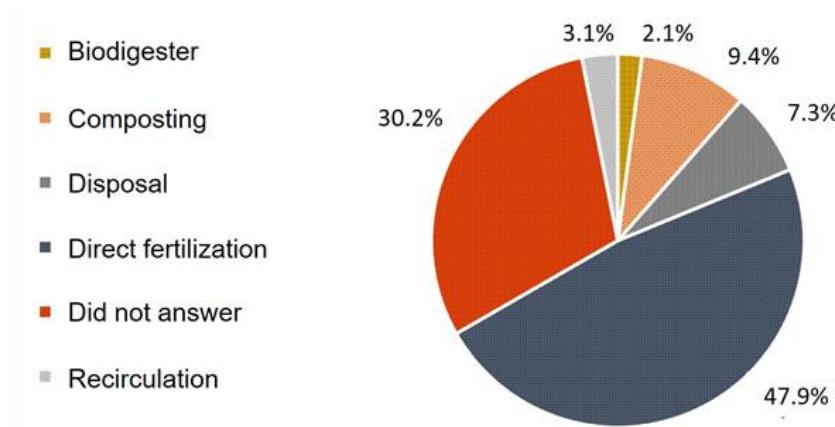


Figure 4. Strategies for sludge disposal adopted by Brazilian aquaponic producers

An open question allowed to identify additional types of waste: nylon bags, pruning of wilted plants or leaves, plastic cups (used to grow the seedlings), leftover food, PET bottles, leftover materials such as pipes, silicone tubes and acrylic blankets.

The answers indicated a lack of concern about characterizing waste types and quantities more precisely, regardless of systems scales: none of the responses mentioned the exact amounts of sludge or solid waste generated. Table 3 shows the destinations given by producers to each type of waste.

Table 3. Current strategies for aquaponic waste management adopted by Brazilian producers.

Waste material	Management strategy						
	Reuse	Recycling	Reverse Logistics	Disposal	Composting / vermicomposting	Biodigestion	Fertilization
Unused pipe				X			
Plastic cup					X		
Fish excreta				X	X	X	X
Plastic packaging		X		X			
Withered leaves					X	X	X
Acrylic blanket				X			
Leftover feed				X			X
Feed bags	X	X	X	X			
Silicone tubes					X		

Waste disposal was the most frequent alternative, which indicates that inadequate practices might be very common, despite the mentions to composting, fertilization and recycling.

Survey results confirm that aquaponic systems waste often requires simple management strategies to be diverted from landfills, and that should be made clear to producers. In this sense,

proposals for environmentally adequate destinations for these wastes are summarized in Table 4, according to the hierarchy of strategies adopted by the National Solid Waste Policy:

Table 4. Management alternatives for aquaponics waste.

Waste	Management alternative
Withered leaves, dead vegetables	Composting (Judge et al 2017) Vermicomposting (Forchino et al, 2017)
Plant pruning	Composting (Manríquez-Altamirano et al, 2020)
Sludge	Soil fertilizing (Lenz et al, 2021a; b) Composting (Judge et al 2017; Delaide et al, 2019; Reinhardt et al, 2019) Vermicomposting (Reinhardt et al, 2019) Anaerobic digestion (Delaide et al, 2019)
Dead fish	Landfill disposal (Sitjà-Bobadilla and Oidtmann, 2017)
Packaging/bags	Recycling (Manriquez-Altamirano et al , 2020)
Plastic cups	Recycling (Manriquez-Altamirano et al , 2020)
Feed bags	Recycling (Manriquez-Altamirano et al , 2020)
Raffia sacks	Reuse, recycling (Sayadi-Gmada et al, 2020)
PET bottle	Recycling (Manriquez-Altamirano et al, 2020)
Batting	Recycling and reuse (Sandin and Peters, 2018)
Pipe	Recycling (Manriquez-Altamirano et al, 2020)
Silicone caulk tubes	Disposal, recycling (ASI, 2022; Henkel, 2022)
Dust	subject to further analysis

Regarding some of these waste streams, it is worth noting that:

- leftover feed, reported by producers, tends to settle in the tanks and become part of the sludge, as mentioned before;
- disposal of dead fish must be immediate, as they may serve as a disease source to the remaining stock, as well as fouling the water when decomposing, should be removed from the tank and disposed of immediately to avoid attacks of predators (Sitjà-Bobadilla and Oidtmann, 2017);
- raffia can be reused for up to 4 years, and then recycled (Sayadi-Gmada et al, 2020);
- polyester-based batting, pipes and silicone caulk tubes are used to set up structures and therefore are typically generated only in initial stages of the system. Silicone caulk tubes are made of HDPE, but the frequent presence of silicone residues in used cartridges, which cannot be separated with current methods, have prevented their proper recycling (ASI, 2022). A recently considered solution seeks to convert used cartridges into lightweight aggregate for utilization on cementitious based building blocks (Henkel, 2022).

Conclusion

Brazil, with its large urban population, can benefit from aquaponic systems for food production, given its large urban population. The work reported here identified a crescent but small number of articles addressing aquaponics in the country, but none of them focused on waste management aspects, as this text does.

Survey results indicated that, although most responding producers had installations for commercial purposes, information on waste generation is rarely kept. Additionally, management practices are not well defined, and many wastes are discarded or receive a destination that is not always appropriate.

The review and the survey showed that aquaponics waste is comprised of materials that can be recycled or composted without any special pre-treatment, which eases up management. Aquaponic sludge is the most typical waste stream of these systems, however few studies have assessed proper management alternatives. In this sense, in order to assess and promote adequate practices for managing aquaponic waste in general - and aquaponic sludge in particular -, additional research on its resource recovery potential is much needed.

References

- Abusin, S.A.A., Mandikiana, B.W. (2020) Towards sustainable food production systems in Qatar: Assessment of the viability of aquaponics. *Global Food Security*, **25**, 2020, 100349. <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2020.100349>
- ASI, Adhesives & Sealants Industry (2022) Recycling Silicone Sealant Cartridges. Accessed 24 March 2023, available at: <https://www.adhesivesmag.com/articles/99155-recycling-silicone-sealant-cartridges>
- Azevedo, V.G., Neto, H.G., Almeida, H.L.P.S., Sanches, E.G. (2014) Sistemas de Recirculação para cultivo de peixes marinhos – Procedimento Operacional Padrão (POP). Accessed 08 February 2020, available at: https://www.researchgate.net/profile/Venancio_Azevedo/publication/267568293_Sistemas_de_Recirculacao_para_Cultivo_de_Peixes_Marinhos_-_Procedimento_Operacional_Padrao_POP/links/545296490cf26d5090a37727.pdf (In Portuguese)
- Bizon, L., Castro, M.A.S. (2018) Caracterização e propostas para gerenciamento de resíduos sólidos gerados em um sistema de aquaponia. *Proceedings of the XV National Congress on the Environment*, Poços de Caldas, Brazil. Accessed 20 January 2019, available at: <https://www.meioambientepecos.com.br/Anais2018/Gerenciamento%20de%20Res%C3%ADduos%20S%C3%BDlidos%20e%20L%C3%A7%C3%A3os/276.%20CARACTERIZA%C3%87%C3%83O%20E%20PROPOSTAS%20PARA%20GERENCIAMENTO%20DE%20RES%C3%83OS%20S%C3%93LIDOS%20GERADOS%20EM%20SISTEMAS%20DE%20AQUAPONIA.pdf> (In Portuguese)
- Bontadine, A.S., Lima, M.C., Kratz, D., Antunes, G., Hort, H., Martins, J.M., Pinheiro, L., Pontara, M.S., Schalm, M., Rothbarth, C., Bieging, J., Nazario J. (2017) Projeto e construção de um sistema de aquaponia para cultivação de chás e temperos em residências. Accessed 08 February 2020, available at: <http://www.labcti.ufsc.br/aquaponia> (In Portuguese)
- Braz Filho, M.S.P. (2000) *Qualidade na produção de peixes em sistemas de recirculação de água*. Dissertation (Postgraduate Program in Quality Control in Companies). Centro Universitário Nove de Julho, São Paulo, 37 f. (In Portuguese)

Brazil (2010) Federal Law No. 12.305/2010. *Política Nacional de Resíduos Sólidos*. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 3 ago. 2010 (*In Portuguese*).

Brazil (2013) Ministry of Fishing and Aquaculture. Boletim estatístico de pesca e aquicultura 2011, Accessed 12 April 2018, available at:

https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/biblioteca/download/estatistica/est_2011_bol_bra.pdf (*In Portuguese*).

Brewer, A., Alfaro, J.F., Malheiros, T.F. (2021) Evaluating the capacity of small farmers to adopt aquaponics systems: Empirical evidence from Brazil. *Renewable Agriculture and Food Systems*, **36**(4), 1-9. <https://doi.org/10.1017/S174217052000040X>.

Buzby, K.M., Lin, L. (2014) Scaling aquaponic systems: Balancing plant uptake with fish output. *Aquacultural Engineering*, **63**(2014), 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2014.09.002>

Calone, R., Pennisi, G., Morgenstern, R., Sanyé-Mengual, E., Lorleberg, W., Dapprich, P., Winkler, P., Orsini, F., Gianquinto, G. (2019) Improving water management in European catfish recirculating aquaculture systems through catfish-lettuce aquaponics. *Science of The Total Environment*, **687**, 759-767. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.167>

Carneiro, P.C.F., Morais, C.A.R.S., Nunes, M.U.C., Maria, A.N., Fujimoto, R.Y. (2015) Produção Integrada de Peixes e Vegetais em Aquaponia. *Documentos* 189. Embrapa Tabuleiros Costeiros, 27 p.

Castilho-Barros, L., Almeida, F.H., Henriques, M.B., Seiffert, W.Q. (2018) Economic evaluation of the commercial production between Brazilian samphire and whiteleg shrimp in an aquaponics system. *Aquaculture International*, **26**(5), 1187-1206. <https://doi.org/10.1007/s10499-018-0277-8>

Cerozi, B.D. (2020) Fulvic acid increases iron bioavailability in aquaponic systems: Theoretical designs and practical considerations to prevent iron deficiency in plants. *Aquacultural Engineering*, **90**, 102091. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2020.102091>

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2018) *Licenciamento ambiental*. Accessed 31 May 2018, available at: <http://cetesb.sp.gov.br/licenciamentoambiental/outrosdocumentos/#1505276168403-123f1e6f-7bc3> (*In Portuguese*)

Cifuentes-Torres, L., Mendoza-Espinosa, L.G., Correa-Reyes, G., Daesslé, L.W. (2020) Hydroponics with wastewater: a review of trends and opportunities. *Water and Environment Journal*, **35**, 166-180. <https://doi.org/10.1111/wej.12617>

Cohen, A., Malone, S., Morris, Z., Weissburg, M., Bras, B. (2018) Combined Fish and Lettuce Cultivation: An Aquaponics Life Cycle Assessment. *Procedia CIRP*, **69**, 551-556. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.11.029>

Colucci, A., Sganzzetta, L.M. (2021) Chapter Sixteen - PolimiparaRocinha urban regeneration process: The role of "food design" for the sustainability of the Rocinha Favela in Rio de Janeiro. In: Massari S (ed.). *Transdisciplinary Case Studies on Design for Food and Sustainability*. Woodhead Publishing, 263-281. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817821-8.00002-3>

Corrêa, R.S., Fonseca, Y.M.F., Corrêa, A.S. (2007) Produção de biossólido agrícola por meio da compostagem e vermicompostagem de lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **11**(4), 420-426. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662007000400012> (*In Portuguese*)

David, L.H., Pinho, S.M., Agostinho, F., Costa, J.I., Portella, M.C., Keesman, K.J., Garcia, F. (2022) Sustainability of urban aquaponics farms: An energy point of view. *Journal of Cleaner Production*, **331**, 129896. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129896>

Delaide, B., Monsees, H., Gross, A., Goddek, S. (2019). Aerobic and Anaerobic Treatments for Aquaponic Sludge Reduction and Mineralisation. In Goddek, S., Joyce, A., Kotzen, B., Burnell, G.M. (Eds.) *Aquaponics Food Production Systems*. Springer, Cham, 247-266. https://doi.org/10.1007/978-3-030-15943-6_10

Depositphotos. Map of Brazil. Accessed 21 January 2022, available at: https://static8.depositphotos.com/1100878/834/i/600/depositphotos_8347343-stock-photo-map-of-brazil-with-states.jpg

- Doncato, K.B., Costa, C.S.B. (2021) Micronutrient supplementation needs for halophytes in saline aquaponics with BFT system water. *Aquaculture*, **531**, 735815. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2020.735815>
- Eck, M., Sare, A.R., Massart S., Schmautz Z., Junge R., Smits, T.H.M., Jijakli, M.H. (2019) Exploring Bacterial Communities in Aquaponic Systems. *Water*, **11**(2), 260. <https://doi.org/10.3390/w11020260>
- Endut, A., Jusoh, A., Ali, N., Wan Nik, W.B., Hassan, A. (2010) A study on the optimal hydraulic loading rate and plant ratios in recirculation aquaponic system. *Bioresource Technology*, **101**(5), 1511-1517. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.040>
- Estim, A., Saufie, S., Mustafa, S. (2019) Water quality remediation using aquaponics subsystems as biological and mechanical filters in aquaculture. *Journal of Water Process Engineering*, **30**, 100566. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.001>
- Forchino, A. A.; Lourguioui, H.; Brigolin, D.; Pastres, R. (2017) Aquaponics and sustainability: The comparison of two different aquaponic techniques using the Life Cycle Assessment (LCA). *Aquacultural Engineering*, **77**, 80-88. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2017.03.002>
- Ghamkhar, R., Hartleb, C., Wu, F., Hicks, A. (2020) Life cycle assessment of a cold weather aquaponic food production system. *Journal of Cleaner Production*, **244**: 118767. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118767>
- Goddek, S., Delaide, B., Mankasingh, U., Ragnarsdottir, K.V., Jijakli, H., Thorarinsdottir, R. (2019) Challenges of sustainable and commercial aquaponics. *Sustainability*, **7**(4), 4199-4224. <https://doi.org/10.3390/su7044199>
- Google Trends (2021). Research interest in 'aquaponics'. Accessed 16 December 2021, available at <https://trends.google.com/trends/explore?q=aquaponics&geo=BR>
- Hammelman, C. (2019) Challenges to supporting social justice through food system governance: examples from two urban agriculture initiatives in Toronto. *Environment and Urbanization*, **31**(2), 481-496. <https://doi.org/10.1177/0956247819860114>
- Henkel (2022) Henkel named CRDC as winner of unique 'Seal the Cycle' initiative. Accessed 24 March 2023, available at: <https://www.henkel.com/press-and-media/press-releases-and-kits/2022-03-18-henkel-named-crdc-as-winner-of-unique-seal-the-cycle-initiative-1633876>
- Henry-Silva, G.G., Camargo, A.F.M. (2008) Impacto das atividades de aquicultura e sistemas de tratamento de efluentes com macrófitas aquáticas – relato de caso. *Boletim do Instituto de Pesca*, **34**(1), 163-173. Accessed 20 March, 2022, available at: [\(In Portuguese\)](https://www.pesca.sp.gov.br/boletim/index.php/bip/article/view/782)
- Hundley, G.C., Navarro, F.K.S.P., Ribeiro, O.P., Navarro, R.D. (2018) Integration of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus* L.) production *Origanum majorana* L. and *Ocimum basilicum* L. using aquaponics technology. *Acta Scientiarum-Technology*, **40**(1), 7. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v40i1.35460>
- IBGE, Instituto Brasileiro De Geografia e Estatística (2022) Information on Brazil. Accessed 20 March, 2022, available at: <https://www.ibge.gov.br/>
- IBGE Educa (2022). População rural e urbana. Accessed March 01 2022, available at [\(In Portuguese\)](https://educa.ibge.gov.br/jovens/conheca-o-brasil/populacao/18313-populacao-rural-e-urbana.html)
- Javadzadeh, P., Park, S., Whitworth, C. (2019) *Optimizing the Profit of a Medium Scale Home Aquaponics System*. Accessed 21 January 2022, available at: [https://www.researchgate.net/publication/338396878 Optimizing the Profit of a Medium Scale Home Aquaponics System?channel=doi&linkId=5e124b0b92851c8364b26fff&showFulltext=true](https://www.researchgate.net/publication/338396878_Optimizing_the_Profit_of_a_Medium_Scale_Home_Aquaponics_System?channel=doi&linkId=5e124b0b92851c8364b26fff&showFulltext=true)
- Junge, R.; König, B.; Villarroel, M.; Komives, T.; Jijakli, M.H. (2017) Strategic Points in Aquaponics. *Water*, **9**(3), 182. <https://doi.org/10.3390/w9030182>
- Karimanzira, D., Keesman, K.J., Kloas, W., Baganz, D., Rauschenbach, T. (2016) Dynamic modelling of the INAPRO aquaponic system. *Aquacultural Engineering*, **75**, 29-45. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2016.10.004>

König, B.; Janker, J.; Reinhardt, T.; Villarroel, M.; Junge, R. (2018) Analysis of aquaponics as an emerging technological innovation system. *Journal of Cleaner Production*, **180**, 232-243.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.037>

Lenz, G.L., Loss, A., Lourenzi, C.R., Lopes, D.L.A., Siebeneichler, L.D.M., Brunetto, G. (2021b) Lettuce growth in aquaponic system and soil fertilized with fish sludge. *Aquaculture Research*, **52**, 5008-5021.
<https://doi.org/10.1111/are.15372>

Lenz, G.L., Durigon, E.G., Lapa, K.R., Emerenciano, M.G.C. (2017) Lettuce (*Lactuca sativa*) production with effluent from a tilapia culture maintained in BFT and low salinity. *Boletim Do Instituto De Pesca*, **43**(4), 614-630.
<https://doi.org/10.20950/1678-2305.2017v43n4p614>

Lenz, G.L., Loss, A., Lourenzi, C.R., Lopes, D.L.A., Siebeneichler, L.M., Brunetto, G. (2021a) Common chicory production in aquaponics and in soil fertilized with aquaponic sludge. *Scientia Horticulturae*, **281**, 109946.
<https://doi.org/10.1016/j.scientia.2021.109946>

Li, C., Zhang, B., Luo, P., Shi, H., Li, L., Gao, Y., Lee, C.T., Zhang, Z., Wu, W. (2019) Performance of a pilot-scale aquaponics system using hydroponics and immobilized biofilm treatment for water quality control. *Journal of Cleaner Production*, **208**, 274-284. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.170>

Licença. Instalações de aquaponia. April 12, 2018 (message received by marcocastro@ft.unicamp.br) (In Portuguese)

Lima, J.D., Bastos, A.M., Duarte, S.S., Santos, U.R.A. (2021) Are artificial semi-dry wetlands efficient in wastewater treatment from different fish densities and for lettuce production? *International Journal of Environmental Science and Technology*. Epub ahead of print 21 October 2021. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03703-6>

Lima, J.D., Duarte, S.S., Bastos, A.M., Carvalho, T. (2019) Performance of an aquaponics system using constructed semi-dry wetland with lettuce (*Lactuca sativa L.*) on treating wastewater of culture of Amazon River shrimp (*Macrobrachium amazonicum*). *Environmental Science and Pollution Research*, **26**(13), 13476-13488.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-04496-5>

Manríquez-Altamirano, A., Sierra-Pérez, J.; Muñoz, P., Gabarrell, X. (2020) Analysis of urban agriculture solid waste in the frame of circular economy: Case study of tomato crop in integrated rooftop greenhouse. *Science of The Total Environment*, **734**, 139375. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139375>

Marshall, F., Randhawa, P. (2017) Tackling poverty and food security: lessons from India's peri-urban frontier. *International Institute for Environment and Development*, p. 1-4. Accessed 21 January 2022, available at <http://www.jstor.org/stable/resrep02592>

Mchunu, N., Lagerwall, G., Senzanje, A. (2018) Aquaponics in South Africa: Results of a national survey. *Aquaculture reports*, **12**, 12-19. <https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2018.08.001>

Mougeot, L.J.A. (2000) Urban agriculture: definition, presence, potential and risks. In: Bakker N, Dubbeling M, Gundel S, Sabel-koschella U and Zeeuw, H. (Ed.). *Growing cities, growing food: urban agriculture on the policy agenda*. Feldafing, Deutsche Stiftung fur Internationale Entwicklung (DSE), 1-42.

Nagib, G., Nakamura, A.C. (2020) Urban agriculture in the city of São Paulo: New spatial transformations and ongoing challenges to guarantee the production and consumption of healthy food. *Global Food Security*, **26**, 1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.gfs.2020.100378>

Pinheiro, I., Arantes, R., Espírito Santo, C.M., Vieira, F.N., Lapa, K.R., Gonzaga, L.V., Fett, R., Barcelos-Oliveira, J.L., Seiffert, W.Q. (2017) Production of the halophyte *Sarcocornia ambigua* and Pacific white shrimp in an aquaponic system with biofloc technology. *Ecological Engineering*, **100**, 261-267.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.12.024>

Pinheiro, I., Carneiro, R.F.S., Vieira, F.N., Gonzaga, L.V., Fett, R., Costa, A.C.O., Magallón-Barajas, F.J., Seiffert, W.Q. (2020) Aquaponic production of *Sarcocornia ambigua* and Pacific white shrimp in biofloc system at different salinities. *Aquaculture*, **519**, 1183–1184. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2019.734918>

Pinho, S.M., David, L.H.C., Goddek, S., Emerenciano, M.G.C., Portella, M.C. (2021b) Integrated production of Nile tilapia juveniles and lettuce using biofloc technology. *Aquaculture International*, **29**(1), 37-56.
<https://doi.org/10.1007/s10499-020-00608-y>

- Pinho, S.M., David, L.H., Garcia, F., Keesman, K.J., Portella, M.C., Goddek, S. (2021c) South American fish species suitable for aquaponics: a review. *Aquaculture International*, **29**(4), 1427-1449. <https://doi.org/10.1007/s10499-021-00674-w>
- Pinho, S.M., Lima, J.P., David, L.H., Emerenciano, M.G.C., Goddek, S., Verdegem, M.C.J., Keesman, K.J., Portella, M.C. (2021a) FLOCponics: The integration of biofloc technology with plant production. *Reviews in Aquaculture*, **00**, 1-29. <https://doi.org/10.1111/raq.12617>
- Pinho, S.M., de Mello, G.L., Fitzsimmons, K.M., Emerenciano, M.G.C. (2018) Integrated production of fish (pacu *Piaractus mesopotamicus* and red tilapia *Oreochromis* sp.) with two varieties of garnish (scallion and parsley) in aquaponics system. *Aquaculture International*, **26**(1), 99-112. <https://doi.org/10.1007/s10499-017-0198-y>
- Pinho, S.M., Lima, J.P., David, L.H., Oliveira, M.S., Goddek, S., Carneiro, D.J., Keesman, K. J., Portella, M.C. (2021d) Decoupled FLOCponics systems as an alternative approach to reduce the protein level of tilapia juveniles' diet in integrated agri-aquaculture production. *Aquaculture*, **543**(13). <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2021.736932>
- Pinho, S.M., Molinari, D., de Mello, G.L., Fitzsimmons, K.M., Emerenciano, M.G.C. (2017) Effluent from a biofloc technology (BFT) tilapia culture on the aquaponics production of different lettuce varieties. *Ecological Engineering*, **103**, 146-153. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.03.009>
- Piper, R.G., McElwain, I.B., Orme, L.E., Mccraren, J.P., Folwer, L. G., Leonard, J.R. (1982) Fish hatcheries Management. US Fish and Wildlife Service, Washington DC.
- Poli, M.A., Legarda, E.C., de Lorenzo, M.A., Pinheiro, I., Martins, M.A., Seiffert, W.Q., do Nascimento, V.F. (2019) Integrated multitrophic aquaculture applied to shrimp rearing in a biofloc system. *Aquaculture*, **511**, 812-813. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2019.734274>
- Rakocy, J.E., Losordo, T.M., Masser, M.P. (2006) Recirculating aquaculture tank production systems: aquaponics: integrating fish and plant culture. *Aquaculture Center Publications*, **454**, 1-7.
- Reinhardt, T., Hoevenaars, K., Joyce, A. (2019) Regulatory Frameworks for Aquaponics in the European Union. In Goddek, S., Joyce, A., Kotzen, B., Burnell, G.M. (Eds), *Aquaponics Food Production Systems*, Springer, Cham, 501-522. https://doi.org/10.1007/978-3-030-15943-6_20
- Rocha, A.F., Biazzetti, M.L., Stech, M.R., da Silva, R.P. (2017) Lettuce production in aquaponic and biofloc systems with silver catfish *Rhamdia quelen*. *Boletim Do Instituto De Pesca*, **43**, 64-73. <https://doi.org/10.20950/1678-2305.2017.64.73>
- Sandin, G. Peters, G. M. (2018) Environmental impact of textile reuse and recycling – A review, *Journal of Cleaner Production*, **184**, 353-365. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.266>
- Santos, A.A. (2017) Sistema de cultivo hidropônico. *Proceedings of the IV SIMTEC - FATEC Technology Symposium*, Taquaritinga, Brazil. (In Portuguese)
- Sayadi-Gmada, S.; Torres-Nieto, J.M.; Parra Gómez, S.; García-García, M.C.; Parra-López, C. (2020) Critical point analysis in solid inorganic waste production in the protected cultivation systems in Almeria - approaches to reduce the impact. *Acta Horticultae*, **1268**, 205-212. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2020.1268.27>
- Sitjà-Bobadilla, A.; Oidtmann, B. (2017) Integrated Pathogen Management Strategies in Fish Farming. In: Galina Jeney, G (ed.). *Fish diseases: Prevention and control strategies*, Academic Press, 119-144. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804564-0.00005-3>
- Schardong, R.M.F., Moro, M.F., Bonilla, O.H. (2020) Aquaponic system with white shrimp *Litopenaeus vannamei* rearing and production of the plants *Batis maritima*, *Sarcocornia neei* and *Sporobolus virginicus*. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **63**, 1-12. <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2020190118>
- Silva, H.V., Martins, M.A., Santo, C.M.E., Vieira, F.N., Rezende, P.C., Gonzaga, L.V., Fett, R., Seiffert, W.Q. (2022) Aquaponic production of sea asparagus and Pacific white shrimp using biofloc technology: Different irrigation regimes affect plant production of bioactive compounds and antioxidant capacity. *Aquaculture Research*, **53**(3), 1001-1010. <https://doi.org/10.1111/are.15641>

- Silva, M.F.E, Van Passel, S. (2020) Climate-smart agriculture in the northeast of Brazil: an integrated assessment of the aquaponics technology. *Sustainability*, **12**(9), 15. <https://doi.org/10.3390/su12093734>
- Somerville, C., Cohen, M., Pantanella, E., Stankus, A., Lovatelli, A. (2014) Small-scale aquaponic food production. Integrated fish and plant farming. *FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper*, 589:262.
- Sterzelecki, F.C., Santos, G.R., Gusmão, M.T.A., Carvalho, T.C.C., Reis, A.R., Guimarães, R., Santos, M.L.S., Melo, N.F.A.C., Luz, R.K., Palheta, G.D.A. (2021) Effects of hydroponic supplementation on Amazon river prawn (*Macrobrachium amazonicum* Heller, 1862) and lettuce seedling (*Lactuca sativa L.*) development in aquaponic system. *Aquaculture*, **543**, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2021.736916>
- Suárez-Cáceres, G.P., Fernández-Cabanás, V.M., Lobillo-Eguíbar, J., Pérez-Urrestarazu, L. (2022) Characterisation of aquaponic producers and small-scale facilities in Spain and Latin America. *Aquaculture International*, **30**, 517–532. <https://doi.org/10.1007/s10499-021-00793-4>
- UN, United Nations (2015) Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. Accessed 16 June 2020, available at: <https://sdgs.un.org/2030agenda>
- Valero, O.A.O., Trujillo, P.A.R., Valderrama, N.L.M., de Oliveira, M.E., Tech, A.R.B. (2020) Automated remote monitoring of water quality in aquaponic systems in São Paulo, Brazil. *RISTI - Revista Ibérica de Sistemas e Tecnologias de Informação*, **E31**, 223-235.
- Vosen, S., Schmidt, T. (2011) Forecasting private consumption: survey-based indicators vs. Google Trends. *Journal of Forecasting*, **30**(6), 565-578. <https://doi.org/10.1002/for.1213>
- Wu, F., Ghannakhar, R., Ashton, W., Hicks, A.L. (2019) Sustainable seafood and vegetable production: aquaponics as a potential opportunity in urban areas. *Integrated Environmental Assessment and Management*, **15**(6), 832-843. <https://doi.org/10.1002/ieam.4187>

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

GEOPOLÍMEROS POROSOS SÃO ADSORVENTES ALTERNATIVOS PARA A ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS? ANÁLISE DAS RECENTES DESCOBERTAS

Jamile Sheron Marcon ¹

Gabriel André Tochetto ²

Adriana Dervanoski ¹

* Gean Delise Leal Pasquali ^{1,3}

ARE POROUS GEOPOLYMERS ALTERNATIVE ADSORBENTS FOR HEAVY METALS REMOVAL? ANALYSIS OF RECENT DISCOVERIES

Recibido el 8 de agosto de 2022. Aceptado el 28 de febrero de 2023

Abstract

Currently, greater attention has been given to the contamination of water resources by different categories of compounds, as this is an essential resource for life. In this way, the present work carried out a bibliographic study regarding the synthesis of geopolymers (GPs), through different materials and methodologies, with application to the adsorption of heavy metals, addressing the issue of modifications carried out in the synthesis of GPs, in order to obtain the potentiation of its adsorption characteristics. It was found that for the synthesis of GPs there is no standard, that is, a varied number of precursor materials, alkaline activators, curing times and temperatures can be used, with sealed containers or not, and choose different particle sizes for use in the adsorption process. Also, use can be made of pore-creating agents, or modifications performed during the synthesis of materials in order to attribute the desired characteristics to the GPs. The use of GPs as adsorbents with the objective of removing heavy metals, proved to be effective and with application perspectives for various metal ions (Ni, Pb, Cu, Hg, Cd, Cr, Zn, Cs).

Keywords: aluminosilicates, immobilization, review.

¹ Laboratório de Efluentes e Resíduos (LAER), Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Erechim, RS, Brasil.

² Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, Brasil.

³ Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental- PPGCTA, Brasil.

* Autor correspondente: Laboratório de Efluentes e Resíduos (LAER), Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), 99700-970, Erechim, RS, Brasil. (55) 54-33217336. E-mail: geandelise@uffs.edu.br

Resumo

Atualmente, têm se dado maior atenção à contaminação de recursos hídricos por diferentes categorias de compostos, por este se tratar de um recurso essencial à vida. Desta forma, o presente trabalho realizou um estudo bibliográfico referente à síntese de geopolímeros (GPs), através de diversos materiais e metodologias, com aplicação para a adsorção de metais pesados, abordando a questão de modificações realizadas na síntese dos GPs, visando obter a potencialização de suas características de adsorção. Constatou-se que para a síntese dos GPs não há um padrão, ou seja, podem ser usados um número variado de materiais precursores, ativadores alcalinos, tempos e temperaturas de cura, com recipientes selados ou não e optar por diferentes tamanhos de partículas para utilização no processo de adsorção. Também, pode ser feito uso de agentes criadores de poros, ou modificações realizadas durante a síntese dos materiais visando atribuir as características desejadas aos GPs. A utilização de GPs como adsorventes com o objetivo de remover metais pesados, mostrou-se eficaz e com perspectivas de aplicação para diversos íons metálicos (Ni, Pb, Cu, Hg, Cd, Cr, Zn, Cs).

Palavras-chave: aluminossilicatos, imobilização, revisão.

Introdução

A contaminação de recursos hídricos superficiais ou subterrâneos por substâncias nocivas ao ser humano, aos animais e ao ambiente ecológico tem sido uma das principais preocupações da humanidade (Järup, 2003; Kara *et al.*, 2017). Tamanha importância é dada a esse tema que o objetivo 6 da Agenda 2030 é a garantia da água limpa e saneamento (ONU, 2021), reforçando a importância da remoção desses contaminantes das águas.

As principais fontes de contaminação hídrica são advindas do descarte de esgoto doméstico, escoamento de águas pluviais e efluentes industriais sem o tratamento adequado (Tan *et al.*, 2020), lançando substâncias em concentrações superiores a capacidade de depuração e estabelecidas por legislação. Dentre os diversos contaminantes encontrados na água para abastecimento, os metais pesados recebem grande atenção, devido à capacidade de bioacumulação no organismo dos seres vivos (Ren *et al.*, 2022; Siyal *et al.*, 2018). Conforme pode ser visto na Figura 1, a exposição prolongada de íons metálicos, mesmo em concentrações traço (ng L^{-1} a mg L^{-1}), são potenciais causadores de problemas nos rins, fígado e pulmão, náuseas, doenças neurológicas e câncer, ameaçando tanto a saúde de organismos ecossistêmicos quanto a saúde humana (Järup, 2003; Zhang *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2022). Cádmio, cobre, chumbo, cromo, mercúrio, níquel e zinco são os elementos de maior preocupação, de modo que estão presentes em diversos efluentes industriais.

A Portaria nº 888/2021 do Ministério da Saúde (MS, 2021) que altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5/2017 do Ministério da saúde (MS, 2017) e dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de qualidade.

Porém, nesta estão dispostos apenas os limites de concentração máximos para alguns metais, não abordando os mesmos em sua totalidade.

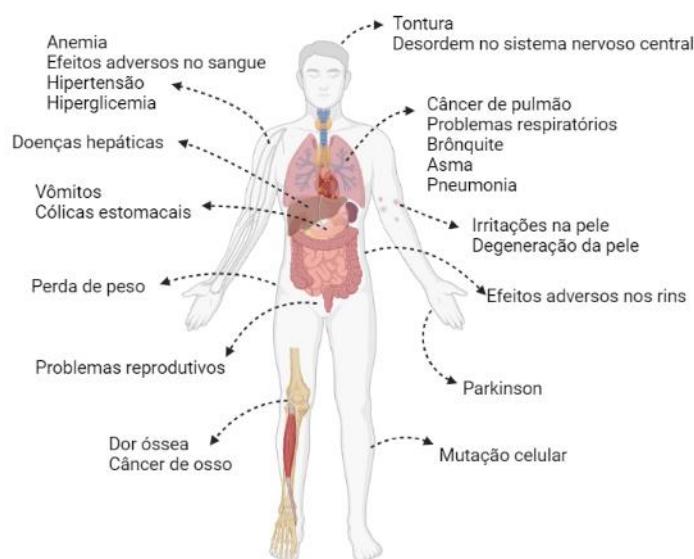


Figura 1. Possíveis efeitos deletérios aos seres humanos causados pela exposição prolongada de metais pesados (Criado com Biorender).

A estrutura inorgânica impossibilita a degradação dos metais pesados, assim uma alternativa para a remoção desses íons da água é a aplicação do processo de adsorção como uma etapa de polimento final pós tratamento primário. Essa técnica consiste na transferência de massa entre fases, o contaminante (adsorvato) é transferido da fase fluida para uma fase sólida (adsorvente) (Ruthven, 1984; Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017). A Adsorção se destaca uma vez que permite a remoção de contaminantes traços, o processo de operação é simplificado, há possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente, além de alta eficiência e não geração de compostos intermediários.

O adsorvente corresponde a 70% dos custos operacionais e para este ser considerado como um bom adsorvente deve ter alta capacidade de adsorção, baixo custo, disponibilidade, excelente eficiência de remoção, grande área de superfície específica, estabilidade química e mecânica, boas características texturais e físico-químicas, cinética rápida e potencial de regeneração ou reutilização (Dotto e Mckay, 2020; Li *et al.*, 2022; Tan *et al.*, 2020).

A principal brecha científica se concentra na exploração de adsorventes alternativos ao carvão ativado, capazes de descontaminar águas com eficiência (Babel *et al.*, 2003; Dotto e Mckay, 2020;

Joseph *et al.*, 2019; Tan *et al.*, 2020). Diversos materiais já foram extensivamente explorados para síntese de adsorventes aplicados na adsorção de íons metálicos, como carvões ativados (Sultana *et al.*, 2022; Pigatto *et al.*, 2020), zeólitas (Mo *et al.*, 2022; Medykowska *et al.*, 2022), quitosanas (Zhang *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2022) e biochars (Xu *et al.*, 2022; Liu e Zhang, 2022). No entanto, os estudos empregando geopolímeros como adsorventes têm se mostrado interessantes, devido à eficiência nos resultados obtidos quanto à remoção de diferentes contaminantes presentes em águas.

Durante o período de análise e elaboração deste trabalho, foram encontrados 842 artigos científicos, sendo 617 de pesquisa e 225 de revisão, em busca na base de dados Science Direct, utilizando os termos *adsorption*, *geopolymer* e *heavy metals*, conforme visto na Figura 2. A partir dessa busca, também se verificou que os periódicos *Journal of Cleaner Production*, *Construction and Building Materials* e *Journal of Hazardous Materials* são os principais responsáveis pela divulgação científica. Além disso, nota-se que essas três revistas têm como principal foco temas relacionados às ciências ambientais, ciência dos materiais e engenharia química. Assim se observa uma tendência de aumento da quantidade de publicações com esta temática com o objetivo de preencher as lacunas e questionamentos acerca da aplicação de geopolímeros como materiais adsorventes alternativos.

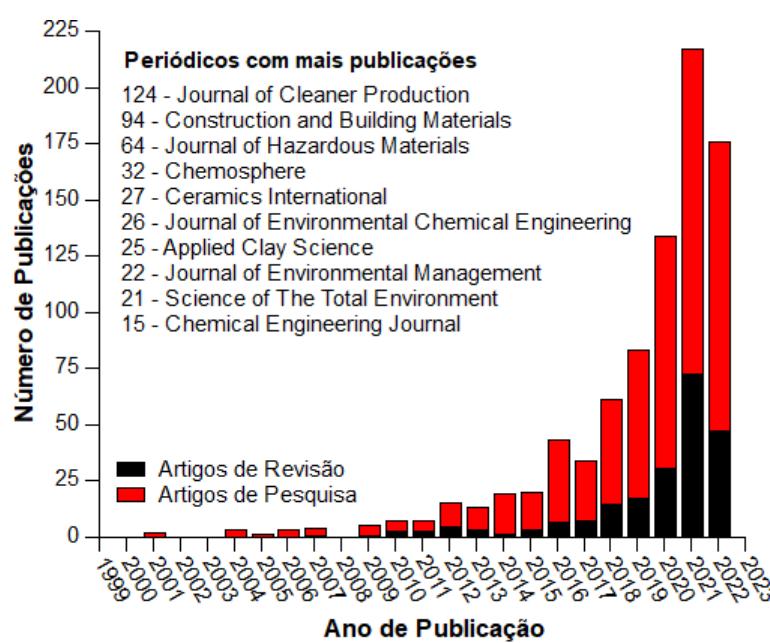


Figura 2. Visão global da publicação de artigos relacionados a geopolímeros adsorventes de metais pesados no período de 2000 a 2022.

Assim, o presente trabalho de revisão se propõe a investigar a aplicabilidade de geopolímeros na adsorção de metais pesados, através de uma análise do estado da arte recente. Este estudo bibliográfico engloba vários aspectos relativos aos adsorventes geopoliméricos, dentre estes: a produção dos geopolímeros a partir de diferentes matérias-primas, as propriedades desejáveis para um bom adsorvente e síntese de compósitos como estratégia de melhorar as características do adsorvente. A avaliação da eficiência dos geopolímeros na remoção de metais também foi abordada. Por fim, uma análise dos desafios e perspectivas foi apresentada.

Geopolímeros adsorventes

Primordialmente, o termo geopolímero foi utilizado por Joseph Davidovits em 1978, para se referir a materiais formados por estruturas tridimensionais amorfas e semicristalinas obtidos em um processo de geopolimerização, combinando interação química de aluminossilicatos e ativadores alcalinos formando um material ligante sólido e insolúvel (Davidovits, 1991). Durante a geopolimerização, podem ser formadas três estruturas geopoliméricas: (i) *poli(sialato)*, (ii) *poli(sialato-siloxo)* e (iii) *poli(sialato-disiloxo)*, como visto na Figura 3.

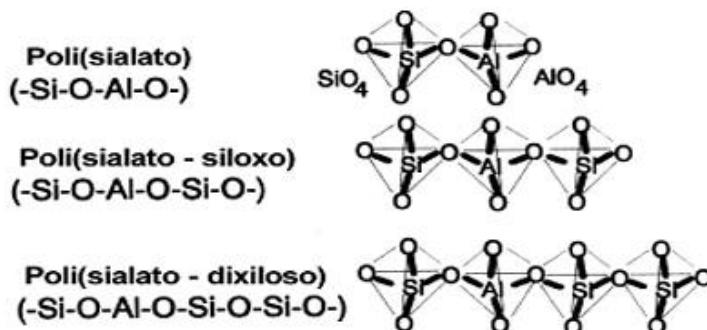


Figura 3. Estruturas tridimensionais de geopolímeros a base de silício e alumínio (DAVIDOVITS, 1991).

Estes materiais possibilitaram novas aplicações e procedimentos além de transformar ideias consolidadas na química inorgânica, sendo que não eram mais necessárias técnicas de altas temperaturas para obter materiais semelhantes às cerâmicas em propriedades e características (Davidovits, 1991).

Características como as propriedades físicas, químicas e mecânicas, fácil reciclagem, baixa pegada de carbono, porosidade, alta durabilidade, estabilidade térmica (até 1000 °C) e a corrosão fazem com que os geopolímeros sejam escolhidos como adsorventes visando a remoção de metais pesados (Kara *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2022; Ghani *et al.*, 2020), corantes orgânicos (Barbosa *et al.*, 2018), entre outros (Khan *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022).

Desenvolvimentos de geopolímeros

A síntese de geopolímeros (GP) não requer uma metodologia restrita e padrão, dessa forma, para o desenvolvimento do material adsorvente algumas propriedades devem ser alcançadas. Diversas investigações têm sido feitas em relação a isto, pois é difícil obter um adsorvente que possua todas as características desejadas (Dotto e Mckay, 2020).

Como pode-se observar na Figura 4, para que a geopolimerização ocorra, é feita a mistura de um material precursor com altos percentuais de sílica e alumina, com um ativador alcalino (em alguns casos pode ser usado ativador ácido), e logo após a pasta resultante desse processo é colocada em um recipiente (pode ser selado ou não) que será curado em temperaturas e tempos variados. Vale ressaltar que o material precursor e o ativador alcalino podem ser diversos, dependendo da escolha de quem for realizar a síntese.

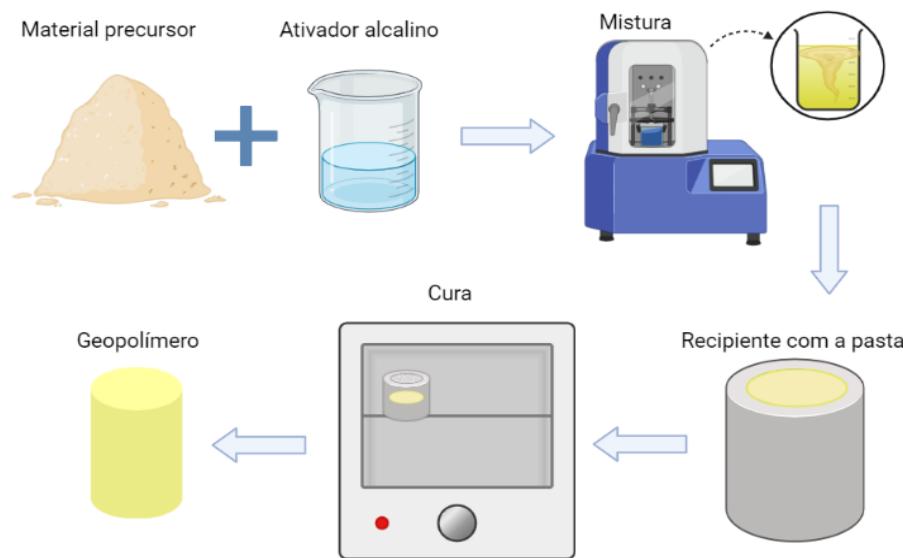


Figura 4. Esquematização da forma usual para a síntese de geopolímeros (Elaborado com Biorender e Chemix).

A Tabela 1 apresenta os materiais precursores e ativadores alcalinos mais utilizados, o método usado para a síntese dos geopolímeros, assim como as condições de cura e tratamento. Também são apresentadas as propriedades físicas observadas nos geopolímeros adsorventes.

Tabela 1. Caracterização dos geopolímeros (GPs).

Matérias-primas	Método de preparo, condições de cura (°C e h) e tratamento	Propriedades do GP	Referência
MK, NaOH e Na_2SiO_3	Pasta obtida pela dissolução dos agentes ativadores alcalinos e mistura com fonte de aluminossilicato. Cura a 80 °C por 48 h em recipiente selado.	DP - 150 µm AS - 39.24 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Kara <i>et al.</i> , 2017.
PF, NaOH, H_2O_2 e $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	O pó de fundição (PF) de 150 µm foi calcinado a 800 °C por 2 h e misturado com NaOH e o resultado foi misturado com H_2O_2 e $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ formando uma pasta espumada. A cura foi a 80 °C por 48 h em recipiente selado, após isto foi esmagado para 150µm, lavado com água destilada até pH neutro, seco a 80 °C por 24 h.	DP - 150 µm TP - 7.15 nm VP - 0.109 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ AS - 61.11 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Ma <i>et al.</i> , 2022.
PF, NaOH e $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$,	O pó de fundição (PF) de 150 µm foi calcinado a 800 °C por 2 h e misturado com NaOH, e o resultado foi misturado com $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ formando uma pasta. A cura foi a 80 °C por 48 h em recipiente selado, após isto foi moído, lavado com água destilada até pH neutro, seco a 80 °C por 24 h.	DP - 150 µm TP - 11.55 nm VP - 0.092 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ AS - 31.83 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Ma <i>et al.</i> , 2022.
MK, NaOH e Na_2SiO_3	Mistura de MK com os agentes ativadores. A pasta foi curada a 80 °C por 48 h em recipiente selado, após isto foi moído.	DP - 150 µm AS - 39.24 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Kara <i>et al.</i> , 2018.
AL, Al(OH)_3 , Na_2SiO_3 e KOH	Pó fino de argila laterítica (AL) foi ativado a 900 °C por 1 h em forno mufla. A AL ativada, Al(OH)_3 e Na_2SiO_3 foram misturados. KOH foi adicionado à mistura seca. A pasta foi curada a 80 °C por 24 h, desmoldada e remantida nas mesmas condições pelos próximos 6 dias. O GP foi moído e peneirado, lavado com água deionizada quente até pH neutro e seco até obter peso constante.	DP - 58 µm TP - 1.3549 nm VP - 0.005 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ AS - 17.44 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Ghani <i>et al.</i> , 2020.
FA, MK, NaOH e Na_2SiO_3	Os agentes ativadores foram misturados com MK e FA de carvão. A cura foi realizada por 16 dias alternando temperatura ambiente e 80 °C. O geopolímero foi triturado, peneirado e lavado com água destilada. Foram sintetizados dois geopolímeros (FMG) com razões molares de 0.8 e 1.2 de ativador alcalino.	FMG-0.8 DP - 0.5 mm TP - 13.3 nm VP - 0.03 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ AS - 82.8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Lan <i>et al.</i> , 2020.
		FMG-1.2 DP - 0.5 mm TP - 16.7 nm VP - 0.03 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ AS - 11.9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	
MK, NaOH, Na_2SiO_3 , K12, H_2O_2	Misturou-se os ativadores alcalinos (NaOH e Na_2SiO_3) com pó de MK, H_2O_2 , dodecil sulfato de sódio (K12) e DI ultrapurificada. A pasta foi injetada continuamente em meio de poli(etilenoglicol) em banho-maria a 80 °C mantidas por 12h, após foram coletadas e lavadas até a pH neutro com álcool etílico e água, filtradas, secas (105 °C por 12 h) e moídas. O pó foi misturado ácido algínico sódico e quitosana durante 30 min. A mistura foi injetada gota a gota em uma solução de reticulação e mantidas por 24 h em banho-maria a 30 °C até a solidificação, após foram filtradas, lavadas e liofilizadas por 12 h.	DP - 4 mm TP - 34 µm AS - 230 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ VP - 1.28 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Yan <i>et al.</i> , 2019.

Matérias-primas	Método de preparo, condições de cura (°C e h) e tratamento	Propriedades do GP	Referência
MK, FA, NaOH, Na_2SiO_3 , H_2O_2	Misturou-se o FA e o caulim calcinado com os ativadores alcalinos e água, em seguida adicionou-se H_2O_2 e misturou-se novamente. A cura foi feita a 60 °C por 24 h em molde selado, desmoldada e mantida selada até o teste, quando foi lavada com água destilada para remover álcalis excessivos até que o pH da água lavada permanecesse constante.	TP – 56.47 nm AS – 54.76 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Tan <i>et al.</i> , 2021.
MK, FA, NaOH, Na_2SiO_3	Misturou-se o FA e o caulim calcinado com os ativadores alcalinos e água. A cura foi feita a 60 °C por 24 h em molde selado, desmoldada e mantida selada até o teste, quando foi lavada com água destilada para remover álcalis excessivos até que o pH da água lavada permanecesse constante.	TP – 17.58 nm AS – 44.56 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Tan <i>et al.</i> , 2021.
MK, NaOH, óleo de dimetil silicone	MK e NaOH foram misturados e agitados. A pasta resultante foi vertida em uma seringa e injetada em um óleo de silicone quente e agitada a 1000 rpm onde solidificou rapidamente para formar microesferas. Dois GP foram preparados em diferentes condições de cura, o NaA ZMs (65 °C por 24 h) e o NaA+ SOD ZMs (85 °C por 12h). Ao final, a amostra foi filtrada, limpa e seca por 8 h a 120 °C e calcinada por 3 h a 500 °C.	NaA ZMs DP - 75-150 μm TP - 2-50 nm VP - 0,15 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ AS - 35.91 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Wei <i>et al.</i> , 2022.
Caulim, NaOH	Foi feita a fusão do caulim ativado com NaOH a 600 °C por 14 h, resfriado, moído, lavado com água destilada até pH neutro e seco (100 °C por 24 h).	NaA + SOD ZMs DP - 75-150 μm TP - 2-50 nm VP - 0,21 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ AS - 58.85 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Naghsh e Shams, 2017.
Lama de rejeitos de mina de ouro, Al_2O_3 , NaOH, Na_2SiO_3	A lama foi seca a 105 °C por 2 h e triturada em moedor e peneirada até 180 mm. A lama e Al_2O_3 foram ativados por pastilhas de NaOH e a fusão foi feita na estufa a 550 °C por 1 h. Após isto, misturou-se Na_2SiO_3 e curou-se em diferentes temperaturas por 3 dias. Foi determinado o grau de reação pelo método de dissolução de HCl, a mistura foi agitada durante 3 h e depois filtrada e lavada com água até pH neutro. O resíduo final foi calcinado a 1000 °C em um forno por 5 h.	DP - < 1 μm TP – 25.25 nm VP – 0.324 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ AS – 51.3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Demir e Derun, 2019.
LD, Na_2SiO_3 , NaOH	A escória bruta foi moída, peneirada e lavada com água destilada. O pó de escória foi misturado com a solução ativadores alcalinos (Na_2SiO_3 e NaOH) para preparar uma pasta colóide que foi posta em um molde e sonicado por 5 min para remover todas as bolhas e curado a 25 °C por 3 dias. O material resultante foi triturado e lavado com HCl diluído para remover o excesso de meio alcalino seguido de lavagem com água destilada. Por fim, o material foi seco a 105 °C por 6 h.	DP – 91.736 μm TP – 11.86 nm VP – 0.091 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ AS – 30.84 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Sarkar <i>et al.</i> , 2018.

Matérias-primas	Método de preparo, condições de cura (°C e h) e tratamento	Propriedades do GP	Referência
BFA, NaOH	O BFA foi moído, lavado com água ultrapura e seco a 105 °C durante a noite, para então ser misturado com NaOH. A pasta foi aquecida em banho-maria a 90 °C com agitação por 12 h. O material foi resfriado à temperatura ambiente e separado por centrifugação. Os produtos sólidos foram lavados três vezes com água deionizada e liofilizados por 48 h.	DP - 74 µm TP – 13.6 nm VP – 0.16 cm ³ g ⁻¹ AS – 53.63 m ² g ⁻¹	Wan <i>et al.</i> , 2021.

MK - metacaúlim, PF - pó de fundição, AL - argila laterítica, FA - cinza volante, LD - escória, BFA - cinzas de biocombustível, AS - área superficial, DP - diâmetro de partículas, TP - tamanho dos poros, MP - material precursor, AC - ativador alcalino, VP - volume de poro, DI - Água deionizada.

Fontes de aluminossilicatos

Para a produção dos geopolímeros, há a possibilidade de utilizar vários materiais que sejam ricos em sílica e alumina com ativação normalmente alcalina. Os aluminossilicatos que passarão pela polimerização podem ser de origem geológica ou de resíduos (industriais ou agrícolas) (Barbosa *et al.*, 2018; Mohapatra *et al.*, 2022). Tem-se como exemplo, o metacaúlim (Kara *et al.*, 2017; Kara *et al.*, 2018; Yan *et al.*, 2019; Wei *et al.*, 2022; Lan *et al.*, 2020), o lodo das estações de tratamento de água e esgoto (Nimwinya *et al.*, 2016), cinzas de casca de arroz (Nimwinya *et al.*, 2016), argilas (Ghani *et al.*, 2020), cinzas volantes (Lan *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2021; Darmayanti *et al.*, 2019), pó de fundição (Ma *et al.*, 2022), lama de rejeitos de mina de ouro (Demir e Derun, 2019), lama vermelha (Kaya-Özkiper *et al.*, 2021), entre outros.

O pó de caúlim é uma fonte rica em alumínio e silício (Naghsh e Shams, 2017), contudo, para aumentar a reatividade do material se faz necessária à sua calcinação, como reportado por Lertcumfu *et al.* (2020), obtendo assim o metacaúlim (MK) que será usado na preparação do GP. No entanto, Naghsh e Shams (2017) apresentam a possibilidade de o pó de caúlim não ser transformado em MK antes da síntese do GP, uma vez que esta transformação ocorreu através da fusão da mistura do caúlim com hidróxido de sódio (ativador alcalino) em temperaturas elevadas (600 °C por 14h).

Cabe destacar que a precursora do metacaúlim, a rocha caulinita é um recurso não renovável, pois trata-se de um mineral de origem natural. Assim, fontes alternativas de aluminossilicatos, como as citadas acima são ótimas opções para sua substituição visando realizar o aproveitamento de resíduos, a diminuição de custos e a conservação de recursos (Ji *et al.*, 2020).

Pode-se apresentar como exemplo as cinzas volantes (FA), que são geradas em quantidade significativa, mas que representam um risco ambiental se descartadas de forma incorreta. Na composição das FAs estão presentes SiO₂, Al₂O₃, CaO e Fe₂O₃, possibilitando o aproveitamento

para a formação de geopolímeros (Zhuang *et al.*, 2016). Outro exemplo, são as cinzas de biocombustível (BFA), obtidas através do processo de queima de vários tipos de biomassa como combustível em caldeira para a produção de eletricidade. As BFAs foram usadas como fonte de sílica e alumina por Wan *et al.* (2021) com ativação alcalina (NaOH) para geopolimerização, uma vez que o teor de sílica e alumina podem chegar a mais de 60 %.

Como é possível observar existem vários resíduos sólidos produzidos pela indústria com potencial de aplicação no processo de formação de geopolímeros, o que ambientalmente e economicamente é bastante interessante, visto que são materiais que seriam destinados a aterros causando assim passivo ambiental e onerando a indústria geradora.

Ativador alcalino

Como descrito anteriormente, o processo de formação do geopolímero, além do material precursor rico em sílica e alumina, necessita de um ativador. Como agentes de ativação alcalinos podem-se citar o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) ou silicatos solúveis (Barbosa *et al.*, 2018). Na presença destes agentes, os óxidos de sílica e alumina irão ser dissolvidos com posterior polimerização em cadeias moleculares proporcionando a formação de ligantes (Mohapatra *et al.*, 2022).

Observa-se na literatura que a maioria dos trabalhos utiliza a ativação alcalina na formação dos geopolímeros uma vez que esse ativador proporciona melhores características para o geopolímero adsorvente. Isso foi constatado por Tome *et al.* (2021), ao realizarem a síntese, caracterização e aplicação dos geopolímeros à base de cinza vulcânica ativada de forma ácida e alcalina. O geopolímero com ativação alcalina apresentou maior área superficial e maior capacidade e taxa de adsorção se comparado a ativação ácida.

Percebe-se ao analisar a Tabela 1 que Lan *et al.* (2020) e Tan *et al.* (2021) fizeram uso de cinzas volantes (FA) como material precursor para produção do adsorvente, realizando a ativação alcalina com NaOH e complementando com Na₂SiO₃. A justificativa pode estar relacionada com o estudo de Darmayanti *et al.* (2019) que avaliaram o efeito da ativação alcalina na alteração estrutural e suas consequências na capacidade de adsorção em um geopolímero a base de cinzas volantes através do uso de diferentes tipos de ativadores alcalinos usando sistemas ricos em íons de Na ou K, onde o geopolímero que apresentou estrutura mais organizada foi ativado por NaOH + Na₂SiO₃, seguido pela ativação de NaOH, KOH + Na₂SiO₃ e KOH.

Essas constatações vão de encontro com Bakharev *et al.* (2006) e Tan *et al.* (2020) que afirmam que a ativação com soluções à base de sódio é mais comum quando comparado às de potássio,

pois apresentam maior dissolução devido aos íons de sódio serem menores, estabilizando de uma forma mais eficaz os oligômeros de sialato.

Portanto, o uso de ativadores com íons de sódio apresentou maior capacidade para direcionar a estrutura do que os ativadores com íons de potássio, além disto, a adição de silicato de sódio criou uma estrutura auxiliar contribuindo para que a estrutura geral fosse mais organizada. Consequentemente os geopolímeros com estrutura mais organizada, apresentaram maior capacidade de adsorção para o caso do Cu²⁺ (Darmayanti *et al.*, 2019).

Razão molar Si/Al

A relação de sílica e alumina (Si/Al) possui um papel muito importante para o processo de geopolimerização, pois as propriedades (físicas, químicas e mecânicas) dos geopolímeros são influenciadas por muitos fatores. Através da determinação de parâmetros ótimos para a síntese, obtém-se um adsorvente com maior utilização (Demir e Derun, 2019).

A razão de precursor/ativador alcalino também influencia nas propriedades do geopolímero. Wei *et al.* (2022) verificaram que o aumento da razão molar de n(Na₂O)/n(Al₂O₃) resultou na melhora da esfericidade e o tamanho médio da partícula de zeólitas geopolimérica (GZMs) diminuiu significativamente com distribuição mais uniforme. A explicação se dá devido ao aumento da alcalinidade do sistema, melhora a dissolução de sílica e alumina e também a conversão da fase cristalina da zeólita tipo A (NaA) em zeólita tipo sodalita (SOD). Contudo, deve-se evitar o excesso de ativador álcali, pois o GP reage quimicamente com o dióxido de carbono presente no ar, causando a deterioração do material pelo fenômeno da eflorescência (Simão *et al.*, 2021).

Quando o precursor utilizado no processo de formação do geopolímero apresenta diferentes quantidades de sílica ou alumina, é possível realizar o uso de aditivo para suprir a necessidade destes no GP. Tem-se como exemplo os estudos de Xu e Deventer (2000), cujo objetivo da adição da solução de silicato de sódio em sua pesquisa foi aumentar a concentração de Si e obter aumento na formação de precursores geopoliméricos, uma vez que é necessário otimizar a concentração de silicato de sódio para cada caso pois a concentração afeta as propriedades finais do geopolímero. Nos estudos de Sudagar *et al.* (2018), a adição de silicato de sódio também objetivou atuar como fonte de silício.

Demir e Derun (2019), realizaram a síntese de um geopolímero a base de rejeitos de mina de ouro, onde apesar destes conterem alto teor de SiO₂, o teor de Al₂O₃ era bastante baixo, assim foram adicionadas diferentes proporções de óxido de alumínio como aditivo para o baixo teor encontrado.

Aditivos formadores de poros

Para obter um GP com maior capacidade de adsorção visa-se o aumento da área superficial e porosidade (Tan *et al.*, 2020). Conforme Zhang *et al.* (2022), a geração e a estabilidade das bolhas nas pastas geopoliméricas são dependentes de agentes espumantes e surfactantes. Assim, para a formação de poros, são utilizados principalmente o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Zhang *et al.*, 2022; Ma *et al.*, 2022; Tan *et al.*, 2021; Ducman e Korat, 2016) e o pó de alumina como agentes espumantes (Zhang *et al.*, 2022; Polat e Güden, 2021; Ducman e Korat, 2016; Kioupis *et al.*, 2021) (Zhang *et al.*, 2022; Polat e Güden, 2021).

Já o uso dos agentes surfactantes é dado devido aos mesmos apresentarem a capacidade de diminuir as tensões superficiais entre o ar aprisionado e a pasta, fazendo com que seja apresentado maior porosidade e uniformidade de poros (Kioupis *et al.*, 2021).

Ducman e Korat (2016) realizaram a síntese de espumas geopoliméricas à base de cinzas volantes com adição de pó de Al e H_2O_2 como agentes espumantes. Ambos GPs apresentaram poros distribuídos uniformemente por toda amostra com a formação de estruturas altamente porosas, com porosidade total de até 59 % para o GP com pó de Al e de até 48 % para o GP com H_2O_2 . Embora em ambas as amostras com o aumento do agente espumante o número de poros tenha diminuído devido à coalescência, o volume dos poros aumentou, sendo as amostras com pó de Al as que apresentaram maior porosidade e também poros maiores.

O pó de Zn também pode ser usado como agente espumante na preparação de GP porosos, porém conforme constatado por Kioupis *et al.* (2021), o mesmo é menos eficaz que o pó de Al. Isso ocorre devido ao pó de Zn ter menor liberação de H_2 ao fazer contato com o ativador alcalino, sendo necessárias quantidades seis vezes maiores de Zn do que de Al para obter a mesma densidade.

Nos estudos de Polat e Güden (2021) o pó de Al foi usado como agente espumante e também como fonte de Al para a produção de espumas de GP com pós (finos e grossos) de vidro como material precursor. O aumento do teor de Al faz com que haja expansão do volume das pastas independente da granulometria, com exceção das pastas que possuem um alto teor de sólidos como a pasta de pó grosso com relação S/L (sólido/líquido) de 2 e as pastas com alto teor de Al como a pasta de pó fino com 20 %.

Isso ocorre devido ao aumento do teor de Al proporcionar o aumento da temperatura até o ponto de saturação (85-88 °C), que consequentemente aumenta a taxa de reação e a razão S/L (sólido/líquido) nas pastas, pois ocorre a evaporação da parte líquida e o aumento excessivo na viscosidade destas pastas fez com que houvesse a diminuição na expansão da mesma. Já as pastas com baixa razão S/L e percentagem de Al, tanto a expansão como a temperatura foram limitadas

devido ao baixo teor de Al que reagiu completamente com a água. Dessa forma, o aumento do teor de Al diminuiu a densidade final das espumas, onde as pastas de pó grosso resultaram em densidades mais baixas do que as pastas de pó fino (Polat e Güden, 2021).

Conforme constatado por Ma *et al.* (2022), a utilização do H₂O₂ como agente espumante, melhorou a estrutura de poros e área superficial do adsorvente (como pode ser visto na Tabela 1), consequentemente aumentando a capacidade de adsorção e encurtando o tempo de equilíbrio.

O uso de H₂O₂ como agente criador de poros trouxe melhorias para o geopolímero preparado sem aditivo, sendo observado aumento da capacidade de adsorção de Ni(II) em 3,4 vezes (Tan *et al.*, 2021). Esse resultado é atribuído ao aumento da área superficial, da porosidade total e do tamanho de poros (como pode ser visto na Tabela 1) e a diminuição da densidade. Os poros presentes no GP-H₂O₂ eram maiores e conectados, com isto a adsorção é favorecida, pois os líquidos podem penetrar e assim, a adsorção poderia ocorrer também no interior das partículas (Tan *et al.*, 2021).

Porém ambos os agentes espumantes possuem algumas desvantagens. O H₂O₂ é termicamente instável, se decompondo facilmente em água e oxigênio e o alumínio metálico irá reagir no meio alcalino liberando Al₂O⁻ e H₂. Para a estabilização das espumas geradas e também para realizar ajustes nas estruturas de poros dos geopolímeros, são utilizados tensoativos aniônicos como o dodecil benzeno sulfonato de sódio e oleato de sódio (Zhang *et al.*, 2022).

O uso do H₂O₂ como agente de expansão irá formar uma espuma geopolimérica com células fechadas se apenas este for usado. Com isto o uso do ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂) faz com que os poros da espuma geopolimérica sejam altamente interconectados, proporcionando também a possibilidade de criação de aberturas (pelos moléculas de oleato que se formam *in situ*) que irão permitir uma alta permeabilidade (Liu *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2017).

A síntese de um geopolímero mesoporoso com uso de óleo de soja como agente direcionador da mesoestrutura foi feito por Barbosa *et al.* (2018). Ao comparar-se os resultados do geopolímero sintetizado com e sem o uso do óleo de soja, percebeu-se que ao utilizar o agente, houve o aumento da área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros, apresentando também maior eficiência na adsorção.

Cura

A cura também não possui padrão estabelecido para o tempo, temperatura e tipo de recipiente. A temperatura de cura pode variar da temperatura ambiente até a temperatura de 105 °C (Tan

et al., 2020). A decisão de curar o GP em recipientes selados tem o objetivo de impedir que a umidade saia da amostra (Kara *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2022; Kara *et al.*, 2018; Tan *et al.*, 2021). Durante o processo de cura, dependendo das condições do processo, pode haver a formação de zeólitas. Conforme constatado por De Rossi *et al.* (2019) a cura hidrotermal (recipiente hermético) em temperaturas superiores a 60 °C favoreceram o surgimento de zeólitas do tipo faujasita e gismondina, ao mesmo passo que foi observado aumento da área superficial da zeólita (56.35 m²/g) curada a 60 °C quando comparado ao GP de temperatura ambiente (40.69 m²/g). Ainda a quantidade desses cristais está ligada a tempos de cura mais longos (H28 - 28 dias), como confirmado pelos picos acentuados do DRX.

Percebe-se que boa parte dos artigos apresentados na Tabela 1 fazem a cura com temperaturas de 60 a 80 °C e tempo de 24 a 48 h (Kara *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2022; Kara *et al.*, 2018; Ghani *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2021). Essas condições utilizadas vão de encontro com os estudos de De Rossi *et al.* (2019), que constataram que a formação de zeólitas é feita em condições hidrotermais com menor temperatura de 60 °C e relacionada com os estudos de Wei *et al.*, (2022) que constatam que nesta faixa de temperatura e tempo as microesferas de zeólitas geopoliméricas apresentaram melhor esfericidade e menor tamanho de partículas com distribuição mais uniforme (coexistindo duas fases cristalinas de zeólitas - NaA e SOD), ao aumentar a temperatura para 105 °C e o tempo para 72 h, a esfericidade foi significativamente reduzida, existindo apenas a fase cristalina SOD.

Além disso, tem-se curas a tempos diversos, como pode ser visto na Tabela 1. Nos estudos de Lan *et al.*, (2020) os GPs sintetizados foram curados durante 16 dias e em ambos estão presentes picos característicos das zeólitas. A formação de zeólitas pode estar relacionada também com os estudos de De Rossi *et al.* (2019), que diz que os maiores tempos de cura intensificam os picos de DRX e a quantidade de zeólita formada.

Porém, não é necessário que haja a formação de zeólitas para que um geopolímero apresente boas características para o processo de adsorção. Desta forma, tem-se curas em temperaturas menores, abaixo de 60 °C (Sarkar *et al.*, 2018; Lan *et al.*, 2020; Demir e Derun, 2019), e tempos menores também como por exemplo de 10 a 20 horas (Naghsh e Shams, 2017), 24 horas (Kara *et al.*, 2018, Tan *et al.*, 2021) ou 3 dias (Demir e Derun, 2019; Sarkar *et al.*, 2018) com características propícias para a adsorção conforme apresentado na Tabela 1.

Depois do material precursor ser ativado, misturado e curado, o mesmo é lavado até pH neutro para a retirada do excesso alcalino, visando evitar que a eficiência da adsorção seja prejudicada pela precipitação de hidróxidos. Posteriormente o material é seco, triturado e peneirado até o tamanho de partícula desejado (Tan *et al.*, 2020; Al-husseiny e Ebrahim, 2022).

Compósitos de geopolímeros

A síntese de adsorventes de polímeros orgânicos envolve um custo elevado, com isto o uso de compósitos poderia além contribuir para a redução de custos, simplificar a síntese e aumentar a taxa de adsorção (Su *et al.*, 2022). Algumas das possibilidades incluem modificações incorporando cátions de sais orgânicos (CaCl_2 , NaCl , FeCl_3 , entre outros) em estruturas 3D para sorção de ânions (Sarkar *et al.*, 2019). Ainda podem ser produzidas nanopartículas magnéticas com diversas aplicações e com ótimas características propícias a adsorção (Maleki *et al.*, 2019), dentre outras modificações.

Dessa forma, a Tabela 2, avalia as propriedades físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas de compósitos geopoliméricos que foram sintetizados visando melhorar as características dos adsorventes a partir de modificações realizadas. Uma síntese desses estudos recentes pode ser vista na Tabela 2, que possui recorte temporal de 2019 a 2022.

No trabalho desenvolvido por Su *et al.* (2022) foi avaliado o efeito do enxerto de ditiocarbamato macromolecular (MDTC) em microesferas geopoliméricas à base de escória (SGM). A caracterização física revelou um aumento da área superficial e do volume de poros no SGM-MDTC quando comparado apenas ao SGM. Esse aumento da porosidade representou maior quantidade de sítios ativos para a adsorção de Cd^{2+} . O enxerto proporcionou ainda a inserção de novos grupos funcionais (OH , C-S , N-CS) e a formação de cristais. A partir da análise de FTIR e de DRX verificou-se a presença de picos característicos dos GPs. Em relação a morfologia, tanto o SGM quanto o SGM-MDTC apresentam estruturas com boa esfericidade ($\approx 100 \mu\text{m}$), no entanto a superfície que antes era lisa e densa se transformou em áspera e irregular devido ao enxerto.

Estudos com espumas geopoliméricas funcionalizadas com hexacianoferrato de cobre e potássio (FGF) realizados por Petlitckaia *et al.* (2020) constataram que a área superficial específica e o volume de poros diminuíram após a funcionalização, devido algumas partículas precipitarem nos mesoporos. A análise DRX confirma a síntese do geopolímero pelos picos característicos com o aparecimento de picos adicionais. A análise EDX confirma a presença de K, Cu e Fe no geopolímero após dois ciclos de impregnação. Os autores analisaram apenas a morfologia do FGF, que apresentou partículas com formato de plaquetas, distribuídas de forma espalhada, com tamanho médio de $3 \mu\text{m}$.

Já Yu *et al.* (2020) avaliaram a adsorção simultânea de Cu^{2+} e Cr^{2+} pelo geopolímero modificado com brometo de cetiltrimetilâmônio (GP-CTAB). Verificou-se aumento do tamanho e volume de poros, no entanto houve diminuição da área superficial devido à fixação dos cátions de sal de amônio quaternário (CTA^+). Contudo, foi observado aumento da capacidade de adsorção dos íons metálicos com o enxerto. As análises DRX e FTIR confirmam que o GP-CTAB mantém a mesma

composição cristalina, ocorrendo apenas a adição do CTA⁺. A análise morfológica mostra que a superfície do GP é regular e compacta, onde tornou-se mais compacta após a modificação devido a presença de CTA⁺.

O estudo desenvolvido por Sarkar *et al.* (2019), demonstrou que a dopagem do geopolímero à base de escória (LDSPG) com íons metálicos (Ni²⁺ e Zn²⁺) resultou em um aumento significativo da área superficial que pode ser explicada pelo alargamento de micrometais na superfície externa e a criação de novos poros. O DRX confirmou que a modificação foi restrita apenas a substituição catiônica de íons Ca²⁺ por íons Ni²⁺ ou Zn²⁺ na estrutura geopolimérica da escória. O FTIR confirma o sucesso do enxerto quando se identifica picos relativos aos íons metálicos. Através do EDS constatou-se diminuição do teor de Ca nos geopolímeros modificados devido à substituição pelos íons Ni²⁺ e Zn²⁺. A análise morfológica do LDSPG apresentou superfície com estruturas semelhantes a micropétalas bem organizadas e muito pequenas conectadas umas às outras.

Maleki *et al.* (2019) desenvolveram um adsorvente geopolimérico magnético para a remoção de metais pesados. Os autores observaram o aumento da área superficial e do volume de poros no nanocompósito, porém houve a diminuição do tamanho de poros devido ao carregamento da nanopartícula de Fe₃O₄. A análise DRX e FTIR confirmam a eficácia da dopagem, sendo observados picos cristalinos relacionados a nanopartículas de óxido de ferro magnetita e o aparecimento de uma banda em 550 cm⁻¹ que é característica do Fe₃O₄. A morfologia apresentou superfície compacta para o geopolímero sem a modificação, enquanto no nanocompósito observa-se a dispersão de nanopartículas cúbicas de óxido de ferro, com carregamento de Fe₃O₄ não homogêneo, dessa forma, a superfície está prontamente disponível para adsorção mesmo pós-magnetização.

A fim de exemplificar as curvas mencionadas na discussão (DRX e FTIR), tem-se as imagens retiradas de dois estudos Yu *et al.* (2020) e Su *et al.* (2022), ambos são apresentados na Figura 5 abaixo. Nestas torna-se possível observar e reforçar o que já foi dito em cada estudo, onde mesmo após as modificações os geopolímeros mantém as formas de seus picos originais, apenas ocorrendo a intensificação e/ou a formação de picos adicionais que comprovam o sucesso do enxerto.

Em relação a análise SEM tem-se como exemplo o estudo de Su *et al.*, 2022 como apresentado na Tabela 2, comprovando que após a modificação realizada ambos os GPs apresentam boa esfericidade, com aproximadamente 100 µm de diâmetro, onde a superfície do SGM era lisa e densa (Figura 6 - a e b) e houve o aparecimento de hastes curtas de espessuras irregulares na superfície do SGM-MDTC (Figuras 6 - c e d)

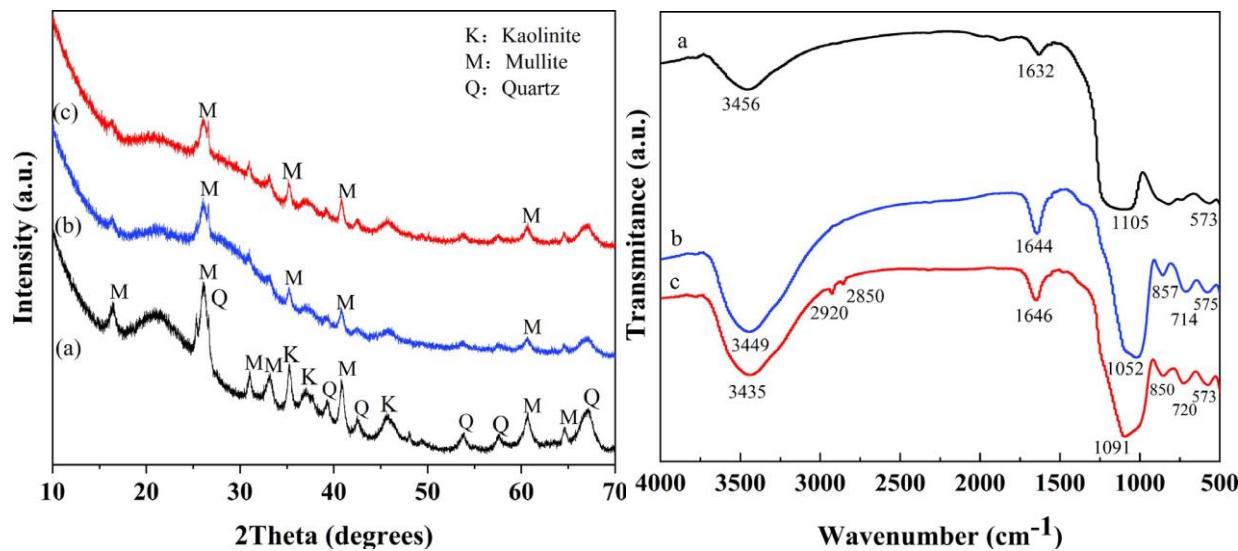
Tabela 2. Avaliação das propriedades físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas de compósitos geopoliméricos visando melhorar as características dos adsorventes a partir do enxerto de modificações durante a síntese.

Adsorvente	Área superficial, diâmetro e volume dos poros	Grupos funcionais (FTIR) e elementos químicos (EDS, EDX)	Minerais (DRX)	Morfologia (MEV)	Referência
SGM	AS - 53 m ² g ⁻¹ DP - 9.03 nm VP - 0.09 cm ³ g ⁻¹	1647 cm ⁻¹ – OH 1012 cm ⁻¹ – T-O-Si (T=Si/Al)	Picos próximos a 30° característicos dos geopolímeros.	Estrutura com boa esfericidade com ≈ 100 μm, superfície lisa e densa.	Su <i>et al.</i> , 2022
SGM-MDTC	AS - 72 m ² g ⁻¹ DP - 7.10 nm VP - 0.19 cm ³ g ⁻¹	3576 cm ⁻¹ e 1647 cm ⁻¹ – OH 1465 cm ⁻¹ – N-CS ₂ 1012 cm ⁻¹ – T-O-Si (T=Si/Al) 637 cm ⁻¹ – C-S	Picos próximos a 30° (quartzo) característicos dos geopolímeros. Outros minerais: C ₂ N ₂ S ₃ , C ₁₄ H ₂₄ N ₂ S ₂ , C ₂ H ₆ N ₄ S ₂ .	Estrutura esférica com ≈ 100 μm, superfície áspera, apresentando pequenas hastes irregulares.	
GF	AS - 69 m ² g ⁻¹ VP - 130 cm ³ g ⁻¹	C, Ca, N, O, Fe, Ni, Na, Al, Si, K	Picos próximos a 30° (quartzo) característicos dos geopolímeros.	Não foi analisado o MEV do GF.	Petlitckaia <i>et al.</i> , 2020
FGF	AS - 35 m ² g ⁻¹ VP - 55 cm ³ g ⁻¹	C, Ca, N, O, Fe, Ni, Cu, Na, Al, Si, K, Ca	Quartzo, Anatase, Ilite, Rouáita e K ₂ Cu(Fe(CN) ₆).	Partículas com formato de plaquetas, distribuídas de forma espalhada, com tamanho médio de 3 μm.	
GP	AS - 32 m ² g ⁻¹ PD - 3.22 nm VP - 0.078 cm ³ g ⁻¹	1640 e 3350 cm ⁻¹ – O-H 1052, 714 e 575 cm ⁻¹ – Si-O-Si, Al-O-Si e Si-O-Al	A estrutura amorfa foi observada no GP e GP-CTAB.	A superfície do geopolímero é regular e compacta.	Yu <i>et al.</i> , 2020
CP-CTAB	AS - 26 m ² g ⁻¹ PD - 9.12 nm VP - 0.121 cm ³ g ⁻¹	1640 e 3350 cm ⁻¹ – O-H 1052, 714 e 575 cm ⁻¹ – Si-O-Si, Al-O-Si e Si-O-Al 2920 e 2850 cm ⁻¹ – CHn		A superfície é mais compacta que a superfície do GP que pode ser devido a presença de CTA +.	

Adsorvente	Área superficial, diâmetro e volume dos poros	Grupos funcionais (FTIR) e elementos químicos (EDS, EDX)	Minerais (DRX)	Morfologia (MEV)	Referência
LDSGP	AS – 31 m ² g ⁻¹	Ca, O, Fe, Si, Ca, Ca, Fe 966 cm ⁻¹ – Si-O-Si(Al) 872 cm ⁻¹ – Si-O-Si 712 cm ⁻¹ – Si-O-Al 1640 cm ⁻¹ – H-O-H 3500 - 3350 cm ⁻¹ – OH	Picos que confirmam a presença de haturite e larrita.	Superfície com estrutura semelhante a micropétalas bem organizadas e muito pequenas, devidamente conectadas umas às outras,	Sarkar <i>et al.</i> , 2019.
Zn-LDSGP	AS – 58 m ² g ⁻¹	Ca, O, Fe, Zn, Si, Ca, Fe, Fe, Zn, Zn Ca, O, Fe, Ni, Si, Ca, Fe, Fe, Ni, Ni	Os padrões de DRX dos adsorventes Ni-LDSGP e ZnLDSGP foram semelhantes ao DRX do LDSGP, não exibindo nenhum outro pico importante, confirmando que a modificação química das amostras de LDSGP foi restrita apenas a substituição catiônica de íons Ca ²⁺ trocáveis por íons Ni ²⁺ ou Zn ²⁺ na estrutura geopolimérica da escória LD.	proporcionando uma área de superfície e porosidade mais específicas às partículas adsorventes.	
Ni-LDSGP	AS – 53 m ² g ⁻¹	966 cm ⁻¹ – Si-O-Si(Al) 872 cm ⁻¹ – Si-O-Si 712 cm ⁻¹ – Si-O-Al 1640 cm ⁻¹ – H-O-H 3500 - 3350 cm ⁻¹ – OH 1447 cm ⁻¹ – Ni ²⁺ 1451 cm ⁻¹ – Zn ²⁺	das amostras de LDSGP foi restrita apenas a substituição catiônica de íons Ca ²⁺ trocáveis por íons Ni ²⁺ ou Zn ²⁺ na estrutura geopolimérica da escória LD.	Formação de estruturas semelhantes ao LDSGP, mas as micropétalas aumentaram de tamanho e os poros se alargaram.	
GP	AS – 1.13 m ² g ⁻¹ PD – 14.28 nm VP – 0.004 cm ³ g ⁻¹	400 - 500 cm ⁻¹ – T-O-Si (T=Si/Al) ≈1100 cm ⁻¹ – Si-O 3400 cm ⁻¹ – OH 1400 cm ⁻¹ – Carbonato	O padrão de DRX indicou presença de óxidos de alumínio e silício.	Superfície compacta.	Maleki <i>et al.</i> , 2019.
Nanocompósito to GP/Fe ₃ O ₄	AS – 2.32 m ² g ⁻¹ PD – 13.76 nm VP – 0,008 cm ³ g ⁻¹	400 - 500 cm ⁻¹ – T-O-Si (T=Si/Al) ≈1100 cm ⁻¹ – Si-O 3400 cm ⁻¹ – OH 1400 cm ⁻¹ – Carbonato 550 cm ⁻¹ – Fe3O4	Os demais picos cristalinos estão relacionados a nanopartículas de óxido de ferro magnetita.	Superfície com dispersão não homogênea de nanopartículas cúbicas de óxido de ferro. mesoporos de 3-10 nm	

O, Fe, Na, Al, Si, Fe, Fe

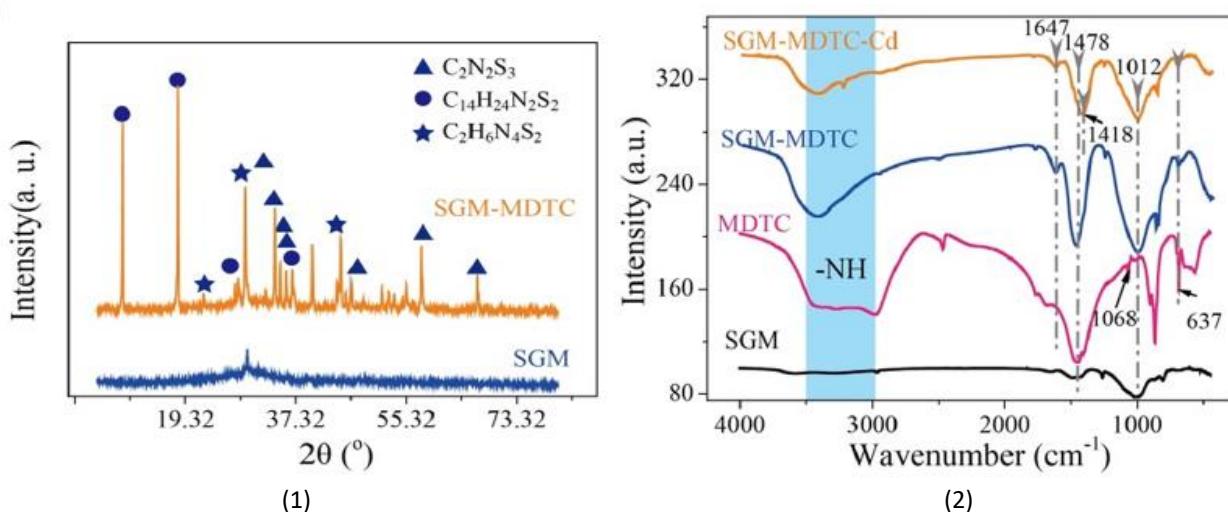
AS – área superficial, PD – diâmetro dos poros, VP - volume dos poros, FTIR – grupos funcionais, Raio-X: minerais, MEV - morfologia, EDS - Espectroscopia Dispersiva de Energia, DRX - Difração de raio-X, FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier, EDX - Espectroscopia de raio-X por dispersão em energia



(1)

(2)

1) Espectro de difração de Raio-X; 2) Espectro de Infra vermelho com transformada de Fourier (FTIR):
a) metacaulim, b) geopolímero, c) geopolímero modificado com brometo de cetiltrimetilâmônio (YU *et al.*, 2020)



(1)

(2)

1) Espectro de difração de Raio-X; 2) Espectro de Infra vermelho com transformada de Fourier (FTIR): SGM- microesferas geopoliméricas à base de escória; SGM-MDTC- microesferas geopoliméricas à base de escória com o enxerto de ditiocarbamato macromolecular; MDTC- enxerto de ditiocarbamato macromolecular; SGM-MDTC-Cd: amostra com maior capacidade de Cd (II) (SU *et al.*, 2022).

Figura 5. Apresenta os resultados dos espectros de Raio-X e Infra Vermelho (FTIR) para os estudos desenvolvidos por Yu *et al.* (2020) e Su *et al.* (2022).

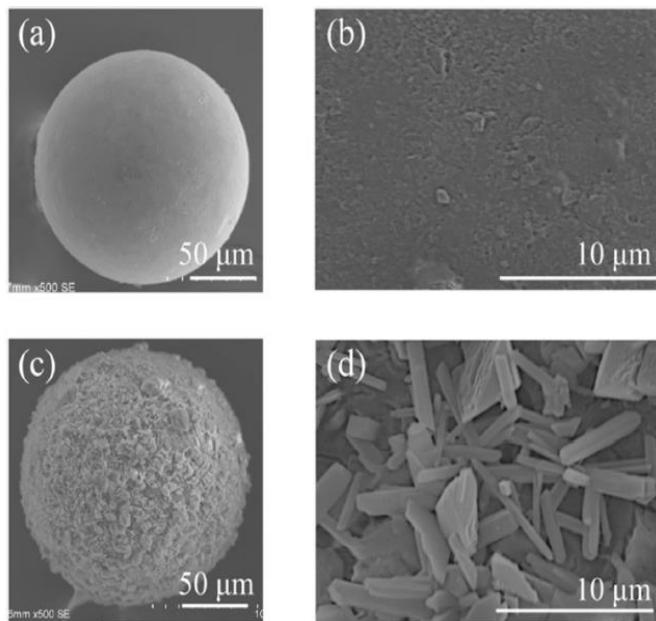


Figura 6. Apresenta os resultados das análises de Microscopia eletrônica de varredura (SEM) para o estudo desenvolvido por Su *et al.* (2022), onde as figuras (a) e (b) representam a amostra SGM- microesferas geopoliméricas à base de escória; (c) e (d) SGM-MDTC- microesferas geopoliméricas à base de escória com o enxerto de ditiocarbamato macromolecular.

Aplicação dos geopolímeros em processos de adsorção

Conforme relatado no decorrer deste estudo, diversas características influenciam de forma direta na capacidade e eficiência de adsorção e também na velocidade pela qual este processo ocorre (cinética). Dessa forma, é desejável que o GP consiga adsorver grandes concentrações de contaminante, com baixas dosagens de adsorvente e em curtos períodos de tempo.

Quando os parâmetros ótimos são alcançados, pode-se projetar uma estação de tratamento menor, pois o processo é rápido (menor tempo de detenção do efluente) e a eficiência e capacidade de remoção são elevadas (Dotto e Mckay, 2020).

A Tabela 3 apresenta as condições experimentais para adsorção de íon metálico para diferentes adsorventes além de algumas características do processo como tempo de contato, concentração do metal, pH, dosagem do adsorvente, temperatura e capacidade máxima de adsorção.

Quando o processo ocorre com mais do que um componente (multicomponente), a capacidade de adsorção destes íons será reduzida. Este fato pode ser comprovado pelos dados expostos na Tabela 3 do estudo de Yu *et al.* (2020) que realizou a adsorção em sistemas mono e multicomponente, e no estudo de Petlitckaia *et al.* (2020), que realizou o processo de adsorção com água doce para simular a competição de íons na adsorção. Isso ocorre pois não teremos apenas um íon, mas sim vários disputando os mesmos locais de troca.

Ressalta-se que há exceções, como o caso do Cr(VI) nos estudos de Yu *et al.* (2020) que teve sua adsorção promovida pela presença de Cu(II), porém a capacidade de adsorção de Cu(II) foi reduzida no sistema multicomponente.

Constata-se também que algumas modificações proporcionam cinéticas mais rápidas. Como é o caso do estudo de Maleki *et al.* (2019), onde as modificações realizadas no GP com nanopartículas de Fe₃O₄, proporcionaram uma grande redução no tempo necessário de contato e aumentaram a capacidade de adsorção. Demonstrando que a modificação foi benéfica para a adsorção pois quando se tem tempos de contato muito elevados, o processo torna-se inviável.

Em relação a dosagem de adsorvente, percebe-se que alguns estudos conseguem atingir boas capacidades de adsorção com baixas dosagens de adsorvente (Ma *et al.*, 2022; Petlitkaia *et al.*, 2020; Kara *et al.*, 2017; Kara *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2020) como é o desejado, mas também alguns estudos fazem uso de dosagens mais elevadas (Ghani *et al.*, 2020).

Porém deve ser determinada a dosagem adequada, uma vez que ao aumentar a dosagem de adsorvente após uma determinada quantidade, pode não haver aumento na capacidade de adsorção, ou ainda pode-se ter a diminuição desta. Este fato ocorre devido a estas dosagens mais elevadas causarem a agregação dos sítios ativos na superfície do adsorvente (Kara *et al.*, 2018; Barbosa *et al.*, 2018).

A temperatura pela qual ocorre o processo de adsorção também é um parâmetro importante. Sendo que, normalmente quando há um aumento na temperatura, a fixação dos íons metálicos na superfície do adsorvente é facilitada. Porém não é desejado operar em temperaturas muito elevadas devido ao aumento do custo do processo operacional (Demir e Derun, 2019; Malamis e Katsou, 2013).

É notável que a maior parte dos estudos apresentados na tabela realizaram o processo próximo à temperatura ambiente, com exceção de Ghani *et al.* (2020) que realizou na temperatura de 60 °C. Fato pelo qual pode ser explicado com estudos que mostram que com o aumento da temperatura, a capacidade de adsorção de Ni pode ser triplicada (Rajic *et al.*, 2010).

Tabela 3. Condições experimentais para adsorção, íon metálico e capacidade de adsorção.

Metal pesado	Condições experimentais					Capacidade máxima de adsorção (Q)	Modelo de ajuste	Referência
	Tempo de contato	Concentração do metal	pH	Dosagem do adsorvente	Temperatura			
Cu(II) - SMT	4 h	50-300 mg L ⁻¹	5	0.4 g L ⁻¹	30 °C	108.2 mg g ⁻¹	Pseudo-segunda ordem	Yu <i>et al.</i> , 2020.
Cr(VI) - SMT						95.3 mg g ⁻¹		
Cu(II) - SMN		50-500 mg L ⁻¹				147.1 mg g ⁻¹		
Cr(VI) - SMN						61.30 mg g ⁻¹		
Cu(II) - GPM	2 min	2600-5000 mg L ⁻¹	7	5.0 g L ⁻¹	25°C	510.29 mg g ⁻¹	-	Maleki <i>et al.</i> , 2019.
Pb(II) - GPM						1227.20 mg g ⁻¹		
Ni(II) - GPM						1227.20 mg g ⁻¹		
Hg(II) - GPM						385.33 mg g ⁻¹		
Cd(II) - GPM						433.34 mg g ⁻¹		
Cu(II) - GP	120 min					502.18 mg g ⁻¹		
Pb(II) - GP						543.42 mg g ⁻¹		
Ni(II) - GP						288.44 mg g ⁻¹		
Hg(II) - GP						304.79 mg g ⁻¹		
Cd(II) - GP						398.61 mg g ⁻¹		
Mn(II)	25 min	25-800 mg L ⁻¹	3	3.2 g L ⁻¹	30 °C	72.34 mg g ⁻¹	Pseudo-segunda ordem	Kara <i>et al.</i> , 2018.
Co(II)	15 min					69.23 mg g ⁻¹		
Co(II)	60 min	≥59-295 mg L ⁻¹	7	50.0 g L ⁻¹	60 °C	500 mg g ⁻¹	Pseudo-segunda ordem	Ghani <i>et al.</i> , 2020.
Ni(II)				50.0 g L ⁻¹		520 mg g ⁻¹		
Pb(II)								
Ni(II)	2 h	50-1000 mg L ⁻¹	5	1.6 g L ⁻¹	25 °C	60.16 mg g ⁻¹	Pseudo-segunda ordem	Ma <i>et al.</i> , 2022.
Pb(II)						251.52 mg g ⁻¹		
Zn(II)	40 min	25-600 mg L ⁻¹	6.39	2.0 g L ⁻¹	25 °C	60.06 mg g ⁻¹	Pseudo-segunda ordem	Kara <i>et al.</i> , 2017.
Ni(II)	50 min		7.25	3.2 g L ⁻¹		29.40 mg g ⁻¹		
Cs(II)-GF-DW	4-5 h	30-1000 mg L ⁻¹	-	1.0 g L ⁻¹	-	250 mg g ⁻¹	-	Petlitckaia <i>et al.</i> , 2020.
Cs(II)-GF-FW						150 mg g ⁻¹		
Cs(II)-FGF-DW						175 mg g ⁻¹		
Cs(II)-FGF-FW						100 mg g ⁻¹		

SMN - sistema monocomponente, SMT - sistema multicomponente, GP - geopolímero, GPM - geopolímero modificado, GF-espuma geopolimérica, FGF - espuma geopolimérica funcionalizada, DW - água deionizada, FW - água doce

Por fim, o pH também possui influência na adsorção, onde normalmente a capacidade de adsorção é diminuída em pH mais baixo. Este fato também é constatado por Ma *et al.* (2022), quando o pH apresentava o valor de 2, a taxa de remoção é inferior a 10 %. Ao elevar o valor de pH para 4, a taxa de remoção apresentava valores entre 85 e 90 %. E quando o valor de pH é

maior do que 5, a taxa de remoção atinge seu pico. Isso ocorre pois quando temos valores para pH crescentes, tem-se o aumento da carga negativa na superfície do adsorvente e com isto há a atração dos metais pesados (Kara *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2022).

Cabe destacar que os trabalhos encontrados na literatura, são utilizando águas sintéticas ou águas naturais modificadas pela adição de íons. Onde pode-se destacar remoções que variam 10 à 90% em função do pH utilizado na adsorção. Isso demonstra a necessidade de estudos de aplicação de GPs em águas reais, a fim de validar seu desempenho e mostrar seu potencial de uso no tratamento destas águas através do processo de adsorção. Além disso, a literatura carece de estudos envolvendo a adsorção multicomponente, avaliando a competição e interação entre os íons metálicos, visto que os efluentes industriais são complexos, contendo compostos inorgânicos e orgânicos, o que pode interferir na capacidade de adsorção.

Conclusão

Estudos relacionados a geopolímeros estão em alta, sendo que estes, envolvem a aplicação dos GPs não apenas para a adsorção de metais pesados, corantes, entre outros, mas também na construção civil como isolante térmico e acústico, possíveis substitutos ao cimento Portland, assim como diversas outras possíveis aplicações.

Após verificar a literatura, constatou-se que a aplicação de GPs (modificados ou não) como adsorventes trata-se de uma alternativa eficiente e que traz bons resultados na remoção de metais pesados, mesmo que estes estejam em concentrações baixas ou em sistemas monocomponente e multicomponente.

Existe também a possibilidade de atribuir aplicação dos mais diversos resíduos que antes eram considerados como passivos ambientais, na produção de geopolímeros. Desde que estes resíduos, que serão considerados como materiais precursores, tenham sílica e alumina em sua composição.

A síntese apresenta a possibilidade de ser realizada visando obter determinadas características desejadas. Estas, irão depender da aplicação e do pesquisador, como o tamanho e volume de poros, tamanho de área superficial e grupos funcionais presentes em sua superfície, entre outros. Sendo que, os estudos relacionados com a modificação de geopolímeros visando a melhoria das propriedades e maiores capacidades de adsorção, possuem potencial para elaboração de diversos estudos.

Como desafio, são apresentados poucos estudos relacionados com a aplicação dos GPs em leito fixo, bem como á uma escassez de trabalhos utilizando águas contaminadas reais ou efluentes. Tal aplicação possui um grande potencial para perspectivas futuras, pois trata-se do próximo passo visando a aplicação dos GPs em larga escala, desta forma um amplo espaço para pesquisas com este foco.

Assim como carece de estudos que avaliem a viabilidade econômica de aplicação em larga escala dos GPs para a adsorção de contaminantes em efluentes. Uma vez que como mencionado anteriormente o adsorvente corresponde a 70% dos custos operacionais, desta forma estudos relacionados seriam de grande importância.

Referências

- Al-husseiny, R.A., EBRAHIM, S.E. (2022). Effective Removal of Methylene Blue from Wasrewater Using Magnetite/Geopolymer Composite: Synthesis, Characterization and Column Adsorption Study. *Inorganic Chemistry Communications*, **139**(109318). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109318>
- {Babel, S., Kurniawan, T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **97**, 219-243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)
- Bakharev, T. (2006). Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, **36**, 1134-1147. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.022>
- Barbosa, T.R., Foletto, E.L., DOTTO, G.L., JAHN, S.L. (2018). Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. *Ceramics International*, **44**(1), 416-423. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.193>
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Ávila, H.E. (2017) Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, 1º ed., Springer, Suíça, 256 pp.
- Darmayanti, L., Kadja, G.T.M., Notodarmojo, S., Damanhuri, E., Mukti, R.R. (2019). Structural alteration within fly ash-based geopolymers governing the adsorption of Cu²⁺ from aqueous environment: Effect of alkali activation. *Journal of Hazardous Materials*, **377**, 305-314. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.086>
- Davidovits, J. (1991). Geopolymers: Inorganic polymerie new materials. *Journal of Thermal Analysis*, **37**, 1633-1656.
- De Rossi, A., Simão, L., Ribeiro, M.J., Novais, R.M., Labrincha, J.A., Hotza, D., Moreira, R.F.P.M. (2019). In-situ synthesis of zeolites by geopolymerization of biomass fly ash and metakaolin. *Materials Letters*, **236**, 644-648. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.016>
- Demir, F., Derun, E.M. (2019). Modelling and optimization of gold mine tailings based geopolymer by using response surface method and its application in Pb²⁺ removal. *Journal of Cleaner Production*, **237**(117766). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117766>
- Dotto, G.L., Mckay, G. (2020). Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**(103988). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>
- Ducman, V., Korat, L. Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H₂O₂ as foaming agents. *Materials Characterization*, **113**, 207-213, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.01.019>
- Ghani, U., Hussain, S., Noor-UI-Amin., Imtiaz, M., Khan, S.A. (2020). Laterite clay-based geopolymer as a potential adsorbent for the heavy metals removal from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*, **24**(11), 874-884. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.09.004>

- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metals contamination. *British Medical Bulletin*, **68**, 167-182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>
- JI, Z., SU, L., PEI, Y. (2020). Synthesis and toxic metals (Cd, Pb, and Zn) immobilization properties of drinking water treatment residuals and metakaolin-based geopolymers. *Materials Chemistry and Physics*, **242**(122535). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122535>
- Jiang, Q., Han, Z., Li, W., Ji, T., Yuan, Y., Zhang, J., Zhao, C., Cheng, Z., Wang, S. (2022). Adsorption properties of heavy metals and antibiotics by chitosan from larvae and adult *Trypoxyulus dichotomus*. *Carbohydrate Polymers*, **276**(118735). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118735>
- Joseph, L., Jun, B.M., Flora, J.R.V., Park, C.M., Yoon, Y. (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, **229**, 142-159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- Kara, I., Yilmazer, D., Akar, S.T. (2017). Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, **139**, 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.008>
- Kara, I., Tunk, D., Sayin, F., Akar, S.T. (2018). Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal. *Applied Clay Science*, **161**, 184-193. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.027>
- Kaya-Özkiper, K., Uzun, A., Soyer-Uzun, S. (2021). Red mud- and metakaolin-based geopolymers for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue: Towards self-cleaning construction materials. *Journal of Cleaner Production*, **288**(125120). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125120>
- Khan, M.I., Min, T.K., Azizli, K., Sufian, S., Ullah, H., Man, K. (2015). Effective removal of methylene blue from water using phosphoric acid based geopolymers: Synthesis, characterizations and adsorption studies. *RSC Advances*, **5**, 61410-61420. <https://doi.org/10.1039/c5ra08255b>
- Kioupis, D., Zisiropoulou, A., Tsivilis, S., Kakali, G. (2021). Development of porous geopolymers foamed by aluminum and zinc powders. *Ceramics International*, **47**, 26280-26292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.037>
- Lan, T., Guo, S., Li, X., Guo, J., Bai, T., Zhao, Q., Yang, W., Li, P. (2020). Mixed precursor geopolymer synthesis for removal of Pb(II) and Cd(II). *Materials Letters*, **274**(127977). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127977>
- Lertcumfu, N., Jaita, P., Thammarong, S., Lamkao, S., Tandorn, S., Ramdorn, C., Tunkasiri, T., Rujijanagul, G. (2020). Influence of graphene oxide additive on physical, microstructure, adsorption, and photocatalytic properties of calcined kaolinite-based geopolymer ceramic composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **602**(125080). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125080>
- Li, C.J., Zhang, Y.J., Chen, H., He, P.Y., Meng, Q. (2022). Development of porous and reusable geopolymer adsorbents for dye wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, **348**(131278). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131278>
- Liu, C., Zhang, H. (2022). Modified-biochar adsorbents (MBAs) for heavy-metal ions adsorption: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**(107393). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107393>
- Liu, Y., Yan, C., Zhang, Z., Gong, Y., Wang, H., Qiu, X. (2016). A facile method for preparation of floatable and permeable fly ash-based geopolymer block. *Materials Letters*, **185**, 370-373. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.044>
- Liu, Y., Yan, C., Zhang, Z., Li, L., Wang, H., Pu, S. (2017). One-step fabrication of novel porous and permeable self-supporting zeolite block from fly ash. *Materials Letters*, **196**, 328-331. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.097>
- Ma, X., Xu, D., Li, Y., Ou, Z., Howard, A. (2022). Synthesis of a new porous geopolymer from foundry dust to remove Pb²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, **349**(131488). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131488>

- Malamis, S., Katsou, E. (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, **252–253**, 428-461. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.024>
- Maleki, A., Hajizadeh, Z., Sharifi, V., Emdadi, Z. (2019). A green, porous and eco-friendly magnetic geopolymer adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, **215**, 1233-1245. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.084>
- Medykovska, M., Wiśniewska, M., Szewczuk-Karpinsz, K., Panek, R. (2022). Interaction mechanism of heavy metal ions with the nanostructured zeolites surface – Adsorption, electrokinetic and XPS studies. *Journal of Molecular Liquids*, **357**(119144). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119144>
- Mo, Z., Tai, D., Zhang, H. Shahab, A. (2022). A comprehensive review on the adsorption of heavy metals by zeolite imidazole framework (ZIF-8) based nanocomposite in water. *Chemical Engineering Journal*, **443**(136320). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136320>
- Mohapatra, S.S., Mishra, J., Nanda, B., Patro, S.K. (2022). A review on waste-derived alkali activators for preparation of geopolymer composite. *Materials Today: Proceedings*, **56**, 440-446. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.400>
- Naghsh, M., SHAMS, K. (2017). Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion method and its application in effective water softening. *Applied Clay Science*, **146**, 238-245. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.008>
- Nimwinya, E., Arjharn, W., Horpibulsuk, S., Phoo-Ngernkham, T., Poowancum, A. (2016). A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. *Journal of Cleaner Production*, **119**, 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.060>
- ONU, Organização das Nações Unidas (2019) *Objetivos de desenvolvimento sustentável: 6. água potável e saneamento*. Acesso em: 03 mai. 2022, disponível em: <https://www.ipea.gov.br/ods/ods6.html>
- Petlitckaia, S., Barré, Y., Piallat, T., Grauby, O., Ferry, D., Poulesquen, A. (2020). Functionalized geopolymer foams for cesium removal from liquid nuclear waste. *Journal of Cleaner Production*, **269**(122400). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122400>
- Pigatto, J., Brandler, D., Tochetto, G., Memlak, D.M., Vargas, G.D.L.P., Alves, A.A.A., Moroni, L.S., Kempka, A.P., Luz, C., Dervanowski, A. (2020). Development and characterization of a new adsorbent based on Jerivá coconut (*Syagrus romanzoffiana*) applied for removing toxic metals from water. *Desalination and Water Treatment*, **201**, 261-277. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25893>
- Polat, D., Güden, M. (2021). Processing and characterization of geopolymer and sintered geopolymer foams of waste glass powders. *Construction and Building Materials*, **300**(124259). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124259>
- Rajic, N., Stojakovic, D., Jovanovic, M., Logar, N.Z., Mazaj, M., Kaucic, V. (2010). Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite. *Applied Surface Science*, **257**, 1524-1532. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.090>
- Ren, Z., Wang, L., Li Y., Zha, J.; Tian, G.; Wang, F., Zhang, H., Liang, J. (2022). Synthesis of zeolites by in-situ conversion of geopolymers and their performance of heavy metal ion removal in wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, **349**(131441). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131441>
- Ruthven, D.M. (1984) Principles of adsorption & adsorption processes, 1º ed., John Wiley & Sons, New York, 464 pp.
- Sarkar, C., Basu, J.K., Samanta, A.N. (2019). Experimental and kinetic study of fluoride adsorption by Ni and Zn modified LD slag based geopolymer. *Chemical Engineering Research and Design*, **142**, 165-175. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.12.006>
- Sarkar, C., Basu, J.K., Samanta, A.N. (2018). Synthesis of mesoporous geopolymeric powder from LD slag as superior adsorbent for Zinc (II) removal. *Advanced Powder Technology*, **29**, 1142-1152. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.02.005>

- Simão, L., Fernandes, E., Hotza, D., Ribeiro, M.J., Montedo, O.R.K., Raupp-Pereira, F. (2021). Controlling efflorescence in geopolymers: A new approach. *Case Studies in Construction Materials*, **15**(e00740). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00740>
- Siyal, A.A., Shamsuddin, M.R., Khan, M.I., Rabat, N.E., Zulfiqar, M., Man, Z., Siame, J., Azizli, K.A. (2018). A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. *Journal of Environmental Management*, **224**, 327-339. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.046>
- Su, Q., Li, S., Chen, M., Cui, X. (2022). Highly efficient Cd(II) removal using macromolecular dithiocarbamate/slag-based geopolymer composite microspheres (SGM-MDTC). *Separation and Purification Technology*, **286**(120395). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120395>
- Sudagar, A., Andrejkovičová, S., Patinha, C., Velosa, A., Mcadam, A., Da Silva, E.F., Rocha, F. (2018). Novel study on the influence of cork waste residue on metakaolin-zeolite based geopolymers. *Applied Clay Science*, **152**, 196-210. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.013>
- Sultana, M., Rownok, M.H., Sabrin, M., Rahaman, M.H., Alam, S.M.N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner Engineering and Technology*, **6**(100382). <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>
- Tan, T.H., Mo, K.H., Ling, T.C., Lai, S.H. (2020). Current development of geopolymer as alternative adsorbent for heavy metal removal. *Environmental Technology & Innovation*, **18**(100684). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100684>
- Tan, T.H., Mo, K.H., Lai, S.H., Lin, T. (2021). Synthesis of porous geopolymer sphere for Ni(II) removal. *Ceramics International*, **47**, 29055-29063. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.268>
- Tome, S., Hermann, D.T., Shikuku, V.O., Otieno, S. (2021). Synthesis, characterization and application of acid and alkaline activated volcanic ash-based geopolymers for adsorptive remotion of cationic and anionic dyes from water. *Ceramics International*, **47**, 20965-20973. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.097>
- Wan, J., Zhang, F., Han, Z., Song, L., Zhang, C., Zhang, J. (2021). Adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by biofuel ash-based geopolymer synthesized by one-step hydrothermal method. *Arabian Journal of Chemistry*, **14**(103234). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103234>
- Wei, E., Wang, K., Muhammad, Y., Chen, S., Dong, D., Wei, Y., Fujita, T. (2022). Preparation and conversion mechanism of different geopolymer-based zeolite microspheres and their adsorption properties for Pb²⁺. *Separation and Purification Technology*, **282**(119971). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119971>
- Xu, H., Devenyer, J.S.J.V. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, **59**, 247-266. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5)
- Xu, Z., Hu, Y., Guo, Z., Xiao, X., Peng, C., Zeng, P. (2022). Optimizing pyrolysis temperature of contaminated rice straw biochar: Heavy metal(lloid) deportment, properties evolution, and Pb adsorption/immobilization. *Journal of Saudi Chemical Society*, **26**(101439). <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101439>
- Yan, C., Guo, L., Ren, D., Duan, P. (2019). Novel composites based on geopolymer for removal of Pb(II). *Materials Letters*, **239**, 192-195. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.105>
- Yu, Z., Song, W., Li, J., Li, Q. (2020). Improved simultaneous adsorption of Cu(II) and Cr(VI) of organic modified metakaolin-based geopolymer. *Arabian Journal of Chemistry*, **13**, 4811-4823. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.01.001>
- Zhao, X., Baharinikoo, L., Farahani, M.D., Mahdizadeh, B., Farizhandi, A. A. K. (2022). Experimental modelling studies on the removal of dyes and heavy metal ions using ZnFe2O4 nanoparticles. *Scientific Reports*, **12**(5987). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10036-y>
- Zhang, L., Fang, M. (2010). Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nanotoday*, **5**, 128-142. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.03.002>
- Zhang, Y., Xhao, M., Cheng, Q., Wang, C., Li, H., Han, X., Fan, Z., Su, G., Pan, D., Li, Z. (2021). Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: A review. *Chemosphere*, **279**(130927). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130927>

- Zhang, X., Zhang, X., Li, X., Tian, D., Ma, M., Wang, T. (2022). Optimized pore structure and high permeability of metakaolin/fly-ash-based geopolymers foams from Al³⁺- and H₂O₂-sodium oleate foaming systems. *Ceramics international*, **48**, 18348-18360. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.094>
- Zhuang, X.Y., Chen, L., Komarneni, S., Zhou, C.H., Tong, D.S., Yang, H.M., Yu, W.H., Wang, H. (2016). Fly ash-based geopolymers: clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production*, **125**, 253-267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.019>

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

ATERRO MUNICIPAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE CARUARU: UM CASO DE ESTUDO SOBRE REtenção de gases na camada de cobertura

Glauber Galdino Santos ¹

* Maria Isabela Marques da Cunha Vieira Bello ¹

Maria Odete de Holanda Mariano ²

Eduardo Antônio Maia Lins ³

CARUARU MUNICIPAL SOLID WASTE LANDFILL: A CASE STUDY ON GASES RETENTION IN THE COVER LAYER

Recibido el 10 de agosto de 2022. Aceptado el 10 de abril de 2023

Abstract

The landfills cover layers are responsible for isolating waste, reducing the infiltration of rainwater into the massif, and preventing the gases generated in the organic matter biodegradation process from reaching the atmosphere. This article presents the evaluation of gases retention in the cover layer of the Caruaru Municipal solid waste landfill, located in the northeast Brazil. The landfill activities were closed in March 2018. The cover layers were evaluated by geotechnical characterization of the soil (classification, granulometry, degree of compaction, moisture, degree of saturation, void index, and layer thickness). In the field, 20 static flow plate tests were performed to verify the amount of gas that reached the surface through the cover layer. The tests were carried out in 4 stages, at 5 different points selected according to the age of the waste deposited there (2, 4, 6, 8 and 10 years, respectively). Due to the low emissions indicated by plate tests, the generation of gases within the tailings mass was investigated through 20 pressure and concentration tests with the aid of the Pressure and Concentration Measuring Device (DMPC) and the emissions of gases were analyzed in 9 drains that were close to the points of the other field tests. According to the granulometric analysis of the material, 4 of the samples collected on the ground consisted of sandy materials (silty sand, clayey sand and well-graded sand) and 1 sample had sandy clay. The results of the void indexes were between 0.5 and 0.63, the degrees of saturation were between 64.4% and 90.6%, the moisture contents were between 17% and 20.3% and the degrees of compaction between 80% and 90%. The layer thickness was measured at 20 different points and the values varied between 0.80 and 1.35 m. Low concentrations of biogas were found through DMPC (0.1% to 7.6%). In most drains, low concentrations of the main greenhouse gases found in biogas (methane and carbon dioxide) were identified, however, in 2 drains high concentrations were measured (17.5% and 56%). At the end of the analysis, it was found that currently around 22.36% of gas emissions reach the atmosphere through the cover layer. These values must have been higher during the period of activity of the landfill, because, as observed, at some points there was no more generation of biogas.

Keywords: landfill, cover layer, gas flow, static flow plate, biogas.

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Campus do Agreste, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil.

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil.

³ Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Ambiental pelo Instituto Tecnológico de Pernambuco, Brasil.

* Autor correspondente: Campus do Agreste da Universidade Federal de Pernambuco / Av. Marielle Franco, s/n -Km 59- Nova Caruaru, Caruaru- PE, CEP: 55014-900. Email: isabelamcvbello@hotmail.com

Resumo

As camadas de cobertura nos aterros sanitários são responsáveis por isolar os resíduos, impedir a entrada de água no maciço, e evitar que os gases gerados no processo de biodegradação da matéria orgânica cheguem até a atmosfera. Este artigo apresenta a avaliação da retenção de gás na camada de cobertura do aterro sanitário da cidade de Caruaru, localizada no nordeste do Brasil. As atividades deste aterro foram encerradas em março de 2018. A avaliação da camada de cobertura se deu por uma caracterização geotécnica do solo (classificação, granulometria, grau de compactação, umidade, grau de saturação, índice de vazios e espessura da camada). Em campo foram realizados 20 ensaios com uma placa de fluxo estática para verificar a quantidade de gás que chegava até a superfície através da camada de cobertura. Os ensaios foram realizados em 4 baterias, em 5 pontos diferentes selecionados de acordo com a idade do resíduo ali disposto (2, 4, 6, 8 e 10 anos, respectivamente). Devido às baixas emissões encontradas nos ensaios de placa foi também investigada a geração de gases no interior da massa de lixo através de 20 ensaios de pressão e concentração com o auxílio do Dispositivo de Medição de Pressão e Concentração (DMPC) e analisadas as emissões de gases em 9 drenos que ficavam próximos aos pontos dos demais ensaios de campo. Segundo a análise granulométrica do material, 4 das amostras retiradas em campo eram formadas por materiais arenosos, sendo: areias siltosas, areia argilosa e areia bem graduada e 1 amostra apresentou uma argila arenosa. Os índices de vazios ficaram entre 0.5 e 0.63, os graus de saturação entre 64.4% e 90.6%, os teores de umidade entre 17% e 20,3% e os valores de compactação entre 80% e 90%. A espessura da camada foi medida em 20 pontos diferentes e os valores variaram entre 0.80 e 1.35 m. Constatou-se baixas concentrações de biogás através do DMPC (0.1% a 7.6%). Na maior parte dos drenos foram identificadas baixas concentrações dos principais gases de efeito estufa encontrados no biogás (metano e dióxido de carbono), porém, em 2 drenos foram medidas concentrações consideráveis (17.5% e 56%). Ao final das análises constatou-se que atualmente cerca de 22.36% das emissões de gases chegam até a atmosfera através da camada de cobertura. Esses valores devem ter sido mais elevados durante o período de atividade do aterro, pois em alguns pontos já não havia geração de biogás.

Palavras-chave: aterro sanitário, camada de cobertura, fluxo de gases, placa de fluxo, biogás.

Introdução

A relação entre a geração excessiva e da disposição adequada dos resíduos sólidos urbanos (RSU) vem sendo um dos maiores desafios da sociedade contemporânea (Leleux & Kaaij, 2019). A ampliação das demandas de bens de consumo repercute no aumento significativo da geração de RSU e do seu gerenciamento inapropriado (Doherty, 2018).

Até o início de 2020, segundo o relatório do Tribunal de Contas do Estado de Pernambuco, o estado possuía cerca de 71 municípios com lixões ativos (Pernambuco, 2020), isso correspondia a 38.6% dos municípios, sendo esses responsáveis por aproximadamente 14% da geração de resíduos. Como forma de incentivo para que os municípios invistam em ações ambientais, o governo do estado estabeleceu o ICMS socioambiental através da Lei 11899/00 (Pernambuco, 2000), que trata de ajuda financeira repassada para as cidades que, entre outras coisas, destinam seus resíduos para aterros sanitários. Para municípios pequenos, que tem uma baixa geração de

RSU e que não possuam locais adequados para dispor seus resíduos, é proposto a formação de consórcios com cidades vizinhas que estejam nas mesmas condições, dividindo os custos entre os consorciados.

A disposição dos resíduos em aterros sanitários, cria uma condição anaeróbia, gerando o biogás, com teores de gás metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Ressalta-se que o gás metano é cerca de 28 vezes mais poluente que o gás carbônico, e ambos, os maiores contribuintes para o aquecimento global apenas as emissões de gases de efeito estufa (GEE) de origem antrópica (Gioda, 2018). O Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC (2021) fez estimativas das emissões globais de metano e os dados gerados apontam que fontes antropogênicas geram $4.0 \times 10^8 \text{ t/ano}$ de CH_4 , sendo que 5 a 20% (entre 2.0×10^7 e $8.0 \times 10^7 \text{ t/ano}$) são oriundas de aterros sanitários.

Diante desse contexto, se torna importante o estudo do processo de decomposição da matéria orgânica presente no RSU, tendo em vista que a geração dos gases está diretamente ligada a esse processo e que suas emissões podem vir a afetar todo o ambiente. Os aterros sanitários para onde os resíduos são enviados, devem por sua vez, estar fundamentados nos critérios das normas técnicas de engenharia para que evitem a contaminação do solo, dos recursos hídricos ou do ar.

A emissão descontrolada do biogás não é só um grave problema de poluição atmosférica. Segundo Espiritu *et al.* (2021), a liberação desses gases pode causar efeitos que vão de um mau odor até possíveis doenças cancerígenas nas comunidades vizinhas ao local de emissão. Nesse sentido, a camada de cobertura dos resíduos é, em geral, o principal item do projeto para eliminar ou amortizar os efeitos da emissão de gases, pois é este elemento que separa o ambiente interno, também chamado de maciço, e a atmosfera.

Segundo Costa *et al.* (2018), a camada de cobertura final de um aterro sanitário é um sistema que tem como objetivo principal impedir a entrada de líquidos no interior do corpo do aterro, bem como evitar a saída de gases para a atmosfera.

No que diz respeito ao reaproveitamento do biogás, um ponto importante que deve ser avaliado é o quanto eficiente é a camada de cobertura em relação a retenção dos gases gerados na massa de resíduos. Os materiais utilizados na cobertura dos resíduos são diretamente responsáveis por essa eficiência (Franqueto, 2020). Em Pernambuco, de maneira geral, o material utilizado na cobertura é retirado de jazidas minerais próximas aos locais de disposição.

Este artigo apresenta a avaliação da eficiência da camada de cobertura utilizada no aterro sanitário municipal de Caruaru, localizado no estado de Pernambuco, quanto a retenção dos gases gerados no interior da massa de resíduos.

Materiais e métodos

Descrição da área de estudo

O município de Caruaru está localizado na região agreste do estado de Pernambuco, a 08°17'00" de latitude sul e 35°58'34" de longitude oeste, a cerca de 130 km da capital do estado (Figura 1). Possui uma população estimada de 351,686 habitantes (IBGE, 2016). Situa-se no Planalto da Borborema e na bacia hidrográfica do rio Ipojuca e do rio Capibaribe.

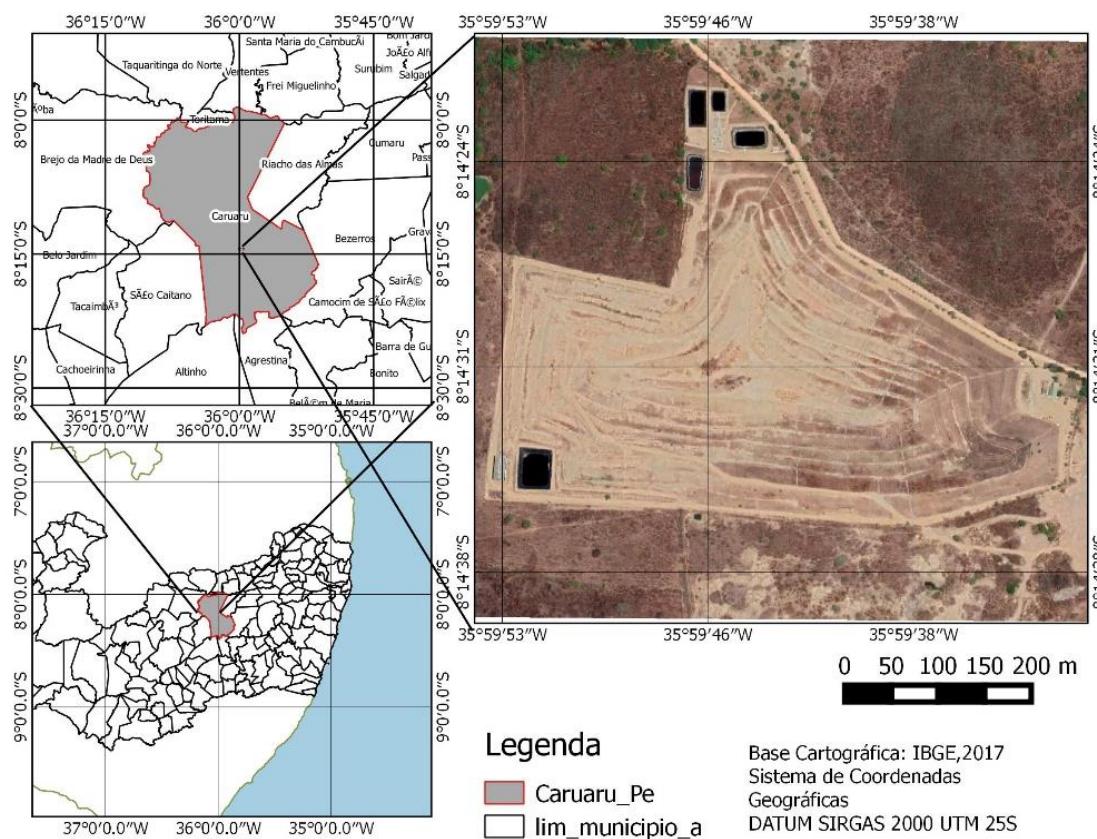


Figura 1. Mapa de localização do aterro Municipal de Caruaru.

Segundo Biondi *et al.* (2011), os tipos de solos mais recorrentes no estado de Pernambuco são os Neossolos e os Latossolos, com exceção das mesorregiões Zona da Mata e Zona Metropolitana do Recife, sendo que o tipo de solo predominante em Caruaru é o latossolo vermelho-amarelo. Situa-se numa região de baixa precipitação, onde segundo dados da APAC (2019), no ano de 2018 choveu o equivalente a 432.3 mm. O baixo índice de precipitação é graças em parte ao clima semiárido da região, que faz com que a média anual do município fique abaixo dos 600 mm.

O aterro sanitário municipal de Caruaru encontra-se a 10.8 Km do centro da cidade, no sítio Juriti S/N, na zona rural da cidade, próximo ao Polo Comercial e ao Autódromo Ayrton Senna, que fica as margens da BR 104. O aterro entrou em operação no início 2002. Inicialmente o aterro era composto por 4 células independentes, separadas por vias de tráfego e que ocupavam aproximadamente metade da área atual do empreendimento. Com o passar do tempo e o aumento pela demanda por espaço, foram ocorrendo ampliações. Em 2012 ocorreu a construção de uma nova célula. Na ocasião, as células iniciais já haviam sido unificadas. Em 2017, houve uma segunda ampliação, antes da paralização das atividades em 2018.

Atualmente o aterro passa por estudos para uma possível ampliação, enquanto isso os resíduos gerados pelo município são dispostos na CTR Caruaru, empreendimento privado construído na cidade. Durante o período de funcionamento do aterro sanitário municipal foram dispostos aproximadamente 1.65 milhão de toneladas no local. Na Figura 2 é mostrado o aterro sanitário após a paralização de suas atividades, indicando o local de disposição dos últimos resíduos, os locais das unidades administrativas, da ETL e do galpão de triagem dos resíduos recicláveis.

O aterro municipal de Caruaru recebia diariamente, em média 330 toneladas de resíduos sólidos urbanos totalizando 10,000 t/mês, cuja composição gravimétrica é de papel (12.34%), material orgânico (33.89%), plástico (8.28%), vidro (11.72%), metal (12.51%), tecido (21.27%).

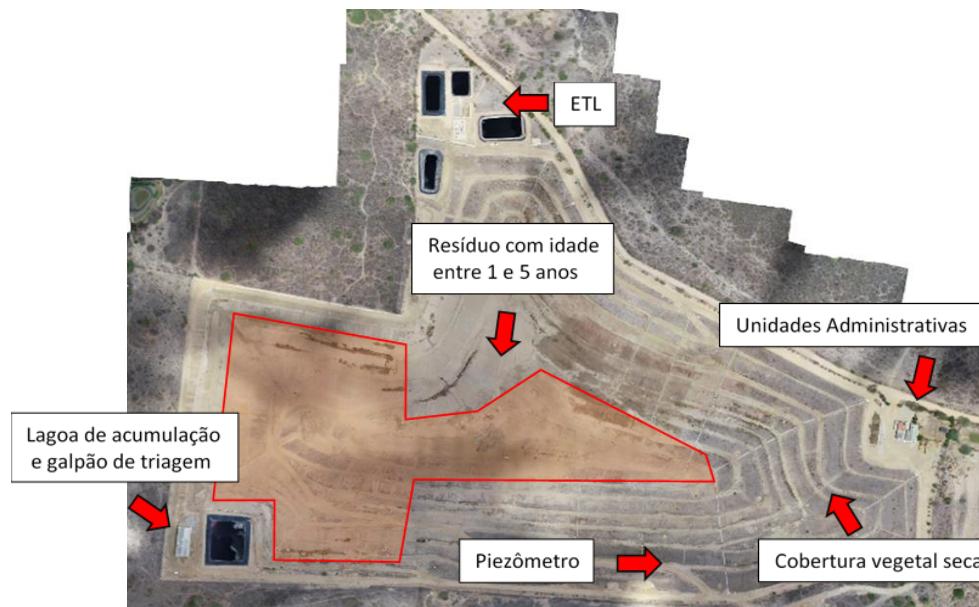


Figura 2. Aterro Sanitário Municipal de Caruaru.

Camada de cobertura e sistema de captação de gases

O tipo de camada de cobertura utilizado nos taludes e nas bermas foi o convencional, porém muito espessa, composta em média 96 cm de solo compactado, chegando a variar 80 e 135 cm. Algumas partes do aterro, principalmente nas faces leste, norte e sul, onde o resíduo foi disposto a mais tempo, há a presença de uma cobertura vegetal irregular formada por gramíneas. Durante os meses de estiagem essa cobertura se torna esbranquiçada e seca, características da caatinga.

O sistema de drenagem de gases é composto por 39 drenos, formados por uma anilha de concreto de 1 m de diâmetro, desses, 5 drenos possuem queimadores (flares). A distância entre os drenos varia bastante, sendo cerca de 30m em alguns pontos e de mais de 130 m em outros (Figura 3). Durante os últimos meses de atividade do aterro, 4 drenos possuíam vazão suficiente para se manterem acesos, contudo, após 18 meses do encerramento só 2 deles se mantiveram queimando de gás.



Figura 3. Localização dos drenos no aterro e pontos de retirada de amostra.

Campanha de investigação do solo e do resíduo do aterro

A campanha de investigação do solo e dos resíduos do aterro foi composta de 187 ensaios distribuídos entre campo e laboratório (Tabela 1). Os pontos foram escolhidos pela idade do resíduo ali disposto, sendo 5 pontos com 2, 4, 6, 8 e 10 anos respectivamente (Figura 3).

Procedimentos de investigação in situ

Para determinação do fluxo de gases pela camada de cobertura foram realizados 20 ensaios de placa de fluxo, feitos em 5 pontos diferentes entre as cotas 4.88 m e 24.81 m. A menor altitude na área do aterro, usada para determinação das cotas dos pontos foi de 562.76 m. Como os locais dos ensaios foram escolhidos a partir da idade do resíduo, os pontos se encontram em cotas distintas.

Tabela 1. Tipo e quantidade dos ensaios realizados em campo e em laboratório.

Ensaio	Total	Local	Ensaio	Total	Local
Placa de Fluxo	20	Campo	Granulometria	05	Laboratório
Medição de Pressão	20	Campo	Limite de Liquidez	05	Laboratório
Medição de Temperatura	20	Campo	Limite de Plasticidade	05	Laboratório
Concentração solo-resíduo	20	Campo	Peso Específico dos Grãos	05	Laboratório
Pressão do gás DMPC	20	Campo	Grau de compactação	05	Laboratório
Espessura da camada	20	Campo	Proctor Normal	05	Laboratório
Concentração nos drenos	09	Campo			
Pressão nos drenos	09	Campo			
Temperatura nos drenos	09	Campo			
Densidade "in situ"	05	Campo			
Umidade "in situ"	05	Campo			

Os ensaios foram divididos em 4 baterias, realizadas em entre outubro e dezembro de 2020. A distância entre os ensaios realizados no mesmo ponto era de pelo menos 4 m. Na Figura 4 estão dispostos os locais dos ensaios com a placa de fluxo.

Simultaneamente aos ensaios com a placa de fluxo foram medidas as espessuras das camadas e as concentrações de gases (CH_4 , CO_2 e O_2) nos drenos que ficam num raio de 25 m dos pontos de cada ensaio. Para determinar o fluxo dos gases foi utilizada a metodologia aplicada para ensaios de placa de fluxo estática descrita por Maciel (2003). Para efetuar as leituras foi utilizado o detector de gases. A temperatura do ambiente e do biogás no interior da placa foi averiguada com um termômetro digital e a pressão interna era medida com o auxílio de um manômetro digital.

A placa de fluxo utilizada no estudo das emissões de gases foi desenvolvida por Maciel (2003). Esta placa ou caixa de fluxo foi realizada em aço galvanizado ($e = 2 \text{ mm}$) com o topo constituído por uma chapa de acrílico cristal ($e = 8 \text{ mm}$). Ainda de acordo com o autor, o design da placa em forma de “degrau” foi concebido “para evitar entrada de ar atmosférico para o interior da caixa induzida pelo vento”, conforme observado na Figura 5.

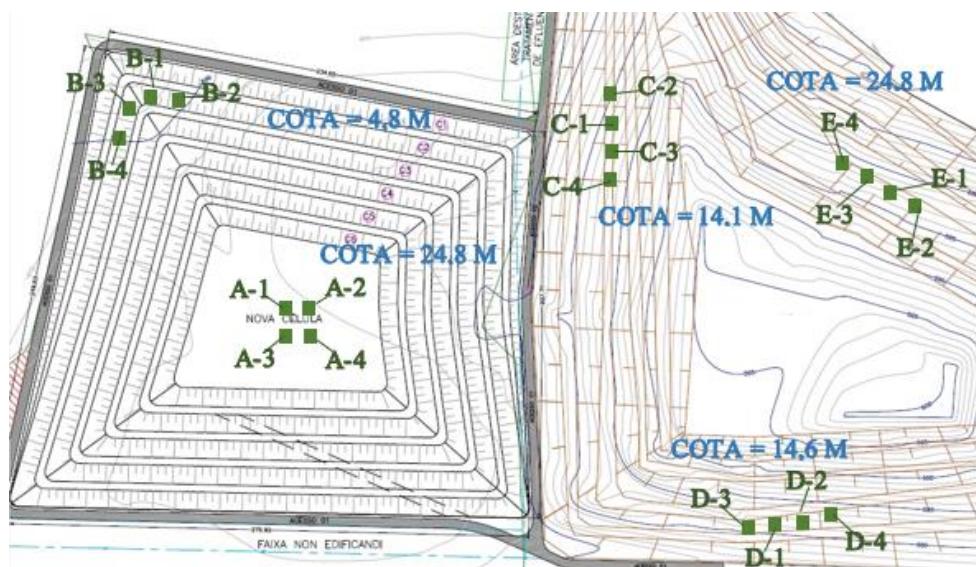


Figura 4. Locais dos ensaios com a placa de fluxo.

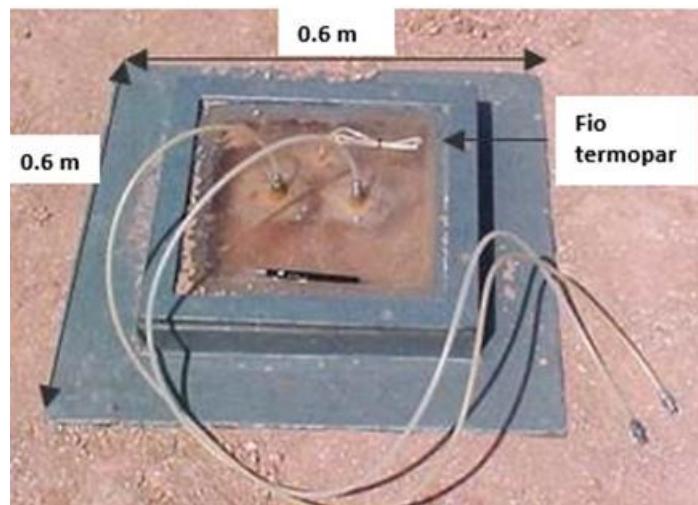


Figura 5. A placa de fluxo. Fonte: Maciel (2003).

Concentração e vazão de biogás nos drenos

A medição da concentração dos gases nos drenos do aterro se fez necessário para que fosse conhecida a quantidade de CH₄ gerada em cada um dos pontos analisados, para que pudesse correlacionar com a idade do resíduo disposto naquele ponto e analisar se o material utilizado na camada de cobertura do aterro exerceu alguma influência no processo de biodecomposição, visto que em alguns dos pontos onde há vazão de gás suficiente ocorria a queima.

Foram realizados 27 ensaios, sendo 3 por dreno (concentração, temperatura e pressão do gás), nos drenos mais próximos (até 25 m) dos pontos onde foram realizados os ensaios de placa. Na Figura 6 está apresentado um esquema da localização no aterro dos drenos em que foram realizados os ensaios e a distância entre eles em metros. O ensaio foi realizado seguindo uma metodologia aplicada por Mariano (2008) e por Oliveira (2013).

A Figura 7 apresenta os tipos de ensaios realizados e suas respectivas localizações.

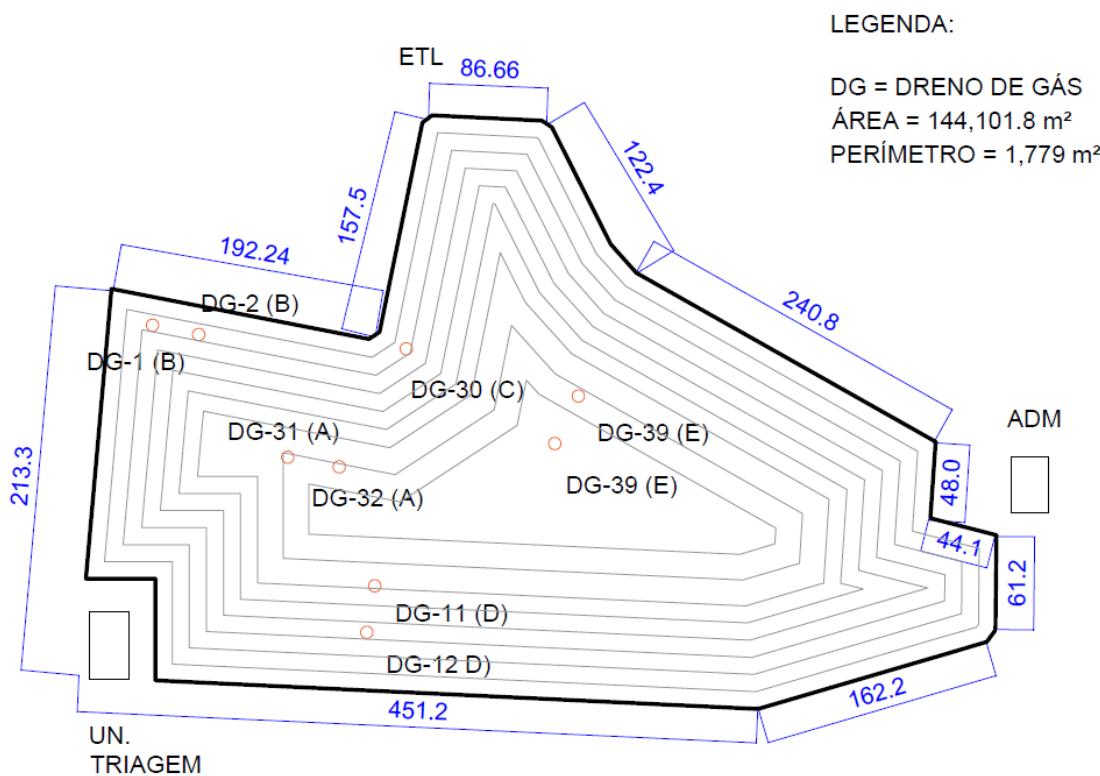


Figura 6. Esquema da localização dos drenos analisados.

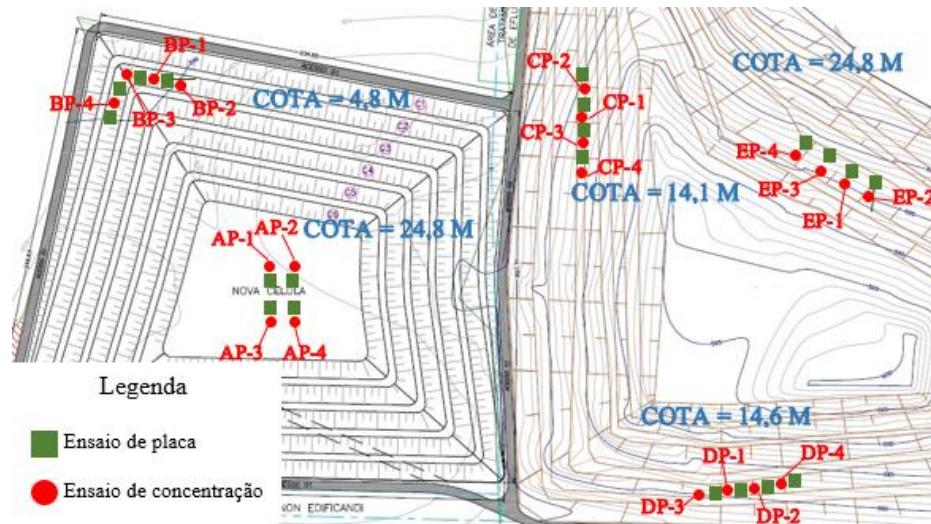


Figura 7. Locais dos ensaios e respectivas localizações.

Os detectores portáteis Multwarn II - Dräger e o GEM2000 foram utilizados para avaliar a concentração de diferentes compostos no biogás, onde o detector Multwarn II apresenta sensores para análise dos gases CH₄ e O₂, enquanto o GEM2000 detecta o CO₂, CO e H₂S, além dos gases supracitados. A determinação da vazão dos drenos de biogás foi baseada na Norma BSI 1042-2.3 – 19984, onde:

$$Q = v \times A \quad (\text{Equação 1})$$

Q é a vazão do biogás, em m³/s;

v é velocidade do gás, em m/s

A é a área da seção por onde está passando o gás, no caso, seção do tubo de PVC, em m².

O ensaio de medição da velocidade do biogás foi executado em dois locais na superfície dos drenos, o primeiro na borda e o segundo no centro da seção transversal do dreno. O procedimento consistiu em:

- Isolar o dreno do ambiente externo, por meio de uma lona de polietileno totalmente fixada ao dreno através da amarração com cordões de borracha;
- Realizar um furo na lona objetivando acoplar um tubo de PVC com 0.037 m de diâmetro, 0.5 m de comprimento, e perfurado 0.04 m abaixo do seu final para colocação da haste do anemômetro;
- Colocar o anemômetro no orifício e esperara leitura estabilizar, então finalmente realizar a leitura da velocidade. Observando sempre a influências dos ventos na leitura.

Ressalta-se que a velocidade do biogás considerada foi média dos valores obtidos nas duas leituras. A Figura 8 apresenta as etapas de colocação do anemômetro e leitura da velocidade nos drenos.



Figura 8. Etapas do monitoramento de gás nos drenos.

Cálculo da estimativa das emissões totais de biogás no aterro

Os dados relativos à população do município durante o período no qual o aterro se manteve ativo foram retirados de censos do IBGE que forneceram valores para os anos 2000, 2007, e 2017. Os dados nos demais anos foram calculados com base na taxa de crescimento populacional do município durante esse intervalo de tempo.

Segundo Paz e Firma (2018), para a aplicação do modelo do IPCC (2000) é necessário o levantamento de dados da pluviometria anual acumulada (mm.ano^{-1}) considerando, no mínimo, uma série histórica de 30 anos. As informações climáticas utilizadas foram os acumulados mensais de precipitação de Caruaru entre os anos de 1988 e 2017, disponíveis no site da APAC.

Os dados climatológicos são utilizados para o cálculo da constante cinética de decaimento (k), seguindo a condição *default* definida pelo IPCC (2000) e utilizada pelo MCT (2010): se precipitação $< 1,000 \text{ mm.ano}^{-1}$, então k é igual a 0.065; se precipitação $\geq 1,000 \text{ mm.ano}^{-1}$, então k é igual a 0.17. No caso do município de Caruaru, no posto analisado houve 2 casos em que o índice pluviométrico ultrapassou os $1,000 \text{ mm.ano}^{-1}$ nos últimos 30 anos, sendo os 1,022.7 milímetros do ano de 2004, o maior valor dentro o histórico analisado.

Segundo o plano de saneamento básico setorial para a limpeza urbana e o manejo de resíduos sólidos (CARUARU, 2018) a produção média de resíduos sólidos urbanos por habitante é de cerca 0.95 kg/hab/dia, totalizando uma geração média de 330 toneladas/dia. Os dados de composição gravimétrica foram obtidos a partir do plano de saneamento básico setorial para a limpeza urbana e o manejo de resíduos sólidos.

Resultados e discussão

Ensaios de laboratório

Das 5 amostras de solos analisados da camada de cobertura, 4 foram classificadas como solos arenosos e 1 como solo argiloso, baseado nos ensaios de granulometria e sedimentação. Quanto aos índices de vazios (e) encontrados nas amostras, seus valores variaram entre 0.5 e 0.63, enquanto a porosidade (η) variou entre 33.2% e 38.6%, e, o grau de saturação (Sr) entre 64.5% e 90.6%. A presença de um solo predominante arenoso na camada de cobertura e os resultados do índice de vazios, da porosidade e do grau de saturação indicariam um alto fluxo de gás pela camada, contudo, as altas espessuras da camada (entre 0.80 e 1.35 m) foram um fator significativo na redução do fluxo de gás através da camada de cobertura.

No ensaio de compactação utilizando o Proctor Normal, as amostras tiveram um comportamento similar apesar de pequenas variações nos valores. Quanto ao grau de compactação, todas as amostras apresentaram valores abaixo do ideal, mostrando assim que a execução de compactação da camada de topo do aterro sanitário não foi realizada corretamente.

Ensaios de campo

Nas Figuras 9a e 9b estão os gráficos dos ensaios de placa na camada de cobertura A1 e E1 com as concentrações dos gases e as variações das temperaturas internas e externas em função do tempo de duração do ensaio. Observou-se que os ensaios de placa apresentaram baixas concentrações de CH_4 , além de não apresentar indício de CO_2 . As quantidades de O_2 , no entanto, se mantiveram idênticas ou muito próximas às encontradas na atmosfera (20.9%). Esse resultado indicou a não geração de biogás ou uma alta eficiência da camada de cobertura na retenção dos gases. O fluxo total de CH_4 através da camada de cobertura no Aterro Municipal de Caruaru durante a realização da pesquisa foi de $2.99\text{g m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ a $12.005\text{ m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$, considerando toda a área de disposição de resíduos. Por sua vez, os fluxos de CH_4 obtidos no aterro sanitário de Campina Grande, Paraíba, foram bem inferiores, variando de 0 a $0.09\text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ onde se encontra com camada de cobertura bem compacta. Valores inferiores também foram encontrados por Oliveira, Ritter e Mannarino (2013) no lixão remediado de Seropédica (RJ) que teve uma variação de fluxo de 0 a $2.10\text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$.

A principal dúvida esclarecida pelo ensaio se deu quanto a concentração do biogás no interior do maciço de resíduos. Após a realização dos ensaios de placa de fluxo, por conta dos baixos valores obtidos, levantou-se a hipótese de que talvez não houvesse mais geração de biogás sob a camada de cobertura.

Contudo, apesar de não serem medidas concentrações em todos os ensaios, os 5 pontos analisados no dreno de biogás apresentaram CH_4 com valores iguais ou superiores aos identificados durante os ensaios de placa de fluxo. Em 3 pontos desses drenos (A, B e D) foram também identificadas

concentrações de CO₂, gás esse que não havia sido encontrado nos ensaios de placa, mostrando que nesses pontos, as camadas de cobertura se mostraram eficientes quanto a retenção desse gás. Por sua vez, o ponto E demonstrou a menor eficiência, pois as concentrações encontradas sob a camada foram as mesmas encontradas na superfície pelo ensaio de placa de fluxo.

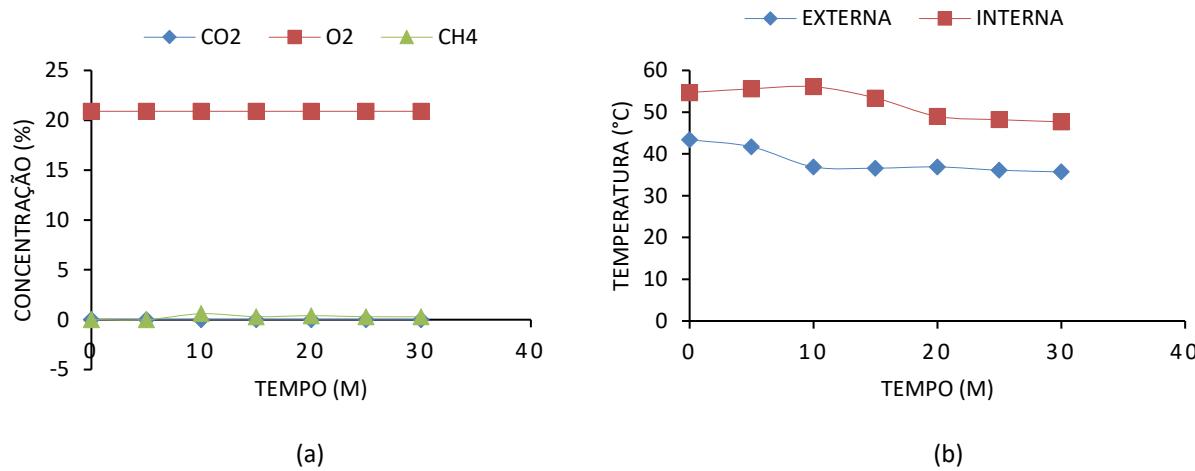


Figura 9. Ensaio de placa A1: (a) concentrações dos gases x tempo; (b) variações das temperaturas internas e externas x tempo.

Quanto aos ensaios realizados nos drenos de gás do aterro sanitário, indicaram que, após a aplicação dos métodos de correção estatística e as devidas conversões, os drenos emitem anualmente cerca de 68,269 t/ano de CH₄. As Figuras 10a a 10b apresentam as medições da massa e do fluxo de CH₄ nos drenos do aterro sanitário de Caruaru.

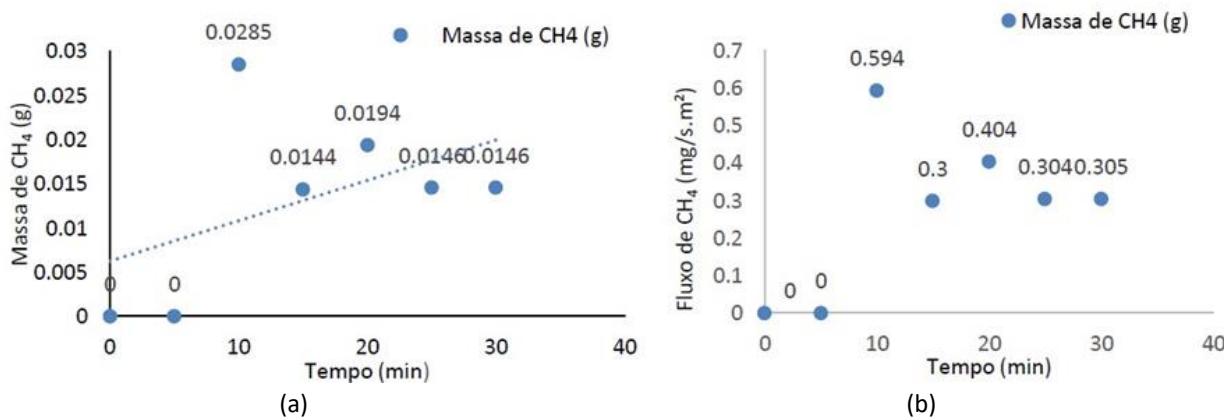


Figura 10. (a) Massa de CH₄ durante o ensaio A1 (b) Fluxo de CH₄ durante o ensaio A1.

Na Tabela 2 estão detalhados os dados de fluxo e a massa de metano em cada um dos ensaios e as projeções em massa e volume para o período de 12 meses.

Tabela 2. Fluxo e massa de CH₄ e projeções de emissões.

Ensaios	% de CH ₄ na placa	Massa de CH ₄ na placa (g)	Fluxo de CH ₄					Classificação do fluxo
			g/s. m ²	g/dia. m ²	Kg/ano. m ²	m ³ /m ² . dia	m ³ /m ² . ano	
A1	0.3	0.014	0.000100	8.640	3.110	0.0144	5.173	Baixo
D1	0.4	0.020	0.000140	12.010	4.323	0.0199	7.160	Baixo
D4	0.1	0.005	0.000034	2.998	1.079	0.0047	1.704	Baixo
E2	0.2	0.010	0.000069	5.996	2.158	0.0096	3.454	Baixo
E3	0.3	0.015	0.000104	8.985	3.234	0.0142	5.121	Baixo
E4	0.2	0.010	0.000069	5.996	2.158	0.0095	3.437	Baixo

Realizando-se uma comparação entre os valores obtidos por meio dos ensaios nos drenos e os valores obtidos por meio dos ensaios com a placa de fluxo, tem-se que aproximadamente 10,5%, considerando o melhor resultado dos ensaios, e 31.7%, considerando o pior, de toda a emissão de metano do aterro que chega à atmosfera através da camada de cobertura do aterro, naturalmente os outros 89.5% a 68.3%, levando em conta o mesmo raciocínio, são conduzidos até o ambiente externo através do sistema de drenagem de gás. Tomando-se uma média entre os resultados obtidos nos ensaios, obtém-se um valor de 22.36% de emissões fugitivas.

Os ensaios realizados nos drenos 02 e 04 foram os que apresentaram as maiores concentrações de gás metano e dióxido de carbono, com 56% e 17.5% de CH₄ e 43% e 15.5% de CO₂ ao final do ensaio, respectivamente. A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios de concentração dos gases e pressão nos drenos de gás.

Tabela 3. Resumo dos ensaios nos drenos de gás.

Dreno	Duração (min)	Concentração final dos gases (%)			Pressão (kPa)	
		CH ₄	CO ₂	O ₂	Mín.	Máx.
01	30	1.1	0.8	20.3	0.000	0.042
02	40	56.0	43.0	0.2	0.000	0.025
03	30	0.3	0,0	20.9	0.000	0.012
04	60	17.5	15.5	12.1	0.061	0.084
05	40	1.0	0.6	20.6	0.000	0.025
06	30	0.2	0.0	20.8	0.003	0.009
07	40	0.4	0.0	20.9	0.000	0.032
08	40	0.3	0.0	20.9	0.000	0.019
09	30	0.5	0.0	20.9	0.000	0.006

Para o cálculo de vazão foi utilizada a metodologia aplicada a Norma BSI 1042-2.3 – 19984 – Medição do fluxo de fluídos em condutos fechados, que é um método de velocidade de área, usado em métodos de medição de vazão em condições de fluxo turbulento ou assimétrico em dutos circulares, no qual a velocidade do gás é obtida a partir da diferença das pressões. A duração dos ensaios foi de pelo menos 30 minutos para que houvesse a estabilização da leitura. As determinações das vazões nos drenos estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Fluxo de metano nos drenos de gás.

Dreno	CH ₄ (%)	Velocidade	Vazão (m ³ /s) Ø = 25.4 mm	CH ₄				
				Vazão m ³ /s	Vazão m ³ /h	Vazão m ³ /ano	Fluxo kg/m ² . s	Fluxo kg/m ² . ano
01	1.1	1.340	0.0340	0.000374	1.34742	11,803.46	0.000299	9,439.63
02	56	1.364	0.0346	0.019398	69.8345	611,750.20	0.015819	498,855.68
03	0.3	1.336	0,0339	0.000102	0.36650	3,210.52	0.000008	2,581.66
04	17.5	1.343	0.0341	0.005971	21.4961	188,305.90	0.004786	150,934.17
05	1.0	1.332	0.0338	0.000338	1.21809	10,670.46	0.000274	8,633.41
06	0.2	1.332	0.0338	0.000067	0.24354	2,133.44	0.000054	1,726.15
07	0.4	1.325	0.0337	0.000135	0.48467	4,245.75	0.000001	3,471.32
08	0,3	1.320	0.0335	0.000101	0.36214	3,172.32	0.000083	2,612.57
09	0.5	1.323	0.0336	0.000168	0.60485	5,298.51	0.000138	4,439,20
				TOTAL	840,590.50			682,693.79

Segundo a estimativa realizada utilizando-se o método de decaimento de primeira ordem do Guidelines (1996) e do Good Practice Guidance (2000), na melhor das hipóteses o aterro sanitário municipal de Caruaru poderia gerar aproximadamente 4,750 toneladas de CH₄ para o ano estudado. De acordo com os estudos de Quadros, Audibert e Fernandes (2018) no aterro encerrado de Londrina, PR, sugere-se uma produção de 9,600 toneladas de CH₄, maior que o aterro de Caruaru. Sugere-se que tal valor associado ao aterro de Londrina pode ser justificado por se tratar de um aterro encerrado e coberto, cuja análise foi realizada um ano após seu encerramento, reduzindo bastante a disponibilidade de oxigênio no meio.

Por sua vez, inúmeros fatores podem ter contribuído para um valor reduzido de fluxo de biogás no aterro de Caruaru, sendo os principais a presença de altos índices de O₂ encontrados sob a camada de cobertura nos ensaios e o uso constante de recirculação de lixiviado, pelo qual o efluente é aspergido diretamente sobre a camada de cobertura aumentando assim a umidade e a linha piezométrica no interior do maciço. Tais atenuantes podem impedir ou dificultar a fase metanogênica da biodegradação.

Também foram identificados em diversos pontos a presença de fissuras na camada de cobertura. Esse tipo de patologia prejudica a eficiência da camada de cobertura, criando vazios conectados e aumentando assim a permeabilidade do meio.

Considerações finais

Durante o período de atividade do aterro municipal de Caruaru, a quantidade de metano que chegava até a atmosfera através da camada de cobertura pode ter sido maior, uma vez que alguns pontos geravam quantidades insignificantes de CH₄.

Em alguns casos, a pequena quantidade gerada de metano alcançava a superfície da camada de cobertura, atravessando-a, demonstrando que o tipo de material utilizado na camada de cobertura do aterro sanitário municipal de Caruaru não obteve a mesma eficiência de uma camada de argila compactada, mesmo tendo uma espessura maior que a recomendada, seja por permitir emissões fugitivas do biogás ou por prejudicar a sua geração por conta da infiltração de líquidos e consequente aumento da umidade no interior do maciço.

Através deste estudo, sugere-se que o aterro sanitário municipal de Caruaru poderia gerar aproximadamente 4,750 toneladas de CH₄ para o ano estudado. Contudo, realizando-se as devidas correções em campo, este valor poderá elevar.

Referências bibliográficas

- ABRELPE, Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (2021) *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil* 2020. Acesso em: 08 de agosto de 2021, disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2020.pdf>
- APAC, Agência Pernambucana de Águas E Clima (2019) *Monitoramento Pluviométrico de Caruaru*. Acesso em 27 de agosto de 2019, disponível em: <http://www.apac.pe.gov.br/meteorologia/monitoramento-pluvio.php>
- Biondi, M., Nascimento C. A., Williams, C., Adelazil, F. B. N. (2019) Teores naturais de bário em solos de referência de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **35**(5). Acesso em: 24 de fevereiro de 2019, disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180221126036>
- Caruaru, Prefeitura Municipal de Caruaru (2018) *Plano de saneamento básico setorial para a limpeza urbana e o manejo de resíduos sólidos*. Acesso em: 24 de fevereiro de 2020, disponível em: <https://caruaru.pe.gov.br/wp-content/uploads/2019/05/Dec037-Plano-de-Saneamento-e-Res%C3%ADduos-S%C3%B3lidos.pdf>
- Costa, M. D., Mariano, M. O. H., Araujo, L. B., Jucá, J. F. T. (2018) Estudos laboratoriais para avaliação do desempenho de camadas de cobertura de aterros sanitários em relação à redução de emissões de gases e infiltrações. *Eng. Sanit. Ambient.*, **23**(01), Jan-Feb 2018. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522018160393>
- Doherty, J. (2018) Why is this trash can yelling at me? big bellies and clean green gentrification. *Anthropology Now*, **10**(1), 93-101. <http://dx.doi.org/10.1080/19428200.2018.1437983>

- Espíritu, J. G. M., Imbiriba, B. C. O., Ramos, J. R. S., Couto, L. L., Mitschein, T. A. (2021) Percepção da comunidade sobre a poluição por odores de um aterro sanitário na Amazônia Oriental Brasileira. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, **12**(5), 199-209, 2021. <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2021.005.0018>
- Franqueto, R., Martins, E. H., Cabral, A. R., Schirmer, W. N. (2021) Monitoramento de emissões fugitivas a partir da camada de cobertura de aterro sanitário. *Revista UNINGÁ Review*, **35**(eRUR2603) ISSN 2178-2571. Acesso em: 22 setembro 2021, disponível em: <http://34.233.57.254/index.php/uningareviews/article/view/2603>
- Gioda, A. (2018) Comparação dos níveis de poluentes emitidos pelos diferentes combustíveis utilizados para cocção e sua influência no aquecimento global. *Quim. Nova*, **41**(8), 839-848. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170260>
- Goldenberg, M., Reddy, K.R. (2017) Sustainability Assessment of Conventional and Alternate Landfill Cover Systems. *Geotechnical Frontiers 207*, Orlando, Flórida.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change (1997) Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Inventories. Reference Manual, Houghton JT, Meira Filho LG, Lim B, Treanton K, Mamaty I, Bonduki Y, Griggs DJ, Callander BA (Eds), Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), IPCC/OECD/IEA, Paris, France.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change (2000) *Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories*. IPCC National Greenhouse Gas Inventories Programme. Hayama, Japan.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change (2020) *Greenhouse Gas Inventory Reporting Instructions – Guideline for National Greenhouse Gas Inventories*. United Nations for Environmental Program. The Organization for Economic Cooperation and Development and The International Energy Agency. London, UK.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change (2021) *Climate change 2021 The Physical Science Basis*. Summary for Policymakers. Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Switzerland.
- Leleux, B., Kaaij, J. V. D. (2019) Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. In: Estratégias Vencedoras de Sustentabilidade Cham: Palgrave Macmillan. https://doi.org/10.1007/978-3-319-97445-3_5
- Maciel, F.J. (2003) *Estudo da Geração, Percolação e Emissão de Gases no Aterro de Resíduos Sólidos da Muribeca/PE*, Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, 159pp. Acesso em: 22 de janeiro de 2020, disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/5806>
- Maciel, F. J. (2009) *Geração de Biogás e Energia em Aterro Experimental de Resíduos Sólidos Urbanos*. Tese de Doutorado - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, 355pp. Acesso em: 22 de janeiro de 2020, disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/5213>
- Mariano, O. H. M. (2008) *Avaliação da retenção de gases em camadas de cobertura de aterros de resíduos sólidos*. Tese de Doutorado - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, 232 pp. Acesso em: 05 de janeiro de 2020, disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/5082>
- MCT, Ministério da Ciência e Tecnologia (2010) Emissões de Gases de Efeito Estufa no Tratamento e Disposição de Resíduos. *Segundo Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa*. Brasília – DF. Acesso em: 05 de maio de 2021, disponível em: https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/relatorios-de-referencia-setorial/pdf/inventario2/rr_residuos_ii_cn.pdf
- Moreira, F. G. S., Guedes, M. J. F., Monteiro, V. E. D., Melo, M. C. Emissões fugitivas de biogás em camada de cobertura de solo compactado em aterro sanitário. *Eng. Sanit. Ambient.* **25**(2), Mar-Apr 2020. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522020189648>
- Norma BSI 1042-2.3 – 19984 – Measurement of Fluid flow in closed conduits. Velocity área methods. Methods of flow measurement in swirling or asymmetric flow conditions in circular ducts by means of currentmeters or Pilot statis tubes.
- Oliveira, L. R. G. (2013) *Estudo das emissões de biogás em camadas de cobertura de aterro de resíduos sólido urbanos*. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de

Pernambuco, 93 pp. Acesso em: 01 de fevereiro de 2021, disponível em:
<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/11627>

Oliveira, A.C.E., Ritter, E., Mannarino, C.F. (2013) Diagnóstico e avaliação de emissões fugitivas de biogás na camada de cobertura final da central de tratamento de resíduos de Nova Iguaçu e do lixão de Seropédica, Rio de Janeiro. *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2013*, Goiânia. Anais. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. p. 1-8.

Oliveira, L. R. G., Jucá, J. F. T., Mariano, M. O. H., Norberto, A. de S. (2020) Estudo das Emissões de Biogás de Camadas de Cobertura de Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos. Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica, 13(6), 731-748.
<https://doi.org/10.22201/iingen.0718378xe.2020.13.3.67920>

Paz, D. H. F., Firmo, A. L. B. (2018) *Estimativa da geração de metano proveniente dos locais de disposição final de RSU em Pernambuco seguindo as diretrizes do Plano Estadual de Resíduos Sólidos*. Revista DAE, São Paulo, 211(66), 5-19.

Pernambuco, Tribunal de Contas do Estado de Pernambuco (2020) *Diagnóstico: Destinação de resíduos sólidos em PE – 2018/2019*. Acesso em 29 de março de 2020, disponível em: <http://www.tce.pe.gov.br/internet/index.php/estudos-e-levantamento-novo>

Quadros, A., Audibert, J. L., Fernandes, F. Decaimento das emissões de biogás após um ano do encerramento de um aterro controlado de uma cidade de 500.000 habitantes. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, 39(1), 61-68, jan./jul.2018.

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

REMOÇÃO DE CO₂ DE BIOGÁS DE ATERRA SANITÁRIO EMPREGANDO COLUNA DE ABSORÇÃO COM SOLUÇÃO ALCALINA

* Marcelo Mendes Pedroza ¹
Rui Felipe de Miranda Rios ²
Matheus Gomes Arruda ¹
Cláudia da Silva Aguiar Rezende ¹
João Evangelista Marques Soares ²

REMOVAL OF CO₂ FROM LANDFILL BIOGAS USING AN ABSORPTION COLUMN WITH ALKALINE SOLUTION

Recibido el 20 de agosto de 2022. Aceptado el 5 de enero de 2023

Abstract

The research aimed to evaluate the removal of CO₂ from biogas from the sanitary landfill in the municipality of Palmas – Tocantins. The flow measurement (weekly and daily profile) of the biogas was carried out through a vertical drain located in one of the cells of the Landfill. LPG Building gas measurement operation was carried out through the biofuel carried out from a gas meter. The biogas purification tests were carried out using a spray tower scrubber, using calcium hydroxide solutions to remove CO₂. The variable concentration of the alkaline solution was evaluated during the biogas purification tests. Samples were collected and analyzed using chromatographic techniques, before and after the biofuel purification system. The biogas flow profile equal to 18 m³/day indicates the possibility of application of this biofuel as an energy resource. During the tests of transformation of biogas into biomethane, using a washing column with alkaline solution, a methane content of 75% was obtained when calcium hydroxide solution with a concentration equal to 0.16 mol/L was used, which points to obtaining a better quality biofuel after a purification system, meeting the characteristics recommended by the National Petroleum Agency (ANP), for industrial application purposes.

Keywords: biofuels, biomethane, gas purification, renewable energy.

¹ Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética (LARSEN), Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia do Tocantins (IFTO), Palmas – Tocantins, Brasil.

² Laboratório de Energia Renovável da Universidade Federal do Tocantins (UFT), Palmas – Tocantins, Brasil.

* Autor correspondente: Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética (LARSEN) no Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia do Tocantins (IFTO), Palmas – Tocantins, Brasil. 310 Sul, Av. LO 5, s/n - Plano Diretor Sul, Palmas – TO. CEP: 77021-090. Email: mendes@iftt.edu.br

Resumo

Essa pesquisa teve como objetivo avaliar a remoção de CO₂ do biogás oriundo do Aterro Sanitário de resíduos sólidos urbanos da cidade de Palmas - Tocantins, empregando um sistema lavador de gases de baixo custo com adição de aditivos na água de lavagem, submetidos a variações construtivas e operacionais. A medição de fluxo (semanal e perfil diário) do biogás foi realizada através de um dreno vertical localizado em uma das células do Aterro Sanitário. Foi empregado um medidor de gás GLP Predial para medir a vazão do biocombustível. Os testes de purificação do biogás foram realizados através de um lavador de gases, sendo empregado soluções de hidróxido de cálcio para a retirada do CO₂. Foi avaliada a variável concentração da solução alcalina durante os testes de purificação de biogás. As amostras foram coletadas e analisadas através de técnicas cromatográficas, antes e após o sistema de purificação do biocombustível. O perfil de vazão de biogás igual a 18 m³/dia indica uma possibilidade de aplicação desse biocombustível como recurso energético. Durante os testes de transformação de biogás em biometano, empregando coluna de lavagem com solução alcalina, foi obtido um teor de metano de 75% quando se empregou solução de hidróxido de cálcio com concentração igual a 0.16 mol/L, o que aponta para a obtenção de um biocombustível com uma melhor qualidade após sistema de purificação, atendendo as características preconizadas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), com fins de aplicação industrial.

Palavras-chave: biocombustíveis, biometano, purificação de gás, energia renovável.

Introdução

A intensificação das atividades humanas, principalmente com o uso de combustíveis fósseis, processos industriais, desmatamento de floresta e produção de resíduos sólidos urbanos, tem aumentado a concentração de gases na atmosfera, tais como o dióxido de carbono (CO₂) e o gás metano (CH₄), que são os principais gases responsáveis pelo efeito estufa. Porém, se comparado ao dióxido de carbono, o metano possui potencial de aquecimento global 21 vezes superior. O efeito conjunto de tais substâncias pode vir a causar um aumento da temperatura global estimado entre 2 e 6 °C nos próximos 100 anos (Marques, 2019).

Um dos problemas ambientais considerados no aterramento dos resíduos sólidos é a emissão do biogás, mistura gasosa combustível produzida pela digestão anaeróbia da matéria orgânica, composto por aproximadamente 45% de dióxido de carbono e 50% de metano. Compostos como o nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, carboidratos saturados, carboidratos halogenados, oxigênio e monóxido de carbono são constituintes que podem ser encontrados ao se analisar o biogás. O biogás é preocupante do ponto de vista local (odores e efeitos sobre a saúde), regional e global (efeito estufa) (Nizami, et al., 2017).

Conforme Faria (2010), os gases gerados nos aterros sanitários, quando não capturados e conduzidos para queima em flares, para geração de energia elétrica ou mesmo para aquecimento de caldeiras, ainda são queimados em drenos verticais abertos, de maneira incipiente, lançando poluentes na atmosfera. A forte presença de gás metano nos gases de aterro é fator preponderante para incentivar o seu aproveitamento ou a adaptação para gás natural, considerando que se trata de uma alternativa sustentável e renovável (Perecin, 2017).

Para que o metano do biogás de aterro possa ser utilizado como combustível é necessário tratamento prévio visando à remoção de CO₂, visto que este afeta a capacidade calorífica do metano além de, na presença de umidade, contribuir diretamente para o desenvolvimento de corrosão das tubulações dos sistemas de transporte e armazenamento (Souza-Filho et. al, 2018). Além disso, a aplicação do biogás como combustível, sem remoção de sulfeto de hidrogênio (H₂S), leva à geração de dióxido de enxofre (SO₂), que é um outro poluente tóxico e um dos principais contribuintes para a chuva ácida na atmosfera (Bourn et al., 2018).

Existem vários métodos para o aproveitamento do potencial energético dos resíduos dispostos em aterros sanitários. Todavia, para uma captação segura do biogás produzido, evitando maiores danos a atmosfera, é necessário que o aterro esteja em conformidade com normas nacionais, assim como a utilização de sistemas de captação eficientes. (Souza-Filho, 2016). O tratamento e purificação de biogás podem contribuir com os seguintes aspectos: (a) aumentar a proporção de gás metano, (b) reduzir a corrosão e os danos em metais e peças e (c) alterar os atributos do biogás para torná-lo mais semelhante ao gás natural. Entretanto, novas pesquisas também devem se preocupar com a eficiência de custos e os efeitos dos tratamentos com biogás, uma vez que foi constatado que esses tópicos raramente haviam sido incluídos em estudos em escala piloto.

As emissões do biogás podem causar danos ao meio ambiente, seres humanos e animais. Por outro lado, o biogás é uma fonte atraente de energia devido ao seu alto teor de CH₄. No entanto, a utilização direta de biogás como combustível, sem a purificação eficiente poderá gerar problemas nas peças de motores, além de conduzir a geração de outros poluentes atmosféricos, como o SO₂ (Goulding e Power, 2013). Várias técnicas de purificação de biogás vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de potencializar o seu uso.

O biogás é uma fonte alternativa de metano, devido à sua disponibilidade e capacidade de renovação, porém possui elevada porcentagem de dióxido de carbono e traços de sulfeto de hidrogênio que devem ser removidos para se obter o biogás de qualidade aceitável para o transporte e aplicação energética (Niklevicz, 2015).

Ainda segundo Niklevicz (2015), a remoção de dióxido de carbono é importante, pois este gás reduz o calor específico do biogás e aumenta os custos de compressão, armazenamento e transporte. A

remoção eficiente de sulfeto de hidrogênio é um critério de suma importância para grande parte das aplicações do biogás pois, além de causar corrosões em estruturas de metal, como tubulações, cercas e equipamentos (motores), pode causar também problemas como a chuva ácida, devido a oxidação do sulfeto de hidrogênio a dióxido de enxofre, o qual é posteriormente convertido a ácido sulfúrico. Causa também problemas de saúde aos seres humanos e animais, e dependendo do tempo de exposição e da concentração, este gás pode ser fatal.

No processo de purificação do biogás e conversão deste para biometano retira-se o dióxido de carbono até que a porcentagem de metano fique próxima a do gás natural, para que possa ser utilizado nos mesmos fins (Bourn, et al, 2018).

Há várias formas disponíveis para a retirada das substâncias indesejadas. A decisão de quais substâncias serão removidas e das técnicas provem da qualidade requerida do combustível para a utilização pretendida e da sua composição inicial (Perecin, 2017). Esas tecnologias para purificação do biogás funcionam com o objetivo de padronizar o gás, adequar requerimentos legislativos e aumentar o valor calorífico do gás com o enriquecimento de metano. São citadas na literatura alguns dos métodos empregados na remoção de CO₂ do biogás, destacando entre eles: (a) adsorção em zeólitas e carvão ativado, (b) absorção em meio alcalino, (c) separação criogênica, (d) remoção biológica e (e) separação por membranas (Bourn, et al, 2018).

Este trabalho teve como objetivo efetuar a purificação de biogás proveniente do Aterro Sanitário de Palmas (TO). O tratamento foi realizado através do processo de absorção de CO₂ em colunas de lavagem (tipo “spray tower scrubbers”) de gases através da absorção com reação química com a remoção de CO₂ em solução de Ca(OH)₂.

Metodología

Local da pesquisa

O Aterro Sanitário de Palmas está localizado a 26 km do centro da cidade, na zona rural, ao sul do município. A área do aterro é de 95.77 ha (cerca), possuindo uma guarita na entrada, na guarita ficam os responsáveis pelo controle de coleta dos dados como, tipo de resíduos, placa, horário e saída de veículos e pessoas, e uma balança de 30 toneladas para conhecer a quantidade dos resíduos gerados. No processo de tratamento dos resíduos, são empregados os seguintes equipamentos: pá mecânica, retroescavadeira e caminhão basculante e trator de esteira para a dispersão e compactação dos resíduos.

As células, com dimensões 180m x 60m e 2.5m de profundidade, são impermeabilizadas com manta geomembrana PEAD (Polietileno de Alta Densidade) de 2mm. O sistema de drenagem do chorume gerado é constituído por tubos de concreto perfurados e interligados aos de drenagem

de gases que direcionam o chorume para o tratamento. O sistema de tratamento do chorume é composto por 03 lagoas (1 lagoa anaeróbia e 02 facultativas) e uma vala de infiltração. Os gases são drenados por tubos verticais, perfurados de concreto de 1.20 m de diâmetro protegidos com brita nº 4 e tela de 2 m de diâmetro, e queimados em drenos abertos.

Para a realização desta pesquisa foi utilizada apenas uma célula para coleta de amostras.

Medição de fluxo e coleta de biogás

Para realização das medições do biogás foi utilizado 01 dreno vertical, onde foram efetuadas medições semanais e perfil diário. O dreno vertical já possui o fechamento com tampa de concreto com um orifício central, para saída do biogás, adaptado através de uma conexão de aço e tubulação de interligação à válvula de saída do biogás, onde se conecta através de tubulação de cobre ao medidor de vazão (Figura 1).



Figura 1. Adaptação do sistema para captação de gases no Aterro Sanitário de Palmas – Tocantins (a) e Medidor de Vazão (b).

A medição de vazão do biogás foi realizada através de um medidor de gás GLP, da Marca LAO G-0.6 Predial, já existente, interligado através de conexão de cobre maleável de 3/8, com vazão máxima de 0.016 m³/h, com sistema totalizador com modelo ciclométrico de 8 dígitos com proteção com tampa de policarbonato transparente (Figura 2).



Figura 2. Medidor de vazão de biogás no Aterro Sanitário de Palmas – Tocantins (a) e ajuste do sistema de medição (b).

Coleta e análise do biogás

A coleta do biogás foi realizada com o auxílio de saco plástico tipo BAG e seringa plástica de 100 mL. Posteriormente, usando um recipiente de vidro à vácuo com tampa vedante pressurizada, o biogás foi armazenado e enviado para análise cromatográfica.

Teste de purificação do biogás

A montagem do sistema de purificação do biogás foi realizada nas dependências do Laboratório LARSEN (IFTO - Campus Palmas).

O sistema de purificação é constituído por um lavador de gases seguido por uma coluna recheada com sílica gel para retirada de umidade. No lavador foi empregada solução de hidróxido de cálcio para retirada de gás carbônico.

O teste foi feito em sistema de lavagem de gás contendo um fluxo de solução contracorrente aos gases (Figuras 3 e 4).

Durante os testes foram avaliados os ajustes das seguintes variáveis de processo: vazão do biogás, a vazão da solução, concentração da solução e o tempo de contato. As amostras antes e após o processo foram coletadas e analisadas através de técnicas cromatográficas.

Foram empregadas solução de hidróxido de cálcio com duas concentrações diferentes (0.08 e 0.16 mol/L), seguindo recomendações de Srichat *et al.* (2017) e Pertiwiningrum *et al.* (2019). A

vazão da solução foi de 20 L/min e a vazão de biogás, controlada por válvula de fluxo, sendo fixada em 15 L/min. O tempo usado para testar a absorção de dióxido de carbono para cada uma das soluções foi de 30 minutos por solução por taxa de fluxo, conforme recomendação de Srichat *et al.* (2017). Os valores dos componentes do biogás foram medidos antes e após o tratamento para analisar a eficiência de tratamento do biogás aqui proposto.

Foram avaliadas as características químicas das soluções de hidróxido de cálcio antes e após processo de absorção, sendo feita a análise de pH da solução de lavagem com aparelho de medição de pH digital ao longo da operação do sistema. O controle da solução deve ser feito através da medida de pH do líquido, e segundo Srichat *et al.* (2017), a solução lavadora deve ser substituída quando o pH da solução estiver próximo da neutralidade (pH = 7).

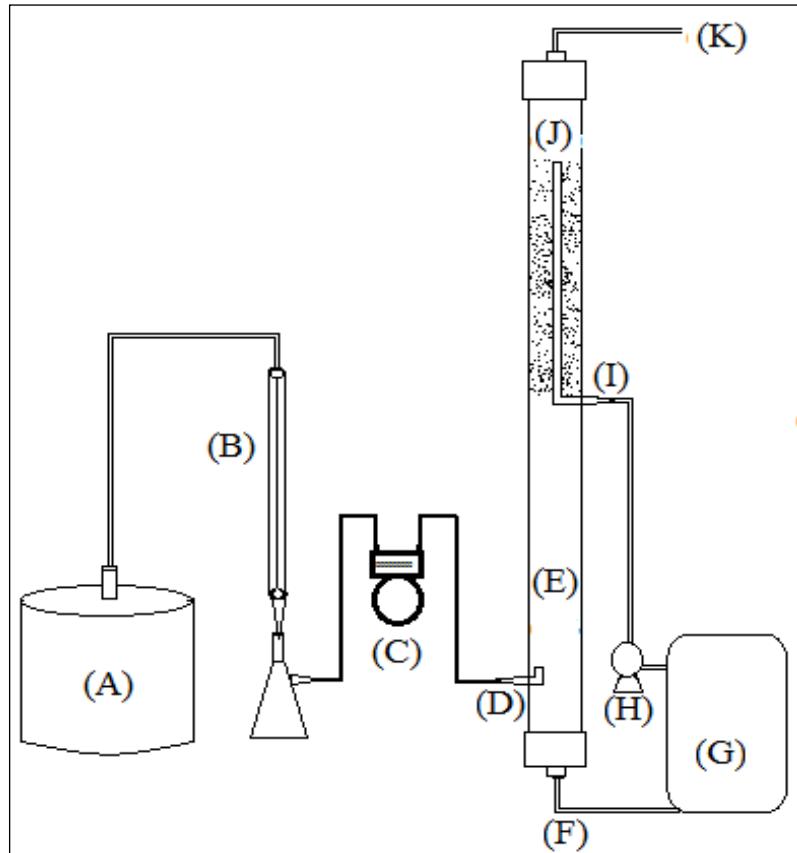


Figura 3. Lavador de biogás.

Onde:

- (A) – Dreno vertical do biogás do aterro sanitário
- (B) – Condensador
- (C) – Medidor de gás GLP
- (D) – Entrada do biogás no sistema
- (E) – Torre de pulverização
- (F) – Saída de retorno da solução
- (G) – Recipiente contendo a solução absorvedora
- (H) – Bomba
- (I) – Entrada da solução absorvedora
- (J) – Chuveiro
- (K) – Saída do biogás tratado



Figura 4. Lavador de biogás empregado nos ensaios.

Caracterização química do biogás

A Tabela 1 apresenta as condições adotadas na análise do biogás do aterro sanitário.

Foram empregados dois detectores, o FID (identificação dos hidrocarbonetos) e TCD para os demais gases (CO, CO₂, H₂, O₂, N₂).

Tabela 1. Condições operacionais do CG/TCD/FID utilizadas na análise do biogás

Condições de Análises					
Cromatógrafo	T _{injetor}	T _{coluna}	T _{detector}	Vazão do Gás de Arraste	
CG Reforma	25°C	Isotérmico 60°C	TCD1 100°C TCD2 100°C FID 250°C	25 mL/min 175 kPa 175 kPa	

Resultados e discussão

Medição de fluxo

A Figura 5 apresenta o perfil de vazão diária de biogás no Aterro Sanitário de Palmas, Tocantins, sendo a quantidade de biocombustível aferida em um dos drenos de escape de gás do sistema. O volume de biogás acumulado diário foi de 18 m³.

No Brasil, grande parte do aproveitamento do biogás gerado nos aterros sanitários é feito através da queima direta em flares. Esse processo de queima converte o gás metano do biogás em dióxido de carbono (cerca de 21 vezes menos prejudicial a atmosfera). Por outro lado, alguns aterros empregam técnicas de captação e tratamento do biogás visando a transformação do biocombustível em energia elétrica. Normalmente a energia gerada nos aterros por meio da queima do biogás é utilizada estritamente para o abastecimento local, seja para iluminação das áreas de acesso, alimentação de alguns setores do aterro e similares (Zanette, 2009).

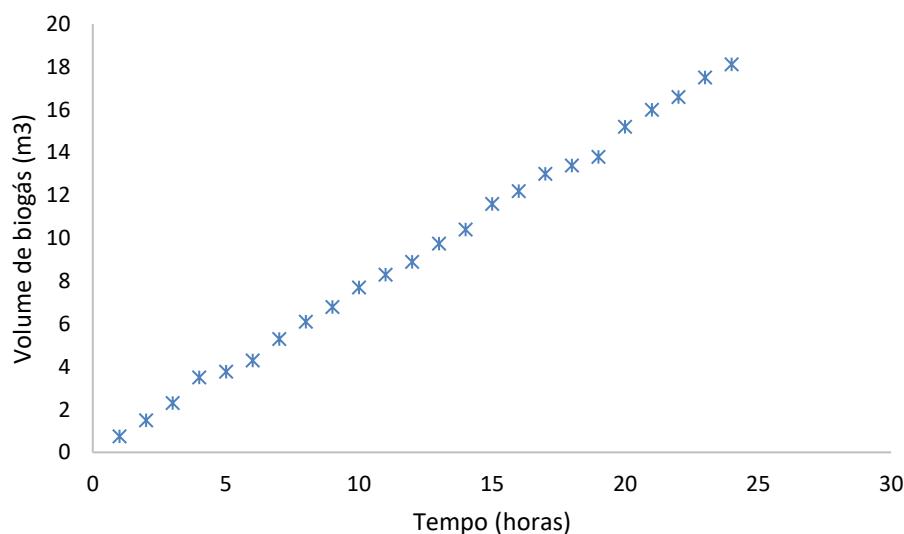


Figura 5. Perfil de vazão diária de biogás no Aterro Sanitário de Palmas – Tocantins.

Conforme Marques (2019), o Aterro Sanitário de Palmas/TO tem instalado cerca de 37 coletores de biogás prontos para serem acoplados no sistema de captação de gases. Ainda em seus estudos, Marques (2019) calculou, através do software LandGEM, a geração de metano desde o ano 2001, ano de início das atividades do aterro, até um horizonte de 25 anos, data de encerramento das atividades do aterro. O valor de metano gerado no ano de 2022, ano atual, será de 5.264.015,50m³, o qual está sendo gerado 622,13m³/h.

A conversão do biogás gerado nos aterros sanitários em energia elétrica geralmente é feita mediante utilização de motogeradores de combustão interna. A aplicação do biogás proveniente de aterro para geração de energia é feita principalmente devido a estabilidade calorífica e a facilidade de operação do biocombustível (Santos *et al.*, 2018).

Purificação de biogás do Aterro Sanitário de Palmas (TO)

O biogás bruto estudado nessa pesquisa apresentou um teor de metano igual a 50 %, antes do processo de purificação, sendo esse teor de metano em biogás proveniente de aterros sanitários já reportado por outros pesquisadores (Ryckebosch *et al.* 2011).

Os dados experimentais obtidos nos testes da purificação de biogás proveniente do Aterro Sanitário de Palmas (TO) são apresentados na Tabela 2. O Teste-t foi realizado simulando variâncias equivalentes no tratamento estudado, objetivando verificar a existência ou não de diferença entre eles (Tabela 3).

Os dados observados nas Tabelas 2 e 3 informam que não existem diferença significativa de médias nos dois tratamentos empregados (concentração de solução absorvente iguais a 0.08 e 0.16 mol/L, no nível de 95 % de confiança. Em termos de remoção de gás carbônico (CO₂) do biogás, recomenda-se a operação do lavador de gases com uma concentração de solução absorvente igual a 0.08 mol/L, uma vez que o líquido de lavagem pode conter uma quantidade menor de hidróxido de cálcio e promovendo assim uma maior economia durante a operação do sistema.

Srichat *et al.*, (2017) estudaram a purificação de biogás proveniente de biodigestor em granjas de frango através de lavadores de pulverização. A vazão de biogás utilizada no tratamento incluiu 3 níveis: 5, 10 e 15 L/min, enquanto a solução as vazões, utilizadas para o tratamento do biogás, foram de 10, 20 e 30 L/min. O tempo utilizado para o experimento foi de 30 minutos por solução por vazão. Os testes com solução de hidróxido de cálcio com concentração de 0.1 e 0.2 mol/L, resultaram no maior valor de metano de 81.1% e 89.3% quando a vazão de biogás foi de 5 L/min e a vazão da solução foi de 30 L/min. A partir do estudo, foi constatado que os seguintes fatores afetaram a mudança na quantidade de dióxido de carbono por absorção de líquido: 1) tipo de solução, 2) concentração da solução, 3) vazão do biogás e 4) vazão da solução utilizada no tratamento químico. As quantidades de produtos químicos, dissolvidos na água, podem afetar a

absorção de dióxido de carbono. O maior contato do líquido com o gás, favorece o processo de difusão do gás no líquido e consequentemente uma maior remoção do componente indesejado na mistura.

Tabela 2. Dados obtidos nos testes iniciais de purificação de biogás do Aterro Sanitário de Palmas (TO).

Experimentos	Concentração de solução absorvente (mol/L)	
	0.08	0.16
1	68	65
2	70	75
3	65	85
Média	67.7	75
Desvio Padrão	2.51	10
Graus de Liberdade	2	2

Tabela 3. Análise estatística através do Teste-t simulando variâncias equivalentes nos testes de purificação de biogás.

Termos estatísticos	0.08 mol/L	0.16 mol/L
Média	67.7	75
Variância	6.33	100
Observações	3	3
Variância agrupada	53.16	
Hipótese da diferença de média	0	
GI	4	
Stat t	-1.2318	
P(T<=t) uni-caudal	0.1427	
t crítico uni-caudal	2.1318	
P(T<=t) bi-caudal	0.2855	
t crítico bi-caudal	2.7764	

O valor obtido para o enriquecimento do CH₄ desta presente pesquisa foi de 75%, estando inferior ao resultado, de 89,3%, obtido por Srichat *et al* (2017). Essa diferença pode estar associada com a vazão da solução absorvente empregada no processo, 20 L/min da presente pesquisa e 30 L/min pela pesquisa realizada por Srichat *et al* (2017).

Lasocki *et al.*, (2015) realizaram a construção de um sistema de purificação de biogás visando a remoção de H₂S e CO₂, constituído de um vaso reacional de 1 L contendo 500 mL de solução absorvente, sendo empregadas os seguintes reagentes nos testes de absorção: hidróxido de sódio (NaOH), etilenoglicol (EG), etanolamina (EA), dietanolamina (DEA) e água destilada (H₂O). Nos testes

de absorção, tratando o biogás com solução de NaOH 1M resultou na remoção completa de H₂S e CO₂. Segundo os pesquisadores, o principal problema desse tipo de sistema é a manutenção de uma alta e estável taxa de absorção dos reagentes empregados nos testes, uma vez que não ocorre a renovação dos mesmos durante a operação do sistema. O processo, na maioria das vezes, apresenta remoção máxima de CO₂ e H₂S nas primeiras horas de operação, sendo então observada o decaimento da remoção dos constituintes indesejáveis do biogás ao longo do tempo.

Conclusões

Este trabalho foi realizado para desenvolver um sistema de baixo custo, usando lavador de torre de pulverização, que possa ser usado para purificar o biogás do aterro sanitário de Palmas, Tocantins, aproveitando o seu poder energético.

O perfil diário de vazão de biogás de 18 m³ indica uma possibilidade de aplicação desse biocombustível como recurso energético.

Antes e depois dos tratamentos, os valores dos componentes CO₂ e CH₄ do biogás foram determinados para se estimar a eficiência do tratamento empregado. A análise do biogás bruto mostrou uma porcentagem de 50% de CH₄. Durante os testes de transformação de biogás em biometano, empregando coluna de lavagem tipo “spray tower scrubbers” com solução alcalina foi obtida um teor de metano de 75 % quando se empregou solução de hidróxido de cálcio com concentração igual a 0.16 mol/L. Sugere-se para estudos futuros um sistema com 02 lavadores em serie para aumentar a eficiência do tratamento do biogás, testando outras vazões para soluções de lavagem de biogás.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Tocantins (IFTO) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Tocantins (FAPT) (Edital FAPT Nº 01/2019), pelo financiamento do projeto.

Referências bibliográficas

- Araujo, A P C. (2017) Produção de biogás a partir de resíduos orgânicos utilizando biodigestor anaeróbico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 98 p.
- Barros, R. M., Filho, G. L. T., Silva, T. R. D. (2014) The electric energy potential of landfill biogas in Brazil. *Energy Policy*, **65**, 150 – 164p. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.10.028>
- Bourn, M., Robinson, R., Innocenti, F., Scheutz, C. (2018) Regulating landfill susing measured methane emissions: An English perspective. *Waste Management*, **87**, 860 – 869p. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.032>

- Faria, M. (2010) Biogás produzido em aterros sanitários – aspectos ambientais e aproveitamento do potencial energético. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade de São Paulo. 88 p.
- Goulding, D. P., Power, N. (2013) Which is the preferable biogas utilisation technology for anaerobic digestion of agricultural crops in Ireland: Biogas to CHP or biomethane as a transport fuel? *Renewable Energy*, **53**, 121 – 131p. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.11.001>
- Marques, M. S. (2019) Qualidade ambiental e estudo da produção e aproveitamento energético do biogás produzido pelo Aterro Sanitário de Palmas – TO. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Tocantins. 129 p.
- Niklevicicz, R R. (2015) Implantação e otimização operacional de um sistema para remoção de sulfeto de hidrogênio, com uso de soluções de fe/edta, de biogás proveniente de efluentes de suinocultura. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 102 p.
- Nizami, A., Rehan, M., Naqvi, M., Ouda, O., Shahzad, K., Syamsiro, M., Waqas, M., Miandad, R., A, Z., Ismail, I. M. (2017) Energy, Economic and Environmental Savings by Waste Recycling: A Case Study of Madinah City. *Energy Procedia*, **142**, 910 – 915p. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.146>
- Perecin, D. (2017) Comparação entre as estratégias de aproveitamento energético do biogás: geração de energia elétrica versus produção do biometano. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Energia), Universidade de São Paulo, 164 p.
- Pertiwiningrum, A., La'aliya, I., Windiaka, B. U., Yusiaty, L. M., Harto, A. W. (2019) Combustion of Purified Biogas after Carbon Dioxide Absorption Using Sodium Hydroxide. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, **353**, 1 – 5p. <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/353/1/012014>
- Pinheiro, N. C. (2015) Aproveitamento energético de gás de aterro para produção de energia utilizando membranas para purificação do biogás. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e de Petróleo), Universidade Federal Fluminense, 92 p.
- Santos, I. F. S. D., Gonçalves, A. T. T., Borges, P. B., Barros, R. M., Lima, R. S. (2018) Combined use of biogas from sanitary landfill and wastewater treatment plants for distributed energy generation in Brazil. *Resources, Conservation and Recycling*, **136**, 376 – 388p. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.05.011>
- Souza-Filho, J.D.V. (2016) Utilização de peneira molecular para purificação do gás de aterros sanitários. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Ambiental), Universidade Federal do Ceará, 92 p.
- Souza-Filho, J. D. V., Lima, A. C. A., Stefanutti, R., Silva, W. M. B., Bastos-Neto, M., Vilarrasa-Garcia, E., Loiola, A. R., Mota, F. S. B. (2018) Zeólita 4A para purificação do gás de aterro sanitário. *Quím. Nova*, **41**, 100 – 104p. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170133>
- Srichat, A., Suntivarakorn, R., Kamwilaisak, K. (2017) A development of biogas purification system using calcium hydroxide and amine solution. *Energy Procedia*, **138**, 441 – 445p. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.196>
- Zanette, A. L. (2009) Potencial de aproveitamento energético do biogás no Brasil. Rio de Janeiro: Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. 105 p.

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

O SANEAMENTO COMO MERCADORIA: UMA ANÁLISE DA LEI 14.026 E SUA APLICABILIDADE NO ESTADO DA PARAÍBA – BRASIL

* Lucas Alves Batista Pequeno ¹
Whelton Brito dos Santos ²
Daniel Epifânio Bezerra ³
Amanda Laurentino Torquato ⁴

COMMERCIALIZATION OF SANITATION: AN ANALYSIS OF LAW 14.026 AND ITS APPLICABILITY IN THE STATE OF PARAÍBA – BRAZIL

Recibido el 22 de agosto de 2022. Aceptado el 31 de marzo de 2023

Abstract

The universalization of sanitation is an essential factor to guarantee people's quality of life. However, in Brazil, access to these services is limited by several factors. Law #14,026/20, enacted on July 15, 2020, became known as the New Legal Framework for Sanitation, and despite regulation being an important step to boost universalization, the new law stimulates commodification thinking by proposing privatization of services by creating blocks, so that neighboring municipalities participate in the same bidding and will have the services provided by the same company, which is the way found for private companies to envision profit in the development of sanitation services, since many municipalities, do not generate profit on invested capital. This is the case for more than 98% of the municipalities in the state of Paraíba. Thus, this work discusses the New Legal Framework for Sanitation on the logic that only democratic management with the contribution of public resources is capable of promoting the universalization of services. The work also presents an overview of sanitation in Paraíba and discusses the issue of Complementary Law #168/19. The conclusions show that the application of a reproductive model of inequality and socio-environmental injustice occurs in Brazil. Therefore, it is necessary to understand that in essential services that guarantee human dignity, the presence of a Democratic State of Law is essential to ensure that the entire population is served.

Keywords: social rights, environment, new legal framework for sanitation, basic sanitation.

¹ Departamento de Tecnologia Rural, Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Brasil.

² Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), Brasil.

³ Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Brasil.

⁴ Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Brasil.

*Autor correspondente: Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal Rural de Pernambuco. Prédio Prof. Antônio A. Coelho, Rua Manuel de Medeiros, s/n, Bairro Dois Irmãos, Recife – Pernambuco, Brasil.

Email: lucaspequenoo.alves@gmail.com

Resumo

A universalização dos serviços de saneamento é um fator essencial para garantir a qualidade de vida das pessoas. No entanto, no Brasil, o acesso a esses serviços ainda enfrenta diversos desafios. Em 15 de julho de 2020 foi sancionada a Lei nº 14.026, conhecida como o Novo Marco Legal do Saneamento, e apesar da regulação ser um passo importante para impulsionar a universalização, a nova lei estimula a lógica da mercantilização ao propor a privatização dos serviços por meio da criação de blocos, para que municípios vizinhos participem de uma mesma licitação e venham a ter os serviços prestados por uma mesma concessionária, sendo esta, a maneira encontrada para que as empresas privadas vislumbrem lucro no desenvolvimento dos serviços de saneamento, já que muitos municípios, individualmente, não geram lucro sobre o capital investido. Este é o caso de mais de 98% dos municípios do estado da Paraíba. Dentro desse contexto, este trabalho busca discutir o Novo Marco Legal do Saneamento a partir da lógica que apenas uma gestão democrática com aporte de recursos públicos é capaz de promover a universalização dos serviços. O trabalho também apresenta um panorama do saneamento na Paraíba e discute a questão da Lei Complementar nº 168. As conclusões constatam que ocorre no Brasil a aplicação de um modelo reprodutor de desigualdade e injustiça socioambiental. Portanto, é necessário entender que em serviços essenciais que garantem a dignidade humana, a presença de um Estado Democrático de Direito é primordial para proporcionar que toda a população seja atendida.

Palavras-chave: direitos sociais, meio ambiente, novo marco legal do saneamento, saneamento básico.

Introdução

No livro “O Cidadão de Papel” o jornalista Gilberto Dimenstein afirmou que a maioria dos direitos do cidadão brasileiro figura tão somente no papel. Esse é o caso de cerca de 36 milhões de pessoas que não têm acesso à água tratada e de aproximadamente 100 milhões de brasileiros que não possuem esgotamento sanitário, de acordo com o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2020), apesar da Organização das Nações Unidas (ONU) afirmar que à água potável e o saneamento seguro é “um direito humano essencial para o pleno gozo da vida e de todos os direitos humanos” (ONU, 2010).

Variações climáticas e lançamento de águas residuais nos corpos de água configuram-se hoje, como os maiores desafios na garantia de água em quantidade e qualidade necessária para o bem-estar da população. A falta de uma gestão de recursos hídricos por meio de políticas ambientais que se comunicam, também representa um entrave no processo de universalização dos serviços de saneamento básico.

A Fundação Nacional de Saúde define o saneamento básico como “o conjunto de ações socioeconómicas que tem por objetivo alcançar Salubridade Ambiental, por meio de abastecimento de água potável, coleta e disposição sanitária de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, promoção da disciplina sanitária de uso do solo, drenagem urbana, controle de doenças transmissíveis e demais serviços e obras especializadas com a finalidade de proteger e melhorar as condições de vida urbana e rural” (FUNASA, 2007).

A Constituição Federal (Brasil, 1988) define os municípios como os responsáveis em promover o desenvolvimento de serviços de interesse local, como o saneamento básico. No entanto, por serem atividades de elevado custo, muitos dos municípios brasileiros não apresentam verba suficiente para o custeio dos serviços, sendo necessário recorrer aos mecanismos de subsídios cruzados com as empresas estatais e a União.

Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico do IBGE (2020), no ano de 2017 quase 70% dos municípios brasileiros tinham seus serviços de abastecimento de água prestados por companhias estaduais de saneamento básico. Essas companhias também eram responsáveis em prestar os serviços de esgotamento sanitário em cerca de 40% dos municípios brasileiros. A predominância das companhias estaduais de saneamento básico nesses serviços, no Brasil, se explica pelo histórico das políticas de planejamento do setor. A primeira grande política de saneamento, o PLANASA, na época da ditadura militar, priorizava a execução dos serviços por companhias estaduais em detrimento das soluções locais.

Santos *et al.* (2018) afirmam que a inexistência ou ineficácia de serviços de saneamento favorece ao agravamento da saúde e da qualidade de vida da população. Estudos da Organização Mundial da Saúde (OMS) apontam que para cada dólar investido em saneamento, são economizados quatro dólares em serviços de saúde para tratar doenças relacionadas com as condições sanitárias inadequadas (WHO, 2017). Estima-se que no Brasil, 70% das doenças que acometem a população é devida à ausência de segurança hídrica (Peixoto *et al.*, 2018). Assim, a insuficiência de investimento neste setor interfere de forma negativa em todo o sistema econômico.

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU, 2020) em todo o planeta, 4.2 bilhões de pessoas não têm acesso aos serviços de saneamento básico. Para a ONU, a solução requer engajamento político. A organização afirma que o acesso à água é um direito de todos, inclusive está incluso dentro dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável a serem alcançados até 2030.

A água desempenha papel sociocultural, proporcionando dignidade humana para que outras lutas sociais sejam travadas. No entanto, a universalização desses serviços ainda é uma realidade distante e repleta de desafios. No texto da Lei nº 14.026 de 2020, conhecida como o Novo Marco Legal do Saneamento, com a tentativa de resolver esse problema no Brasil, se propõe a privatização dos serviços de saneamento, ou seja, a mercantilização de um bem social.

Os apoiadores desse Novo Marco, dentre outros argumentos, utilizam-se da ideia tradicional dos serviços públicos como pouco eficazes e onerosos e, por isso, a gestão da água para abastecimento humano deveria passar gradualmente para empresas privadas. Contudo, a visão mercadológica do recurso hídrico é um equívoco. É necessário entender que o acesso à água potável é um direito humano, bem de uso comum, imprescindível a manutenção da vida.

Portanto, este deve ser entendido para além de um insumo do processo produtivo. (Yamamoto, Pereira e Alcântara, 2020; Ferreira, Gomes e Dantas, 2021).

A aprovação da Lei nº 14.026/2020 coloca em xeque até mesmo o conceito de sustentabilidade, visto que o desenvolvimento econômico é o mais sustentado no sistema, e a preocupação ambiental é consequência do desenvolvimento econômico, enquanto a dimensão social, na maioria das vezes, ainda é deixada de lado. Desse modo, o discurso do desenvolvimento sustentável justifica a sustentabilidade do próprio sistema capitalista contemporâneo (Pereira *et al.*, 2017).

Um dos aspectos da nova lei está relacionado com a criação de blocos, para que municípios vizinhos participem de uma mesma licitação e venham a ter os serviços prestados por uma mesma concessionária, sendo esta a maneira encontrada para que as empresas privadas vislumbrem lucro no desenvolvimento dos serviços de saneamento, já que muitos municípios, individualmente, não geram dividendos sobre o capital investido. Este é o caso de mais de 98% dos municípios do estado da Paraíba, que conta com apenas quatro municípios enquadrados como de “grande porte” e atualmente tem a maioria dos municípios atendidos pela concessionária estadual. Dessa forma, para participar dos futuros leilões de licitação o governo do estado precisou dividir o território em blocos.

Dentro desse contexto, este trabalho busca discutir o Novo Marco Legal do Saneamento a partir da lógica que apenas uma gestão democrática com aporte de recursos públicos é capaz de promover a universalização dos serviços. O trabalho também objetiva trazer um panorama do saneamento na Paraíba e discutir a questão da construção de blocos de municípios no estado. Vale salientar, que apesar do saneamento básico ser compreendido por quatro grandes pilares que são o abastecimento de água, o esgotamento sanitário, o manejo e tratamento de resíduos sólidos e a drenagem de águas pluviais, a nova Lei trata de maneira superficial a questão dos resíduos sólidos e da drenagem urbana. Como o presente estudo objetiva levantar questões sobre o Novo Marco, assim como a Lei, se deterá às questões do abastecimento de água e do esgotamento sanitário.

Metodología

O presente estudo trata-se de uma pesquisa de levantamento bibliográfico com uma abordagem qualitativa. A pesquisa bibliográfica é um dispositivo extremamente eficiente quando se pretende investigar o estado da arte sobre determinado assunto, apontando as concordâncias e diferenças de pensamento ou resultados entre autores. Além disso, a pesquisa de natureza bibliográfica exploratória proporciona aprofundamento teórico e desenvolvimento de pensamento crítico.

Segundo Naves *et al.* (2010) esse modelo de estudo qualitativo caracteriza-se pelo enfoque interpretativo e tem se afirmado como promissora possibilidade de investigação

No intuito de obter um adequado embasamento teórico foram realizadas minuciosas consultas nas legislações alvo do presente estudo, além da utilização de informação científica publicada em obras do mesmo gênero disponíveis em forma física ou digital, a respeito da situação do saneamento básico no Brasil e em específico no estado da Paraíba, e também a respeito de como está fundamentada a Lei Federal nº 14.026/2020 e a PLC nº 168, além dos processos que levaram a aprovação das mesmas. Desta forma, os dados de diversos trabalhos foram coletados, a fim, de comparar e discutir os argumentos apontados pelos defensores e pelos críticos das novas leis do saneamento básico. Por se tratar de um tema bastante atual, no criterioso levantamento bibliográfico da literatura científica, foram priorizados trabalhos publicados a partir do ano de 2020.

Análise e discussão dos resultados

As questões sanitárias no Brasil do final do Século XX e início do Século XXI

No Brasil, a reforma do Estado foi um dos principais itens da agenda pública na década de noventa devido à crise generalizada da economia de mercado ocorrida na década de oitenta. O país tinha agora a missão de estabilizar a moeda e voltar a crescer. A reforma do Estado é apresentada de acordo com uma agenda de inspiração neoliberal, segundo a qual, o Estado brasileiro deveria reduzir sua participação dominante na economia nacional, abrindo espaço para o investimento privado em amplos setores produtivos da sociedade, por meio da privatização das empresas estatais que atuavam em atividades consideradas econômicas (Salles, 2008; Sousa e Costa, 2016).

No setor de saneamento, os governadores dos estados foram incentivados pelo Governo Federal a vender suas empresas para viabilizar o ajuste fiscal dos estados com a União. Apesar do apoio de alguns governadores, a proposta foi abortada pela ação organizada de grupos com interesses diretos e indiretos que seriam afetados pela mudança no mecanismo de governança setorial. Com a privatização, a arrecadação das empresas estaduais deixaria de existir, os governadores não teriam mais os cargos nessas empresas para utilizar em prol de favores políticos e funcionários seriam demitidos e substituídos por outros mais baratos (Sousa e Costa, 2016).

Esse movimento da União em privatizar o setor de saneamento foi fomentado por órgãos internacionais como o FMI e o BID. Tal processo ocorreu principalmente a partir da segunda metade da década de 90, com o governo de Fernando Henrique Cardoso. Além de vetar as tentativas de criação de um marco regulatório nacional para o saneamento, o Governo Federal encomendou junto ao BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social), uma proposta regulatória para o setor, sem levar em consideração os anseios dos que já discutiam essa matéria, há anos. Assim, em fevereiro de 2001, com bastante celeridade, o

Projeto de Lei nº 4.147/2001 foi encaminhado para o Congresso Nacional. No entanto, esse Projeto de Lei acabou sendo vetado, postergando a existência de um marco legal do saneamento básico no Brasil, por mais seis anos (Mendes, 2017).

A falta de um marco regulatório que fornecesse diretrizes aos possíveis interessados nesse mercado ainda representava uma barreira rumo à universalização. Foi diante deste problema que o Projeto de Lei nº 5.296 iniciou seu trâmite no Congresso Nacional. Este foi encaminhado à Câmara dos Deputados após uma longa construção setorial, expandindo o conceito de saneamento para além de abastecimento de água e esgotamento sanitário, incluído os serviços de drenagem urbana e resíduos sólidos (Mendes, 2017).

Assim, baseada no Projeto de Lei nº 5.296/2005, a Lei nº 11.445, de 05 de janeiro de 2007 (Brasil, 2007) foi aprovada pelo Congresso Nacional, a partir da recomendação do Ministério das Cidades, estabelecendo as diretrizes nacionais para o Saneamento Básico. Esta foi sancionada nos primeiros dias do segundo mandato do governo do Presidente Lula.

Em 2009, divulgou-se a Resolução Recomendada nº 75, que estabelecia orientações relativas à Política de Saneamento Básico e ao conteúdo mínimo dos Planos de Saneamento Básico (PMSB), os quais eram instrumentos fundamentais para implantar a política. Regulamentando a Lei, em 2010, foi aprovado o Decreto nº 7.217, que versava sobre os quatro eixos do saneamento básico: abastecimento de água, esgotamento sanitário, drenagem e manejo das águas pluviais e manejo de resíduos sólidos. Esta lacuna regulatória enfraqueceu o poder normativo desta. Em 2012, a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA) publicou o “Termo de Referência para elaboração de Planos Municipais de Saneamento Básico” (Ferreira; Gomes e Dantas, 2021), operacionando o decreto.

Em 2013, a Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental do Ministério das Cidades publicou o Plano Nacional de Saneamento Básico (PLANSAB). Com metodologia sistemática para ações voltadas ao saneamento, o instrumento estabeleceu objetivos e metas nacionais e regionalizadas, de curto, médio e longo prazo, para a universalização dos serviços de saneamento básico. Para isso, apresentou proposição de programas, projetos e ações para alcance destas metas (Ferreira, Gomes e Dantas, 2021).

Apesar da criação dos instrumentos normativos-legais para o campo do saneamento, os municípios brasileiros não conseguiram elaborar seus Planos e instituir suas Políticas Municipais de Saneamento Básico. Diante desse contexto, a imagem positiva da Política de Saneamento Básico foi se enfraquecendo ao longo dos anos, levando a discussões quanto à insuficiência e morosidade do Estado brasileiro no papel de liderança e investimento no setor (Ferreira, Gomes e Dantas, 2021).

O Novo Marco Legal do Saneamento: Lei 14.026/2020

Em um clima de incertezas e controvérsias e sob o argumento da falta de competência da União para garantir a implantação das ações necessárias de saneamento para alcançar a universalização, no ano de 2018, a Medida Provisória nº 844 visava alterar 42 artigos das Leis nº 9.984/00, 10.768/03 e 11.445/07. Essa foi a primeira tentativa de mudança no Marco Regulatório do Saneamento Básico de 2007. Todavia, a Medida Provisória acabou perdendo a validade em novembro do mesmo ano. Porém, no ano seguinte, foi colocado para apreciação o Projeto de Lei nº 4.162/2019 que, posteriormente, tornou-se a Lei nº 14.026/2020 (Ferreira, Gomes e Dantas, 2021).

A princípio, pode-se afirmar de forma simplista que o objetivo da Lei nº 14.026 de 15 de julho de 2020, conhecida como o Novo Marco Legal do Saneamento, é exatamente universalizar e qualificar a promoção dos serviços de saneamento básico até o ano de 2033. Nesse sentido, considerando que as desigualdades econômicas do Brasil refletem na cobertura do saneamento ambiental, fica claro que a meta é audaciosa e deve-se questionar a respeito de como acontecerá a universalização em um país economicamente tão desigual, já que a nova Lei propõe o mecanismo da privatização como solução.

A Lei 14.026/2020 está pautada sobre três grandes pilares que se configuram como importantes desafios a serem analisados e enfrentados: regularização, regionalização e competitividade. Vieira (2021) afirma que o novo marco regulatório do saneamento básico trata-se de um compilado de relevantes alterações na Política Nacional do Saneamento, tornando-se uma versão mais retrógrada, principalmente sob a perspectiva dos direitos sociais, além de representar a fragmentação da própria Política já que as questões relativas à coleta e tratamento de resíduos sólidos e a drenagem das águas pluviais, que são dois dos pilares do saneamento básico, sequer são considerados pelo novo marco, que apenas se refere a abastecimento de água e esgotamento sanitário.

Ao observar a norma de regularização podemos comprovar essa ideia defendida por Vieira (2021), no que tange aos retrocessos sociais. A Agência Nacional das Águas (ANA) assumirá com este novo marco o protagonismo na regularização, controle e fiscalização, pois nela estará centralizado o poder decisório e administrativo do setor de saneamento, o que provocou também alteração em seu nome passando a ser conhecida como Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. Essa concentração de controle na ANA caminha em oposição a Política Nacional de Saneamento (Lei nº 11.445), que tinha como diretrizes uma gestão integrada e descentralizada com participação e controle social.

Devido à ampliação das funções da ANA, será necessária uma reestruturação no órgão, tanto técnica como econômica, para assim lidar com questões que tratam além da gestão dos recursos hídricos, mas, também, com a instituição de normas e ações de referência para regulação,

controle e fiscalização dos serviços públicos de saneamento básico. Todavia, a Lei não deixa claro como e quando será feita a reestruturação e até o momento não há qualquer planejamento nesse sentido para a Agência.

A ANA exercerá função mediadora ou arbitral nos conflitos que envolvam titulares e agências reguladoras. Nessa perspectiva das agências reguladoras, é importante frisar a falta de autonomia política, orçamentária e técnica das agências do país, fator este que pode comprometer o alcance pleno dos objetivos dispostos no novo marco.

Leite *et al.* (2021), afirmam que o novo marco do saneamento representa um retrocesso social ao estimular as lógicas mercantilistas na gestão dos serviços de água e saneamento, isso porque o relatório aprovado possibilita a entrada da iniciativa privada na prestação de serviços de saneamento, estimulando a livre concorrência, a competitividade e a sustentabilidade econômica. Ademais, saneamento básico é serviço público essencial, imprescindível à promoção do princípio constitucional da dignidade humana e não pode ser entendido como atividade econômica que possui por natureza a obtenção de lucro.

O serviço público está intrinsecamente ligado à função do Estado ao exercer a atividade administrativa em prol do bem comum. Compete, portanto, ao Estado realizar os serviços de saneamento de modo a atender todos os cidadãos (Vieira, 2021).

Contudo, o novo marco induz à privatização dos serviços de saneamento ao fragilizar a autonomia municipal relativa à titularidade do serviço, pois aqueles municípios que não façam a adesão às novas regras de concessão dos serviços por meio de licitações, correm o risco de sofrerem redução dos repasses dos recursos da União e com isso os municípios terão que aumentar as tarifas de cobrança para continuar as suas operações, que, por sua vez, irá tornar instável e maiores as tarifas do setor, dificultando a universalização já que tarifas altas tornam o serviço elitista.

Outro ponto importante do Novo Marco e que merece ser discutido refere-se a regionalização, que se trata da formação de blocos entre os municípios não necessariamente limítrofes para que estes possam vir a participar de um mesmo processo licitatório e tenham os serviços prestados por uma mesma empresa, sendo esta a maneira encontrada para as empresas privadas vislumbrarem lucro no desenvolvimento dos serviços de saneamento.

Sousa (2020) aponta que essa “solução” veio para ser a resposta aos questionamentos de que interessaria à iniciativa privada apenas os municípios superavitários, deixando os mais pobres com as concessionárias públicas. No entanto, o que os idealizadores do Marco omitem é que nesse arranjo as garantias de investimento nas regiões pobres são apenas formais, não passando

de promessas políticas, já que o cumprimento do plano regional, ou seja, da formação dos blocos, é apenas “recomendável” e não obrigatório. O que os idealizadores realmente pretendem é atender os interesses do mercado.

No entanto, é explícito o motivo da aprovação dessa Lei no Brasil. Parlamentares que negociaram a sua acessão têm ligações inquestionáveis com as empresas transnacionais empenhadas na aquisição e exploração de reservas de água doce do mundo, e como é de conhecimento geral, o Brasil é a maior fonte de água doce do planeta. Assim, apesar da falência da agenda neoliberal para a água no resto do mundo, que vem expulsando os grupos financeiros do saneamento desses mercados, o Brasil se apresenta na contramão, se colocando à disposição para receber essas empresas que não tem mais lugar internacionalmente (Sousa, 2020).

As empresas privadas, e agora cabe dizer que serão majoritariamente transnacionais aquelas que participarão dos processos licitatórios, irão priorizar cidades ricas, esquecendo os municípios pequenos, pois a empresa privada se orienta pelo lucro, porque esta é a razão de sua atividade dentro da ordem econômica capitalista. Os municípios pequenos devem ficar para as empresas estaduais, que perderão, evidentemente, as condições de sustentação, deixando os serviços a cargo das prefeituras municipais, que hoje já têm imensas dificuldades (Leite *et al.*, 2021).

Sousa (2020) afirma que é importante se atentar ao fato que não há garantia que uma empresa pública ou privada que assuma regiões ricas e pobres de um território faça a alocação de recursos seguindo princípios de justiça e equidade. Há desvantagens em ambas as formas de prestação. Na empresa privada, como discutido anteriormente, o lucro é a bússola de orientação. Na empresa pública, as ideologias e os interesses políticos tendem a prevalecer. Porém, a empresa pública oferece janelas de oportunidade, a cada eleição, para ajustes e correções necessários ao interesse público. Isso é praticamente impossível sob a iniciativa privada em contratos de 20 a 30 anos.

Outra questão que gera amplo debate é relativa à obrigatoriedade da permanência nesses blocos de cidades. Na teoria, essa adesão é opcional, cada município pode escolher se fará ou não parte do bloco. Contudo, a Lei condicionou os investimentos à participação nos blocos, ou seja, na prática só terá acesso ao recurso da União os municípios que participarem dos grupos de municípios a serem atendidos. O município que não quiser participar dos blocos deve estar ciente que precisará investir de forma autônoma. No entanto, é de ciência que a maior parte dos municípios não conseguem assumir tamanha despesa e, caso façam isso, refletirá no aumento das tarifas de cobrança para continuar as suas operações (Lima, 2021).

O Novo Marco Regulatório também extingue os “contratos de programa” que são um instrumento de cooperação interfederativa que permite aos municípios delegar os serviços de saneamento para o estado sem que seja obrigatório recorrer à licitação. A extinção desse

instrumento obrigará o município a licitar a concessão dos serviços, abrindo concorrência a todos os interessados. Dessa forma, um município que não tenha condições de assumir diretamente os serviços, mas que seja ideologicamente contrário à privatização, é forçado a contratar, no caso da prestação regionalizada, uma empresa privada que eventualmente saia vencedora da licitação (Sousa, 2020).

A situação a que os municípios são submetidos a partir da Lei 14.026/2020 revelam diversos artigos inconstitucionais por ferirem a autonomia dos municípios no desenvolvimento de serviços de interesse local e a autonomia dos municípios e estados no desenvolvimento dos serviços de interesse comum. A referida Lei não se apresenta como instrumento em prol da coletividade, mas como um mecanismo para atender a agenda neoliberal. Ademais, também não é deixado claro como as áreas rurais e comunidades indígenas e quilombolas serão atendidos com os serviços de abastecimento de água e de coleta e tratamento de esgoto, sendo situações tratadas de maneira muito superficial.

Dentro deste contexto, vale reforçar que diversos países ao redor do mundo tiveram que voltar atrás na decisão da privatização dos serviços de saneamento, movimento este que continua sendo uma tendência global pulsante, porque constatou-se que as privatizações ou parcerias público-privadas (PPPs) acarretaram tarifas altas, metas não cumpridas, operações com falta de transparéncia e centralização dos serviços em abastecimento de água e deixando em segundo plano o esgotamento sanitário. Segundo pesquisa realizada pelo Instituto Transnacional em 2017 e divulgado pela (Revista Veja, 2020), entre 2000 e 2015, a reestatização ocorreu em 37 países como França, Alemanha, Moçambique e Bolívia, sendo que neste último país a elevada tarifa do serviço desencadeou a “guerra da água de Cochabamba”.

Assim sendo, é válido citar como oposição ao cenário exposto anteriormente o exemplo do Estado de Israel, país do Oriente Médio que apesar de boa parte de seu território ser desértico, se tornou referência mundial em questão de abastecimento de água e esgotamento sanitário por meio de um plano inspirador e instrutivo administrado pela Autoridade Israelense das Águas, uma autarquia com independência política e econômica, ou seja, sem interferências de ordem mercadológica.

Considerando a problemática, são inúmeros os desafios que se apresentam e é fundamental salientar que a aprovação da nova Lei é apenas mais um capítulo do conturbado processo do saneamento brasileiro. É necessário continuar investigando, questionando as inconstitucionalidades, propondo mudanças e fiscalizando as ações que porventura venham a ser realizadas, pois enquanto o país da burocracia continua a tomar atitudes majoritariamente teóricas e as poucas práticas privilegiam apenas alguns grupos, dezenas de brasileiros ainda padecem devido à falta de um meio ambiente salutar.

Por fim, é importante analisar o que Sousa (2020) aponta: o montante estimado para cumprir a tarefa de universalização dos serviços de saneamento no Brasil é de R\$ 20 bilhões/ano o que representaria apenas de 0.3 a 0.5% do PIB brasileiro. Dessa forma, seria possível aplicar esse valor no setor, caso o saneamento fosse uma prioridade para o governo, que ao invés de munir esforços para o bem coletivo, opera as políticas públicas na direção dos interesses do mercado, entregando as riquezas brasileiras nas mãos de investidores estrangeiros preocupados apenas com a simples exploração do sistema, aumentando as desigualdades sociais e os conflitos ambientais.

Os serviços de água e esgoto no estado da Paraíba

A Paraíba é um estado brasileiro localizado na Região Nordeste do Brasil, fazendo divisa a norte com o estado do Rio Grande do Norte, a oeste com o estado do Ceará, a sul com o estado de Pernambuco e a Leste com o Oceano Atlântico. O estado é um dos menores do país, possuindo uma área de 56,372 km² distribuídos em 223 municípios, sendo o município de João Pessoa a sua capital.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2021), a população estimada para o ano de 2021 é de 4,059,905 pessoas. No campo socioeconômico apresenta o 23º IDH do país (0.658 numa escala que vai até 1.0) e o PIB do estado é o 19º do país.

No que se refere à situação do abastecimento de água e do esgotamento sanitário no estado, de acordo com o Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento (SNIS, 2020), a Paraíba conta com 83% da população atendida com rede de água e 38.2% com a rede de esgoto. Dessa forma, observa-se ainda um longo caminho a ser percorrido pelo estado para alcançar números maiores, principalmente de esgotamento. Vale ressaltar que mudar essa situação irá refletir numa melhoria dos indicadores socioeconômicos mencionados anteriormente.

Até 31 de dezembro de 2020, ano em que o Novo Marco Regulatório foi sancionado, a Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (CAGEPA), uma sociedade de economia mista, era a responsável por operar os serviços de abastecimento de água em 200 municípios do total de 223 e de esgotamento sanitário em 23 municípios.

Como já discutido nos capítulos anteriores, a Lei nº 14.026/2020 tem como principal objetivo estimular a livre concorrência no setor do saneamento, proporcionando processos licitatórios para que empresas privadas, principalmente as transnacionais possam vir a operar os sistemas, transformando o saneamento em uma mercadoria do capitalismo.

O anseio em retirar das prestadoras estatais de economia mista a possibilidade de continuar desenvolvendo os serviços de saneamento e entregar nas mãos do mercado, atendendo, assim, os interesses políticos de uma classe pequena, mas influente, era tão pulsante que o Art. 16, que

concedia um prazo até 31 de março de 2022 para que as empresas públicas formalizassem ou renovassem com os municípios contratos de programas para as prestações de serviços públicos de saneamento básico, foi vetado pelo presidente Bolsonaro.

Hohmann (2021) aponta que o fundamento do voto estava relacionado com o tempo de prorrogação posto no dispositivo que foi qualificado como excessivo, além, é claro, da possível limitação à livre concorrência. O voto é exatamente para ajudar a cumprir o mais rápido possível o seu objetivo: a privatização.

No Relatório da Administração e de Sustentabilidade e Balanço divulgado no ano de 2020, a CAGEPA firmou, até 31 de dezembro do mesmo ano, 101 convênios de cooperação entre o estado da Paraíba e municípios, autorizando a gestão associada para a delegação da prestação, regulação e fiscalização dos serviços públicos de abastecimento de água e esgotamento sanitário. Ainda dentre os outros municípios paraibanos, 105 estão com os contratos de concessão vencidos ou não possuem delegação de concessão. Em 2020, três contratos de concessão tiveram o seu prazo expirado.

A Companhia afirmou que estava trabalhando para que todos os contratos de concessão vencidos, e ainda não renovados, sejam convertidos em contratos de programa, em caso de ocorrência da derrubada do voto ao art. 16 da Lei nº 14.026/2020, para mitigar o risco de descontinuidade na prestação dos serviços de água e esgoto nesses municípios.

A Confederação Nacional de Municípios (CNM, 2018) aponta que do total dos municípios paraibanos, 213 são de pequeno porte, 6 de médio porte e 4 de grande porte, sendo esses últimos João Pessoa, Campina Grande, Santa Rita e Patos, por possuírem mais de 100 mil habitantes. Segundo o último censo do IBGE em 2010, 30% dos municípios paraibanos tem menos de 5 mil habitantes.

Diante deste cenário, estamos tratando de um estado que não se configura economicamente atraente para a iniciativa privada, pois pelo porte de mais de 98% dos municípios, as companhias não obteriam dividendos satisfatórios sobre o capital investido para promover a universalização do saneamento. Os únicos municípios com condições de bem remunerar os capitais aplicados são João Pessoa e Campina Grande. Esses dois municípios são fundamentais também para garantir os subsídios cruzados. Esse modelo sendo aplicado no estado, o resultado será na não incorporação de grande parte da população paraibana aos serviços. O argumento de proporcionar a universalização, mais uma vez, cairia por terra.

Todavia, como essa Lei estabeleceu um prazo de um ano para que os estados criassem uma estrutura de regionalização do saneamento, especificamente dos serviços de água e esgoto, com a

criação dos blocos de referência, o Governo do Estado da Paraíba apresentou em maio de 2021 o Projeto de Lei Complementar nº 168 (PLC) para a criação das microrregiões de água e esgoto. O estado foi dividido em quatro microrregiões formando os blocos de municípios, são elas: Alto Piranhas, Borborema, Espinharas e Litoral (Figura 1). Caso os estados não apresentassem as propostas de blocos de referência para participar dos processos licitatórios, no prazo estabelecido, a regionalização do saneamento, seria estabelecida de forma compulsória pela União.



Figura 1. Mapa das Microrregiões de saneamento da Paraíba. Fonte: FUNDACE (2021).

O projeto apresentado pelo Governo do Estado da Paraíba foi fruto de um estudo desenvolvido pela Fundação para Pesquisa e Desenvolvimento da Administração, Contabilidade e Economia (FUNDACE), de Ribeirão Preto, estado de São Paulo. Trata-se de um documento com mais de 200 páginas, que foi disponibilizado aos deputados na noite do dia 16 de junho de 2021, com menos de 24 horas de antecedência para o início da sessão que votaria a proposta na Assembleia Legislativa da Paraíba (ALPB). Dessa maneira, o documento não foi amplamente divulgado, muito

menos, minuciosamente discutido pelos atores envolvidos. Mesmo assim, a PLC foi aprovada pela Assembleia Legislativa da Paraíba, em 17 de junho de 2021. Vale ressaltar que o PLC que foi entregue na ALPB era diferente da que havia sido apresentado em audiência pública, com inclusão de novos termos.

Barreto *et al.* (2021) desenvolveram uma pesquisa com o objetivo de analisar a viabilidade técnica e a sustentabilidade econômico-financeira dessas microrregiões aprovadas para a Paraíba. Para isso, os autores utilizaram indicadores econômico-financeiros do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), de 2015, 2017 e 2019 e dados de capacidade hídrica, situação dos açudes e do abastecimento dos municípios paraibanos fornecidos pela Agência Executiva de Gestão das Águas (AESÁ-PB), de 2015, 2017, 2019 e 2021, para analisar os cenários distintos de disponibilidade hídrica das microrregiões.

Conforme a conclusão dos autores, somente a microrregião do Litoral apresenta saldo positivo em suas finanças, portanto, será a única com condições de assumir os seus próprios custos e expandir os serviços através de receitas provenientes de operações diretas. Ademais, essa região terá maior facilidade para obter receitas indiretas, pois é a única capaz de demonstrar equilíbrio financeiro e econômico (Barreto *et al.*, 2021).

Dessa forma, a regionalização do saneamento aprovada para o estado condiciona 75% dos municípios paraibanos que pertencem às microrregiões do Alto Piranhas, Borborema e Espinharas, a receitas indiretas para manutenção dos serviços existentes. Isso significa assumir os riscos de acentuar as desigualdades de acesso e distribuição dos serviços de água e esgoto entre os municípios e microrregiões, até porque o subsídio cruzado que são uma forma de garantir o acesso aos serviços de saneamento para as regiões mais pobres, não seria mais possível de realizar (Barreto *et al.*, 2021).

Dentre os indicadores utilizados que comprovarão a situação da sustentabilidade econômico-financeira das microrregiões encontram-se a receita operacional direta total e a suficiência de caixa. As médias da receita operacional direta total das Microrregiões estão concentradas na Microrregião do Litoral, que corresponde a 61% do total das receitas operacionais diretas. A Microrregião da Borborema corresponde a 25% das receitas. A Microrregião do Espinharas a 8% e a do Alto Piranhas corresponde a cerca de 6% do total das receitas (Figura 2). Juntas, as três microrregiões somam 39% da receita operacional direta total do estado. Caso a Microrregião do Litoral seja privatizada, as outras três microrregiões, que juntas correspondem a 75% dos municípios paraibanos e menos de 40% das receitas operacionais diretas, veremos na Paraíba a aplicação de um modelo reproduutor de desigualdade e injustiça socioambiental (Barreto *et al.*, 2021).

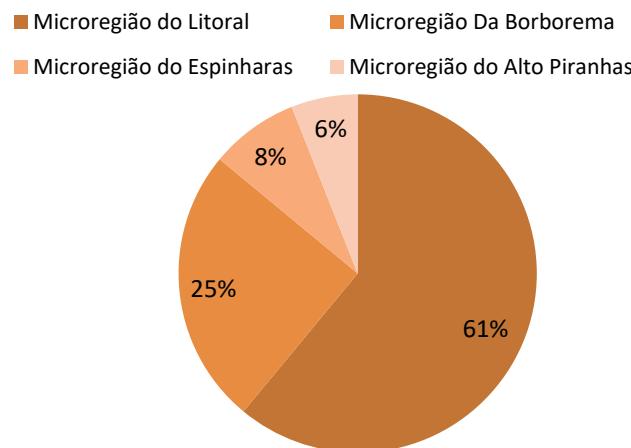


Figura 2. Receita Operacional Direta Total das Microrregiões. *Fonte: Adaptado de (Barreto et al., 2021).*

Em relação ao outro indicador adotado, trata-se da suficiência de caixa, que é composto pela arrecadação total dividida pela soma das despesas. Os resultados reforçarão o que o indicador de receita operacional direta total apontou sobre a sustentabilidade econômico-financeira das microrregiões paraibanas: apenas a Microrregião do Litoral é sustentável, pois apresentou um índice médio de suficiência de caixa superavitário, com 112%, o que demonstra que os valores totais arrecadados são superiores aos valores das despesas totais para manter os serviços de água e esgoto nos municípios dessa microrregião, conforme apresentado na Figura 3 (Barreto et al., 2021).

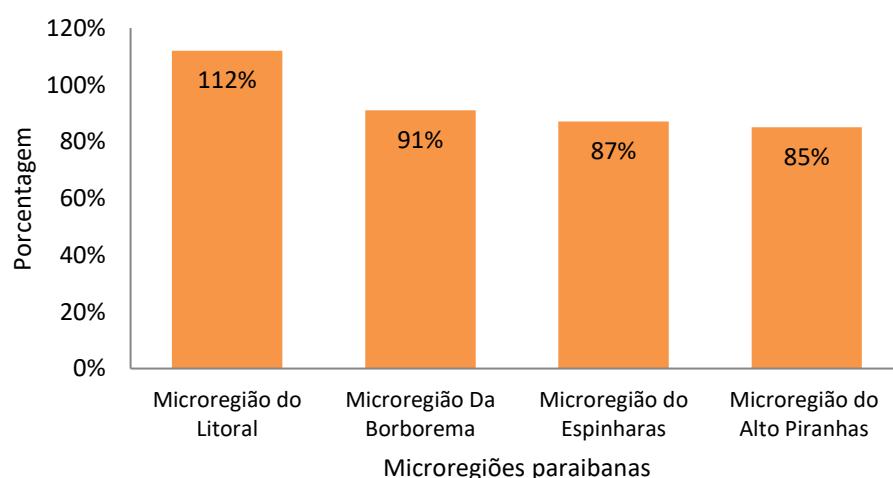


Figura 3. Suficiência de Caixa das Microrregiões. *Fonte: Adaptado de (Barreto et al., 2021).*

A Microrregião da Borborema apresentou uma média de índice de suficiência de caixa de 91%, o Espinharas de 87% e o Alto Piranhas apresentou 85%, ou seja, essas microrregiões possuem insuficiência de caixa, pois as despesas totais para manter os serviços de água e esgoto são superiores à arrecadação total dos seus municípios (Barreto *et al.*, 2021).

Os dados apresentados por (Barreto *et al.*, 2021) corroboram para afirmar contundentemente que o Governo do Estado da Paraíba não proporcionou tempo suficiente para uma discussão detalhada da proposta, principalmente com especialistas da área e a sociedade. Os deputados estaduais não tiveram acesso a informações sobre o perfil socioeconômico e a viabilidade técnica das microrregiões. O governador da Paraíba se igualou ao Presidente da República ao não promover o amplo debate, a transparência e o esclarecimento sobre o estudo técnico e incentivar a aprovação de uma lei que privilegia as regiões rentáveis e autônomas e deixa as regiões mais pobres a mercê do sucateamento dos serviços.

Na sessão ordinária do dia 17 de junho de 2021 não havia representantes da Companhia de Água e Esgoto da Paraíba (CAGEPA), da Agência Executiva de Gestão das Águas (AESÁ), da Secretaria da Infraestrutura, dos Recursos Hídricos e do Meio Ambiente (SEIRHMA) e demais responsáveis pelo Projeto de Lei Complementar. Apenas encontravam-se presentes os deputados estaduais, dos quais muitos desconheciam a relevância do tema.

O fato da não realização do amplo debate evidencia a falta de capacidade do Governo em responder a importantes questões como, por exemplo, a respeito da política de saneamento nas áreas rurais. A Lei Federal não é clara sobre como ocorrerá a universalização integrando essas áreas e a Lei Estadual nem mesmo chega a mencionar. Outras questões estão relacionadas a tarifa social e a tarifa única. As Microrregiões do Alto Piranhas, Borborema e Espinharas ainda irão contar futuramente com o ônus da transposição do Rio São Francisco e, sendo assim, cabe pensar a respeito do valor da tarifa que poderá chegar ao consumidor. Ressalta-se que se trata de um estado com mais de 45% da população vivendo em situação de pobreza, segundo pesquisa feita pelo Instituto Brasileiro de Economia da Fundação Getúlio Vargas e divulgada pelo (Portal G1, 2021).

Além de todas as questões já pontuadas a respeito das novas legislações, a forma como o processo está sendo conduzido no Brasil e em alguns estados brasileiros, como na Paraíba, escancaram a aplicação de ações antidemocráticas e centralizadoras. Essas ações podem definir o futuro dos serviços de água e saneamento no país, afetando a vida de toda a população brasileira, e, por isso, requer responsabilidade e total participação dos atores envolvidos, visando o bem comum e a universalização desses serviços (Barreto *et al.*, 2021).

Vinte e quatro deputados votaram a favor da proposta. Muitos desses deputados favoráveis afirmaram na 26ª sessão ordinária transmitida pelo *YouTube* da ALPB que de fato não leram o documento técnico, como o deputado e presidente da casa, Adriano Galdino, mas que era favorável à aprovação por ser uma “proposta do governo e confiar integralmente no governador” (TV Assembleia PB, 2021). Percebe-se aqui que alguns dos deputados eleitos para trabalhar em prol da população, simplificam o seu trabalho a sujeição a alianças políticas. Estamos tratando de um estado que mais de 80% do seu território está inserido na região do semiárido. A discussão sobre água é uma das mais importantes para os paraibanos.

Por fim, o deputado e relator da proposta na ALPB, Wilson Filho, em sua fala na 26ª sessão ordinária, afirmou que as microrregiões foram divididas de acordo com as Bacias Hidrográficas da Paraíba (TV Assembleia PB, 2021). No entanto, no estudo técnico não é apontado como as bacias hidrográficas foram levadas em consideração na definição dessas microrregiões.

Conclusão

O referido estudo buscou discutir as questões do saneamento básico no Brasil sob a ótica do marco regulatório de 2020 para o setor. Observa-se que historicamente esse setor esteve subordinado a investimentos pífios e insuficientes por parte da União e que em alguns momentos dessa história, os governantes submeteram o setor do saneamento aos ideais da iniciativa privada, no entanto, sem usufruir êxito, os serviços foram estatizados novamente.

Verifica-se que o saneamento é um setor estratégico para um país que pretende se desenvolver, todavia, só com os aportes públicos é possível alcançar a universalização dos serviços. Mesmo assim, o atual governo brasileiro aprovou o Novo Marco Regulatório do Saneamento Básico (Lei nº 14.026/2020) que novamente abre espaço para a entrada maciça da iniciativa privada neste setor. Entende-se que o objetivo maior não está na busca da universalização e, sim, em atender uma agenda de inspiração neoliberal que privilegia interesses de alguns grupos da sociedade brasileira.

Ao estimular as lógicas mercantilistas e desconsiderar o fato que só um Estado democrático e atuante é capaz de promover a universalização dos serviços de saneamento, a Lei nº 14.016/2020 se configura como uma ferramenta capaz de aumentar a desigualdade no acesso a água no Brasil, pois nos moldes que foi elaborada os municípios maiores e superavitários saem na frente das regiões menores e mais pobres na preferência das corporações de capital privado.

Como discutido, o Novo Marco Regulatório propõe a criação de blocos de regionalização nos estados para promover os processos licitatórios. Na Paraíba o Projeto de Lei Complementar nº 168 que aprovou a criação de quatro microrregiões de saneamento no estado (Alto Piranhas,

Borborema, Espinharas e Litoral) foi fruto de articulações políticas, na qual, a maioria dos deputados da ALPB votou em um projeto de extrema importância para os paraibanos sem o devido conhecimento e análise minuciosa do documento técnico, o qual foi entregue um dia antes da votação em plenário. Esse mesmo documento técnico não foi discutido com os atores envolvidos no processo, muito menos, com a sociedade, escancarando a aplicação de ações antidemocráticas, centralizadoras e tecnocratas.

Estudos apontam que os blocos criados na Paraíba não apresentam viabilidade técnica-financeira, exceto a Microrregião do Litoral. Caso essa microrregião seja licitada, 75% dos municípios paraibanos pertencentes as outras três microrregiões ficarão à mercê de investimentos esporádicos e decentralizados, pois o principal mecanismo de investimento em saneamento na Paraíba, estado que apresenta 30% dos municípios com menos de 5 mil habitantes, são os subsídios cruzados, e estes serão extintos.

Portanto, é necessário entender que em serviços essenciais que garantem a dignidade humana como saúde, educação e o acesso a um meio ambiente seguro e saudável, a presença de um Estado Democrático de Direito é primordial para proporcionar que toda a população seja atendida. Só um Estado inclusivo e participativo, que promova ações colaborativas entre poder público, organizações civis e usuários é capaz de criar políticas públicas que escutem os anseios do povo, uma vez que, a participação política proporcionada pela democracia é capaz de criar uma cidadania ambiental.

Nesta perspectiva, sugere-se para trabalhos futuros a análise da sustentabilidade econômica e ambiental de outras configurações de regionalização para o estado da Paraíba, como a partir das seis gerências regionais da CAGEPA (Alto Piranhas, Rio do Peixe, Espinharas, Borborema, Brejo e Litoral), assim como, analisar a viabilidade técnica e jurídica para agrupar todos os municípios da Paraíba em um só bloco, já que se trata de um estado no qual os dois maiores municípios sustentam o setor.

Por fim, ao observar que a realidade imposta na Paraíba se configura em grandes retrocessos sociais e ambientais é importante frisar que qualquer que seja a alternativa de construção de blocos de municípios, eles devem ser pensados também a partir da lógica ambiental, pois se entende e observa-se em diversas áreas, que uma política em consonância com a dinâmica do meio ambiente pode trazer mais dividendos do que utilizar o conceito de sustentabilidade de maneira dubitável e incongruente apenas para sustentar um viés econômico superestimado, negligenciando outros aspectos.

Referências bibliográficas

- Barreto, J. B., Feitosa, P.H.C., Dos Anjos, K.L., Velez, W.M. (2021). Análise da regionalização do saneamento: cenários hídricos e (in)sustentabilidade econômico-financeira das microrregiões de água e esgoto da Paraíba. *Research, Society And Development*, [S.L.], **10**(10), 1-36. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i10.18513>.
- Brasil (1998) *Constituição da República Federativa do Brasil de 1988*. Brasília, DF: Presidência da República. Acesso em: 01 de dezembro de 2022. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicao.htm.
- Brasil (2007) *Lei 11445, de 05 de janeiro de 2007. Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico*. Acesso em 10 de dezembro de 2021. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/l11445.htm.
- Brasil (2020) *Lei 14026, de 15 de julho de 2020. Atualiza o Marco Legal de Saneamento Básico*. Acesso em 10 de dezembro de 2021. Disponível em: <https://presrepublica.jusbrasil.com.br/legislacao/875819060/lei-14026-20>.
- CNM, Confederação Nacional de Municípios (2018) *Municípios paraibanos recebem apoio para elaboração de Planos Municipais de Saneamento Básico*. Acesso em 10 de janeiro de 2022. Disponível em: <https://www.cnm.org.br/comunicacao/noticias/municipios-paribanos-recebem-capacitacao-e-apoio-tecnico-para-elaboracao-de-planos-municipais-de-saneamento-basico>.
- CAGEPA, Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (2020) *Relatório da administração e de sustentabilidade 2020*. 26 de março de 2021, Cagepa, João Pessoa, 82 pp.
- Ferreira, J.G., Gomes, M.F.B., Dantas, M.W.A. (2021) Desafios e controvérsias do novo marco legal do saneamento básico no Brasil. *Brazilian Journal Of Development*, [S.L.], **7**(7), 65449-65468. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv7n7-019>.
- FUNASA, Fundação Nacional de Saúde (2007) *Manual de saneamento*. Ministério da Saúde, Brasília, 408pp.
- FUNDACE, Fundação para Pesquisa e Desenvolvimento da Administração, Contabilidade e Economia (2021) *Estudo Técnico. Regionalização do Saneamento Básico: Paraíba. Microrregiões de Água e Esgoto da Paraíba*. Maio de 2021, Fundace, Ribeirão Preto, 214 pp.
- G1 PARAÍBA, O Portal de Notícias da Globo (2021) *Situação de pobreza cresce 4% na Paraíba em dois anos, diz pesquisa do Ibre da FGV*. Acesso em 12 de janeiro de 2022. Disponível em: <https://g1.globo.com/pb/paraiba/noticia/2021/09/08/situacao-de-pobreza-cresce-4percent-na-paraiba-em-dois-anos-diz-pesquisa-do-ibre-da-fgv.ghtml>.
- Hohmann, A.C. (2021) *Considerações: Veto ao artigo 16 do PL Saneamento - Coluna Saneamento: Novo Marco Legal*. Editora Fórum. Acesso em 12 de janeiro de 2022, disponível em: <https://www.editoraforum.com.br/noticias/consideracoes-veto-art-16-pl-saneamento-coluna-saneamento-novo-marco-legal/>.
- IBGE, Instituto Brasileiro De Geografia e Estatística (2021) *Cidades@*. Acesso em 11 de janeiro de 2022. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/>.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2020) *Pesquisa nacional de saneamento básico 2017: abastecimento de água e esgotamento sanitário*, IBGE, Rio de Janeiro, 124 pp.
- Leite, M.D.S., Araújo, P.P.P., Oliveira, M.M., Almeida, K.E.L., Belchior, S.M.S., Meneses, H.R.F., Silva, G.I.C.M., Pereira, E.H.B., Bento, A.B., Gomes, J.C., Bandeira, P.S.R.S., Sousa, G.G.B., Silva, A.C.A.F., Souza, G.X.L., Nobre, K.M.R., Samtos Sobrinho, G.F., Abrantes, L.B., Mendes, J.R.L., Nóbrega, W.D.M., Medeiros, J.M.L.A.M. (2021) O Novo Marco do Saneamento (Lei Federal nº. 14.026 de 2020) e os possíveis impactos nos pequenos municípios brasileiros. *Research, Society and Development*, [S.L.], **10**(9), 1- 10. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i9.18258>.
- Lima, M.M.G. (2021) *O PMSB e os desafios da universalização do saneamento em áreas rurais*, Tese de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 123 pp.

- Mendes, A.P. (2017) *O embate regulatório no saneamento brasileiro*. Tese de mestrado, Programa de Pós Graduação em Políticas Públicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 149 pp.
- Naves, J.O.S., Castro, L.L.C., Carvalho, C.M.S., Mervhán-Hamann, E. (2010) Automedicação: uma abordagem qualitativa de suas motivações. *Ciência & Saúde Coletiva*, [S.L.], 15(1), 1751-1762. <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-812320100007000087>.
- ONU, Organização das Nações Unidas (2020) Mais de 4,2 bilhões de pessoas vivem sem acesso a saneamento básico. Acesso em 21 de janeiro de 2022. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2020/11/1733352>.
- ONU, Organização das Nações Unidas (2010) A/RES/64/292. Resolution adopted by the General Assembly, 28 July 2010, 3 pp.
- Paraíba (2021) Projeto de Lei Complementar, de 22 de junho de 2021. *Institui as Microrregiões de Águas e Esgoto do Alto Piranhas, do Espinharas, da Borborema e do Litoral e suas respectivas estruturas de governança*. Acesso em 15 de janeiro de 2022. Disponível em: <https://auniao.pb.gov.br/servicos/arquivo-digital/doe/2021/junho/diario-oficial-23-06-2021.pdf>.
- Peixoto, F.S., Neto Félix, J.M., Gomes, I.N., DIAS, G.H. (2018) Índice de saneamento ambiental da área urbana do Município de Mossoró – RN. *Revista Brasileira de Geografia Física*, [S.L.], 11(6), 2130-2139. <http://dx.doi.org/10.26848/rbgf.v11.6.p2130-2139>.
- Pereira, R.S., Mostagi, N.C., Aguiar, E.C., Rezende, C.H.S. (2017) O discurso da sustentabilidade no capitalismo: uma falácia?, *XIX Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente*, São Paulo, Brasil.
- Salles, M.J. (2008) *Política Nacional de Saneamento: percorrendo caminhos em busca da universalização*. Tese (Doutorado de Ciências na Área de Saúde Pública), Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 176 pp.
- Santos, F.F.S., Filho Daltro, J., Machado, C.T., Vasconcelos, J. F., Feitosa, F.R.S. (2018) O desenvolvimento do saneamento básico no Brasil e as consequências para a saúde pública. *Revista Brasileira de Meio Ambiente*, 4(1), 241-251.
- SNIS, Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2020). *Painel de informações sobre saneamento*. Acesso em 10 de janeiro de 2022. Disponível em: <http://www.snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/painel-setor-saneamento>.
- Sousa, A.C.A., Costa, N.R. (2016) Política de saneamento básico no Brasil: discussão de uma trajetória. *História, Ciências, Saúde, Manguinhos*, 23(3), 615-634. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-59702016000300002>.
- SOUSA, A.C.A. (2020) O que esperar do novo marco do saneamento?. *Cadernos de Saúde Pública*, [S.L.], 36(12), 1-4. <http://dx.doi.org/10.1590/0102-311x00224020>.
- TV ASSEMBLEIA PB (2021). 26ª Sessão Ordinária. Acesso em 15 de janeiro de 2022. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=aOlqA9sxZCY&t=749s>.
- Vieira, P.A. (2021) O processo de universalização do acesso à água e ao saneamento básico no Brasil (ODS nº 06): uma análise à luz da Lei nº 14.026/2020. Pompeu, G.M., Pompeu, R.M., Holanda, M.M. (Eds.), *Água, clima e restauração dos ecossistemas: reconhecimento dos direitos da natureza e das garantias do futuro intergeracional*. Fundação Fênix, Porto Alegre, Cap. 22, 309-331.
- WHO, WORLD HEALTH ORGANIZATION (2017). *Inheriting a sustainable world? Atlas on children's health and the environment*, Geneva, 164 pp.
- Yamamoto, É. A. F. S., Pereira, J. R., Alcântara, V. D. C. (2020) Remunicipalização e coprodução do bem público: perspectivas de gestão dos serviços de água e saneamento. *Cadernos Gestão Pública e Cidadania*, São Paulo, 25(81), 1-20. <http://dx.doi.org/10.12660/cgpc.v25n81.80080>.

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

ANAEROBIC CO-DIGESTION OF MICROALGAE AND RESIDUAL GLYCEROL RECOVERED FROM BIODIESEL: EVALUATION OF PRETREATMENT AND COD/N RATIO

* Francisca Lívia de Oliveira Machado ¹
Alexandre Colzi Lopes ²
Geisa Vieira Vasconcelos Magalhães ³
Debora Nery de Souza ¹
Ronaldo Stefanutti ¹

Recibido el 1 de septiembre de 2022. Aceptado el 18 de octubre de 2022

Abstract

Anaerobic digestion can be a viable alternative for the destination of effluents from stabilization ponds rich in naturally produced microalgae, without the need for concentration processes, however, there are challenges related to the rigid cell wall of microalgae and the low carbon content in its composition, to be overcome. To improve these parameters, this study comparatively evaluated hydrolytic pretreatments in microalgae from effluents from stabilization ponds, aiming to hydrolyze the cell wall of these microorganisms, for co-digestion with residual glycerol from biodiesel. In this case, glycerol is a by-product with limited applicability, acting in this scenario as a carbon supplier, improving the C/N ratio, microalgae biodegradation and biomethane production. Effluents with microalgae submitted to thermal and ultrasonic hydrolysis (for 30 and 90 minutes) were tested to assess their potential in the production of methane-rich biogas, monitored by gauge measurements and gas chromatography, respectively, in co-digestion with residual glycerol from biodiesel. The heat treatment for 30 minutes showed more satisfactory results and was replicated in a benchtop anaerobic reactor (R2), in parallel with a reactor operating untreated microalgae (R1), in a continuous feed system. The effects of pretreatment and COD/N ratio were evaluated on organic matter removal and biomethane production. R2 showed the most satisfactory effect on COD removal, resulting in up to 90% COD removed, with a theoretical biogas production of 0.52 L g^{-1} COD removed. As for the methane content contained in biogas, R1 reached percentages of up to 84% against 73% in R2.

Keywords: biodiesel, biomethane, stabilization pond, microalgae.

¹ Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará. Campus do Pici, Brazil.

² Trovant Technology SL., Boecillo, Valladolid, España.

³ Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC), Fortaleza, Ceará, Brazil.

*Corresponding author: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará. Campus do Pici, Bloco 713, CEP: 60440-970, Fortaleza, Ceará, Brazil, Email: liviadeha@gmail.com

Introduction

Almost all human activities require water to be accomplished, generating astonishing amounts of wastewater daily. In developing countries, about 90% of wastewater is improperly disposed (Hasan *et al.*, 2019). This problem has been studied for decades due to the imperative urgency for adequate, affordable solutions to deal with wastewater so that it is correctly disposed of in water bodies, in accordance with the legal restrictions established in every country.

The decreasing availability of freshwater reserves on earth added to the increasing needs for water (human consumption, agriculture, industrial uses etc.) make it necessary to adopt strategies to rationalize the use of water resources and reduce the negative impacts of industrial effluents (Júnior *et al.*, 2019; Chai *et al.*, 2021).

Stabilization ponds are one type of treatment for effluents widely used in tropical regions. The technology takes advantage of the warm weather and of the symbiotic relationship between algae and bacteria, where the organic matter available in the effluent is degraded by the aerobic bacteria producing ammoniacal nitrogen, phosphate, and carbon dioxide, which in turn are consumed by the algae.

Using sunlight as a source of energy, these organisms synthesize the cellular material (Cerón-Vivas *et al.*, 2018; Sarkar *et al.*, 2018) and the enrichment of nutrients caused by the symbiotic process facilitates the growth of different species of microalgae, producing a residue that is suitable for further use and/or final disposal (Hsueh *et al.*, 2007).

Microalgae or unicellular algae are microorganisms with a relatively simple structure but important biotechnological applications (Jalilian *et al.*, 2020). When participating in anaerobic digestion, they yield macro and micronutrients, in addition to providing a buffer effect (Sialve *et al.*, 2009), increasing the organic load.

As to biodegradation, the monodigestion of this substrate has a limiting feature due to disproportionality of the carbon/nitrogen (C/N) ratio. A good strategy to overcome this constraint is the co-digestion, the simultaneous digestion of two or more substrates, which rebalances the C/N ratio that is essential for the microbial consortium (Solé-Bundó *et al.*, 2019). The co-digestion also helps maintaining a favorable environment when it comes to the inhibitory effect of the ammonia that is generated in the process (Hidaka *et al.*, 2017; Lu *et al.*, 2019).

Some studies discuss the application of anaerobic digestion to obtain biogas, a renewable fuel produced by the breakdown of organic matter, pointing out that it has major advantages, because it occurs under standard ambient temperature and pressure, reaching theoretical yields of methane above 90% (Im *et al.*, 2019; Chong *et al.*, 2020).

When it comes to renewable resources, there has been a clear movement in Brazil to turn its energy matrix more and more sustainable and less dependent on fossil fuels. This has been endorsed by governmental policies like Law No. 13.263 (Brasil, 2016), which enforced the addition of 10% of biodiesel to all the diesel commercialized in the country.

These legal requirements have undoubtedly contributed to reduce petroleum consumption and the Brazilian share on greenhouse gas emissions (Pinto *et al.*, 2012; Vieira *et al.*, 2021), but at the same time, have boosted the generation of glycerol, a by-product that represents about 10% in mass of the produced biodiesel.

Glycerol requires environmentally adequate disposal and still has a limited range of applications (Leoneti *et al.*, 2012; Colombo *et al.*, 2017; Im *et al.*, 2019; Pitt *et al.*, 2019), but some alternative treatments have been developed to allow its use/reuse, like hydrogenation to produce propylene glycol or conversion to propanediols, and the conversion into hydrogenated additives for the biofuel itself (Lacerda *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2017).

This research assessed the potential of hydrolytic treatments applied to effluents from wastewater stabilization ponds, as a way to improve the hydrolysis of the cell walls of microalgae – which naturally proliferate in stabilization ponds –, and then go through anaerobic biodegradation, aiming at evaluating the bench-scale rates of soluble COD removal and methane production. In addition, residual glycerol from biodiesel was also utilized as a co-substrate and carbon supplier to the system, in order to optimize the digestion of low-carbon substrates.

The study presents a viable alternative to treat effluents from wastewater stabilization ponds rich in microalgae, eliminating the need to concentrate and determine the species therein, optimizing the process and saving valuable resources, especially with respect to glycerol from biodiesel, a residue that is abundantly formed in its production process and would surely benefit from this valuable application.

Methodology

Microalgae

Microalgae were used from effluents from a stabilization (maturation) pond system. The samples were collected, refrigerated at approximately 4°C and submitted to physicochemical characterization, without any processing for the purpose of concentration or determination of the species present. Pretreatments of the material were also carried out in the first stage (thermal and ultrasonic, for 30 and 90 min) and in the second stage of the experiment (heat pretreatment for 30 minutes), in addition to the use in the natural form.

Glycerol

The residual glycerol used in the study came from a Brazilian biodiesel plant. Physical-chemical characterization and dilution were performed to obtain a solution with a final COD concentration around 80 g/L.

Inoculum

The inoculum used was sludge from an Internal Circulation Reactor (IC) from a sewage treatment plant at a local brewery. The inoculum sludge presented a granular appearance and was properly characterized and subjected to a specific methanogenic activity (SAM) test, using glucose as substrate and a food/microorganism ratio of 0.5.

Hydrolytic Test

The treatments were carried out with the aim of promoting the hydrolysis of the microalgae cell wall and thus making the material more accessible to the microorganisms participating in the digestion (Sialve *et al.*, 2009). The raw effluent – obtained from a maturation pond containing microalgae – was separately subjected to two types of pretreatments: ultrasonic (30 and 90 minutes) and thermal (30 and 90 minutes).

The experiment assessed both type of pretreatment and time of exposure and was based on a 2x2 factorial design. Thus, all possible combinations required only 4 trials (2^2), but each was performed twice (8 trials in total), following the recommendations of Angelidaki *et al.* (2009).

For the ultrasonic pretreatment, two samples of microalgae were kept under ultrasonic waves for 30 and 90 minutes in an ultrasonic bath using an ultrasonic cleaner (Unique Ultracleaner 1600A 40 kHz). For the thermal pretreatment, two different samples were submitted to treatment in a vertical autoclave (Marconi) for 30 and 90 minutes, at maximum pressure of 1.5 kgf/cm² and 120 °C.

After pretreatment, the samples were incubated in 110 mL glass vials, previously calibrated and sealed with rubber septa and aluminum fasteners, comprising 50 mL of solution and 60 mL of headspace. To the pretreated microalgae, the inoculum sludge (5 g VS/L) and 1.5 mL of glycerol solution (80 g COD/L, to improve C/N ratio) were added, obtaining a 2500 mg COD/L solution. Three controls were tested: the first containing only inoculum, the second containing only glycerol, and the third containing only effluent rich in microalgae without pretreatment.

Incubation took place in an orbital shaker (Marconi MA-420) and was maintained long enough to exhaust all available substrate for methane production, under controlled temperature (35°C) and agitation (150 rpm). The amount of biogas produced was determined using a manometer, keeping the temperature and volume of the gas phase (headspace) of the reaction flask constant, the volume of biogas produced corresponding to the increase in pressure inside the flask.

The biogas produced was then subjected to a chromatographic analysis, using a gas chromatograph (Shimadzu GC 17A) with thermal conductivity detector (TCD).

Table 1 shows details of the multivariate factorial design used in the hydrolytic tests, carried out to evaluate the effects of the different combinations between the options chosen for type of pretreatment (A) and exposure time (B).

It is important to highlight again that all possible combinations for a 2x2 factorial design are summarized in 4 trials (2^2 trials 1 to 4), however, in this study, each trial was performed twice (trials 5 to 8), following the recommendations de Angelidaki *et al.* (2009).

Table 1. Factorial planning design to optimize the study.

Parameter	Level [-1]	Level [+1]
Type of pretreatment (A)	Thermal hydrolysis (autoclave)	Ultrasonic hydrolysis (ultrasound)
Time of exposure (B)	30 min.	90 min.

Source: Authors

Reactors: Configuration and Operation

Two modified benchtop reactors of the UASB type (Reactors R1 and R2) were used. Both made of PVC, with recirculation (upward speed of 0.50 m/h), and phase separator, with an internal diameter of 75 mm at the bottom and 100 mm at the top (net volume of approximately 3.40 L).

Reactor 1 (R1) was loaded with effluent containing untreated microalgae and reactor 2 (R2) with effluent containing pretreated microalgae, that is, submitted to the best pretreatment determined in the previous phase, in co-digestion with residual glycerol from the biodiesel production, fed continuously from PVC reservoirs (7 L each), kept open and under agitation and refrigerated at approximately 5°C. The average flow was 2.0 L/d and the hydraulic retention time (HRT) at room temperature of 28°C was 40h.

After the activation phase of the microbial consortium, the experimental phase of 123 days was conducted in three stages, with different COD/N ratios of the digesters (20, 40 and 70), as shown in Table 2. Microalgae (protein-rich microorganisms) represented the fraction containing high nitrogen content (Brown *et al.*, 1997; Grossmann *et al.*, 2018) and glycerol corresponded to the main carbon source. The mineral composition of the microalgae was used to meet the nutritional needs of the system, so macro and micronutrients were not added (Sialve *et al.*, 2009).

The COD/N ratios of 20, 40 and 70 were determined based on the arithmetic mean of the COD values obtained from residual glycerol from biodiesel (main carbon source) and NTK (total Kjeldahl nitrogen) from microalgae effluent (main nitrogen source).

Table 2. Phases of the study.

Phase	Substrates	COD/N Ratio
1	Microalgae + Glycerol	20
2	Microalgae + Glycerol	40
3	Microalgae + Glycerol	70

Source: Authors

Monitoring

To ensure the stability of the system during the experiment, the reactors were monitored, with weekly analyzes of temperature, pH, chemical oxygen demand (COD), alkalinity, volatile fatty acids (VFA), total Kjeldahl nitrogen (NTK), ammonia (NH_4^+), volatile suspended solids (SSV) and total suspended solids (SST). Influent and effluent COD analyzes were performed three times a week during phases 1, 2 and 3, to evaluate the influence of the pretreatment applied to the effluent with microalgae on the removal efficiency of this parameter, in each phase of the experiment in reactors of bench.

The biogas produced in the reactors was characterized and quantified by gas chromatography (Shimadzu GC 17A chromatograph) with a thermal conductivity detector (TCD). The equipment had spittle injection mode, injection volume of 1 mL, at 40°C, helium as carrier gas, a column flow of 0.7 mL/min, oven temperature of 50°C, detector temperature of 200°C and analyzes lasting 5 minutes.

Theoretical Methane Production

The determination of the volume of biogas and consequent theoretical production of methane was performed according to Chernicharo (2007), which is based on Equation 1, where theoretically 64g of COD produces 16g of CH_4 and in STP, 0.35 L $\text{CH}_4/\text{g COD}$. Equation 2 shows the ratio of theoretical methane production per gram of COD removed. Equation 3 shows how the operating temperature correction factor was verified. The theoretical production of methane in the reactors was verified according to the values of COD removed.



$$V(\text{CH}_4) = \text{COD}/K_t \quad \text{Equation (2)}$$

Where:

$V(\text{CH}_4)$ - volume of CH_4 produced (L)

COD - COD removed or converted to CH_4 (gDQO)

K_t - operating temperature correction factor (g/COD/L)

$$K_t = (P \times K) / R (273 + t)$$

Equation (3)

Where:

P = atmospheric pressure (1atm)

K = COD corresponding to 1 mol of CH_4 (64g COD / mol CH_4)

R = gas constant (0.08206 atm.L / mol. $^{\circ}$ K)

t = reactor operating temperature ($^{\circ}$ C)

Statistical Analysis

Statistical tests for exploratory data analysis and assessment of results were applied in all phases of the study, using the default routines available in the software Statgraphics[®] Centurion XV (StatPoint., Inc).

The effect of pretreatment in each phase was evaluated by the nonparametric Mann-Whitney U test with a confidence interval of 95% ($p < 0.05$), for the comparison of medians. This test was chosen because the samples were small from a statistical point of view. Each phase was evaluated separately in order to analyze the significance of pretreatment in phase 1 (COD/N=20), phase 2 (COD/N=40) and phase 3 (COD/N=70).

The effect of increasing the COD/N ratio in both reactors (R1 and R2) was evaluated using the Kruskal-Wallis test to compare medians, with the acceptance of the null hypothesis (median phase 1 = median phase 2 = median phase 3) in case the p value is less than 0.05, with a confidence interval of 95%.

Results and discussion

Characterization of inoculum and substrates

The parameters used to characterize the effluent with microalgae and the sludge used in this study are shown in Table 3.

As to the effluent with microalgae, after the treatments, the following results for the parameters total and soluble COD were obtained: (i) for diluted microalgae autoclaved for 30 minutes: total COD=199.20 mg/L, soluble COD=109.70 mg/L; (ii) for diluted microalgae autoclaved for 90 minutes: total COD=238.14 mg/L, soluble COD=175.04 mg/L; (iii) for diluted microalgae treated with ultrasonic waves for 30 minutes, total COD=172.63 mg/L, soluble COD=132.07 mg/L; and (iv) for diluted microalgae treated with ultrasonic waves for 90 minutes, total COD=281.27 mg/L, soluble COD=144.46 mg/L.

Table 3. Parameters used to characterize the effluent with microalgae, glycerol, and sludge.

Parameter	Effluent with microalgae	Glycerol	Sludge
Ammonium	14.56 mg/L	0.896 mg/L	12.16 mg/L
TKN	20.48 mg/L	--	2430 mg/L
Total COD	264.22 mg/L	805082 mg/L	26351 mg/L
Soluble COD	10.32 mg/L	--	10 907 mg/L
VSS	50 mg/L	--	52 030 mg/L
TSS	--	--	71 385 mg/L
Alkalinity	--	301 mg/L	--
pH	--	--	6.82
SMA	--	--	0.26g COD/g.VSS

Legend: SMA - specific methanogenic activity. Source: Authors

Hydrolytic Test

The possible combinations for these parameters (i.e., A & B) are shown in Table 4 as the different trials carried out. As an example, the pair in trial 1(A=-1 & B=+1] corresponded to thermal hydrolysis (A=-1) for 90 minutes (B=+1). Similarly, the combination [+1] and [+1] in trial 4 corresponded to ultrasonic hydrolysis (A=+1) for 90 minutes (B=+1).

Table 4. Combination of levels and results of the trials

Trials	Combination of		Results (mL of total CH ₄)
	A	B	
1	[-1]	[-1]	20.6
2	[-1]	[+1]	22.8
3	[+1]	[-1]	21.1
4	[+1]	[+1]	18.6
5	[-1]	[-1]	19.9
6	[-1]	[+1]	24.7
7	[+1]	[-1]	20.6
8	[+1]	[+1]	17.2

Source: Authors

The experimental results show that the levels A[-1]/B[+1](heat treatment for 90 min) yielded a higher amount of methane in the produced biogas. However, the Pareto diagram and the graph of main interactions (see Figure 1) show that only the variable “pretreatment” was statistically significant (95% confidence interval) whereas “time of exposure” did not present a similar

behavior. The maximum methane volumes obtained for the control samples were: 5.6 mL of CH₄ for the inoculum-only control, 18.2 mL for the glycerol-only control, and 19.9 mL for the microalgae effluent control.

The main effect of the pretreatment together with the secondary effect of the variables influenced the increase in methane production, as shown in the Pareto diagram (Figure 1, left). This was confirmed by the graph of the main interactions (Figure 1, right), where the type of pretreatment (“treatment” in Figure 1) appeared as a very inclined slope, as opposed to the line indicating the effects of factor “time of exposure”, which tended to be more horizontal, demonstrating very little influence on methane production.

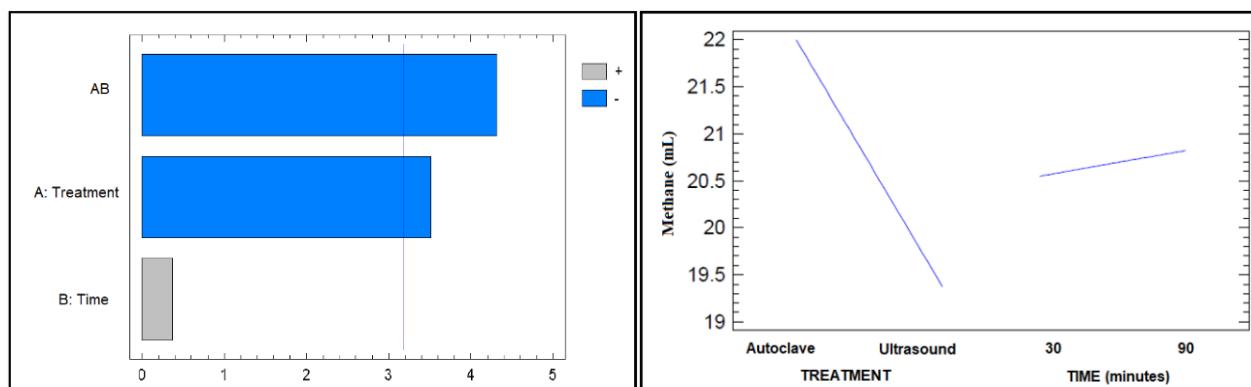


Figure 1. Pareto diagram regarding methane production (left) and main effects of assessed variables (right).

According to the statistical results, the best pretreatment was thermal hydrolysis for 30 minutes, which was then chosen to be tested in the bench reactor (second stage of the experiment), in order to compare the anaerobic co-digestion of treated and untreated microalgae with glycerol.

According to Passos and Ferrer (2015), who evaluated the impact of pre-heat treatment time on *Oocystis* microalgae, under pressure and for 15 and 30 minutes, the increase in pretreatment time did not favorably influence the efficiency of methane production.

Studies carried out with several species of microalgae to constitute the biomass to be degraded, submitted to heat pretreatments in identical periods, showed that the microalgae species influences the efficiency of the heat pretreatment and consequently the production of methane during anaerobic biodegradation (Alzate *et al.*, 2012; Alzate *et al.*, 2014). The present study worked with microalgae species naturally produced in the effluent of stabilization ponds and did

not perform microalgae concentration procedures or identification tests of these species, however, the results can be considered satisfactory, since it was possible to achieve production results of biogas rich in methane, with optimization in the use of high-cost procedures and analyses.

Operational parameters for bench reactors

During the experiment, as the COD/N ratio was increased, the pH tended to drop, due to the increase in the organic load, which boosted the production of volatile fatty acids (VFAs) (Chernicharo, 1997). In phases 1 and 2, alkalinity and pH remained at levels favorable to digestion, even without the addition of sodium bicarbonate as a buffer. Alkalinity values ranged between 149 and 233 mg CaCO₃/L, and VFAs between 41 to 134 mg/L, with the VFA/Alkalinity ratio remaining below 0.3 (Bayr *et al.*, 2014; Kim and Kang, 2015). In phase 3, the buffer had to be added to maintain the alkalinity and ideal conditions for anaerobic digestion, as a result of an increase in the organic load concentration, which caused a sudden drop in pH.

Influence of pretreatment and COD/N ratio on COD removal efficiency

Figures 2, 3 and 4 show the influence of pretreatment on the removal of soluble COD in phases 1, 2 and 3, in both reactors (R1 and R2). In phase 2, a value of $p = 4.4 \times 10^{-4}$ was obtained, a condition for rejecting the null hypothesis, considering that, in this phase, the medians of R1 and R2 are statistically different. Therefore, the pretreatment of the effluent with microalgae positively influenced the removal of soluble COD (Figure 3), when it was observed that the removal values were higher in R2. It is worth mentioning that the difference between the 1st and 3rd quartiles of R2 is smaller than that of R1, which demonstrates that there was greater stability of R2 in this phase. In phases 1 and 3, p values were greater than 0.05, therefore, there was no significant difference between the reactors in the removal of soluble COD in these phases.

Soluble COD removal efficiencies of 50-84% were obtained, with volumetric organic loads varying between 0.21 and 0.75 kg COD m⁻³d⁻¹. Ras *et al.* (2011) worked with anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris*, with 28 days of hydraulic retention time (HRT), obtaining COD removals of 51%. Lee and Kim (2018) demonstrated that the conversion efficiency of biomass residues of the *Braunii* strain of microalgae with glycerol was 80% above theoretical methane production. Meneses-Reyes *et al.* (2017) worked with the co-digestion of microalgae after oil, glycerol, and poultry litter extraction in different proportions, obtaining a COD removal of 91.02%. The present study obtained COD removal results above the average encountered in the examined literature.

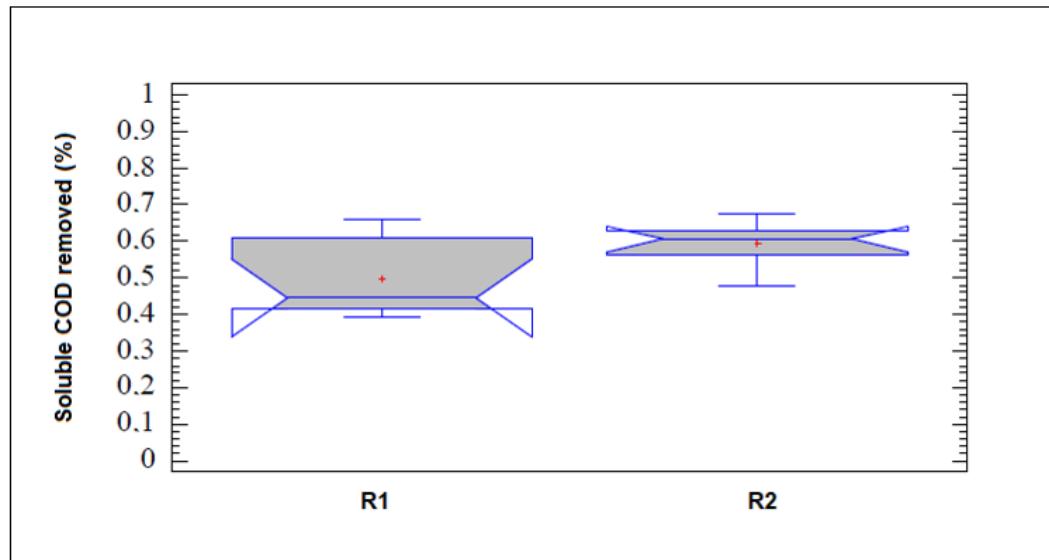


Figure 2. Influence of pretreatment in COD removal in Reactor 1 (R1) and Reactor 2 (R2) in phase 1.

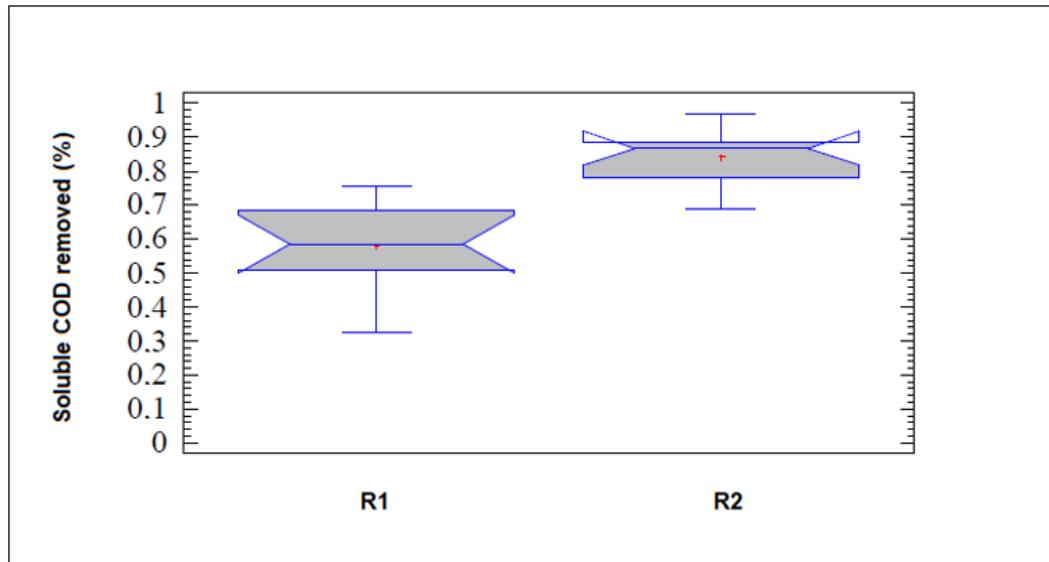


Figure 3. Influence of pretreatment in soluble COD removal in Reactor 1 (R1) and Reactor 2 (R2) in phase 2.

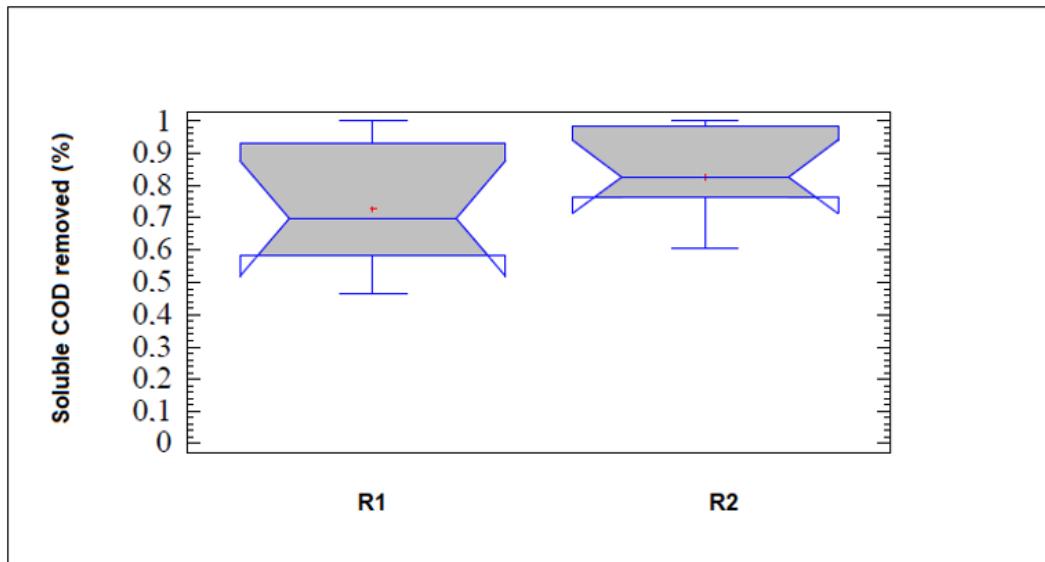


Figure 4. Influence of pretreatment in soluble COD removal in Reactor 1 (R1) and Reactor 2 (R2) in phase 3.

Influence of the COD/N ratio on the removal of organic matter

According to the statistical test used, in both reactors, the increase in the COD/N ratio had a significant influence on the removal of organic matter ($p<0.05$).

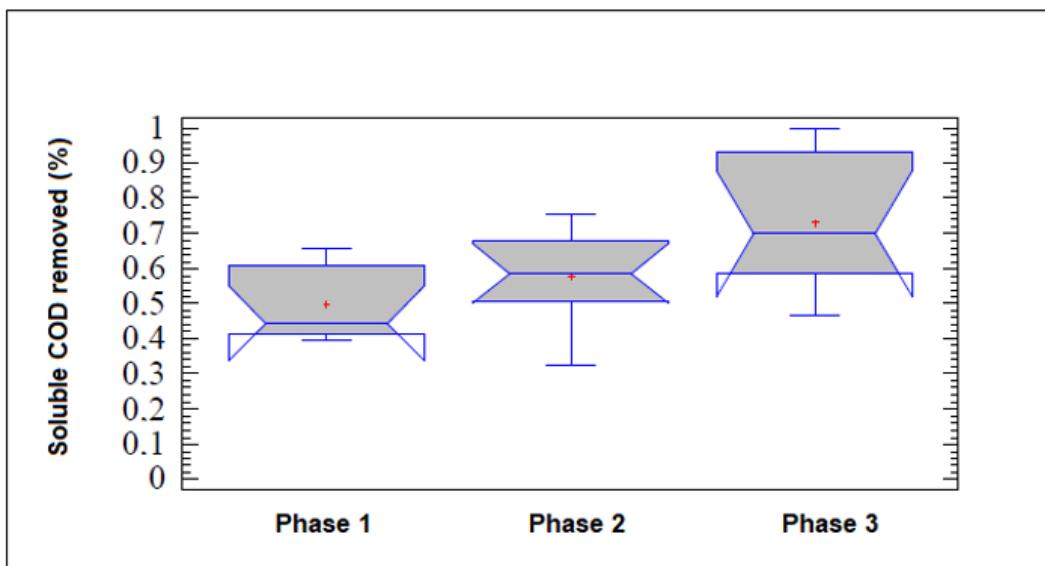


Figure 5. Influence of COD/N ratio on soluble COD removal (%) in Reactor R1.

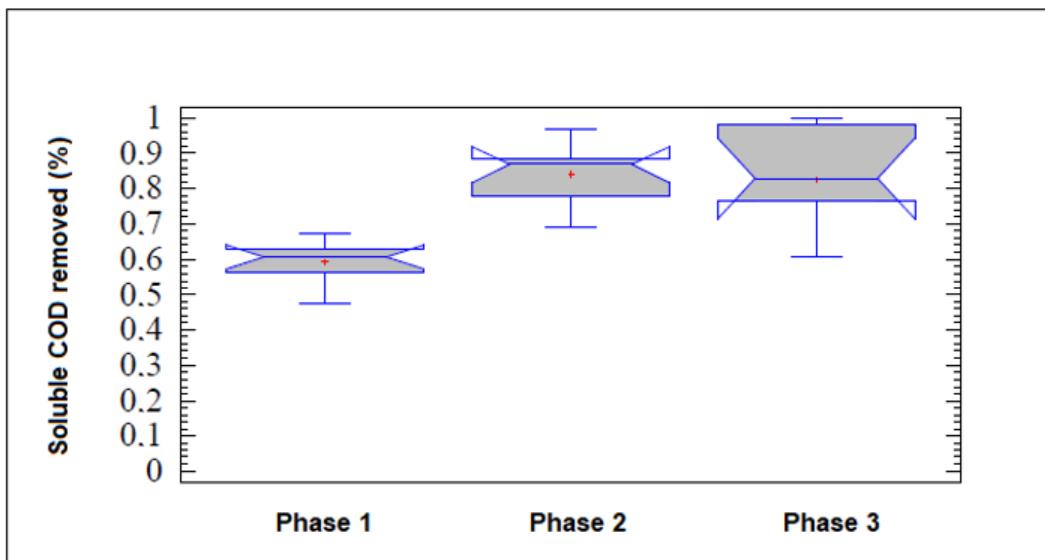


Figure 6. Influence of COD/N ratio on soluble COD removal (%) in Reactor R2

In R1 ($p=0.034$), the null hypothesis was rejected, as there was a significant difference between the medians of phases 1 and 3, with phase 3 ($\text{COD}/\text{N} = 70$) being the one that presented the best results in terms of COD removal soluble. In R2 ($p=9.36 \times 10^{-4}$), the null hypothesis was also rejected, as there was a significant difference between phases 1 and 2 and between phases 1 and 3.

In both reactors, the statistical analysis showed that the increase in the COD/N ratio influenced the removal of organic matter. When evaluating the conditions found in R1, the removal of soluble COD had the best results in phase 3 ($\text{COD}/\text{N}=70$). In R2, although no significant difference was observed between phases 2 and 3, phase 2 can be considered as the one with the best performance, taking into account the greater stability observed in the pretreatment evaluation in this phase ($\text{COD}/\text{N} = 40$).

Few studies in the literature relate the direct influence of the COD/N ratio on the removal of organic matter in anaerobic biodegradation systems, with the C/N ratio being more common. A study by Xie *et al.* (2012) correlated the COD/N parameter with denitrification and methanization rates during anaerobic digestion, reporting that, for $\text{COD}/\text{N}>53$, the ammonia generation pathway simultaneously favors methane production and denitrification.

According to Sumardiono *et al.* (2013), the ideal COD/N ratio for the occurrence of anaerobic digestion is between 50 and 142, not in line with the study in question, in which in phase 2

(COD/N=40) it presented better performance, in the co-digestion of effluent with heat-treated microalgae and residual glycerol from biodiesel.

Concentration of methane in biogas in Reactors R1 and R2 in all phases

Considering the theoretical methane production, the volume of biogas accumulated in the reactors was 0.45 L g^{-1} of COD removed in R1, and 0.52 L g^{-1} of COD in R2. In percentage terms, the biogas in R1 had 84% of methane and R2, 73%, results close to those found in other studies (Park and Li, 2012; Mahdy *et al.*, 2015). R1 produced slightly higher percentages of methane when compared to R2, throughout the experimental phase (Figure 7).

Solé-Bundó *et al.* (2019), who worked with pretreatment of microalgae from wastewater treatment systems, using heat treatment at 75°C for 10 hours, for co-digestion with primary sludge, emphasized that microalgae that received pretreatment showed low methane yield in anaerobic digestion ($0.16 \text{ L CH}_4/\text{g SV}$), when digested in anaerobic conditions, and this was probably attributed to the presence of species with resistant cell walls detected by microscopic analysis, which were probably not broken during treatment. According to Wang *et al.* (2017), heat treatment can also induce the so-called Maillard reaction, which triggers the formation of several compounds that can be toxic to methanogenic archaea.

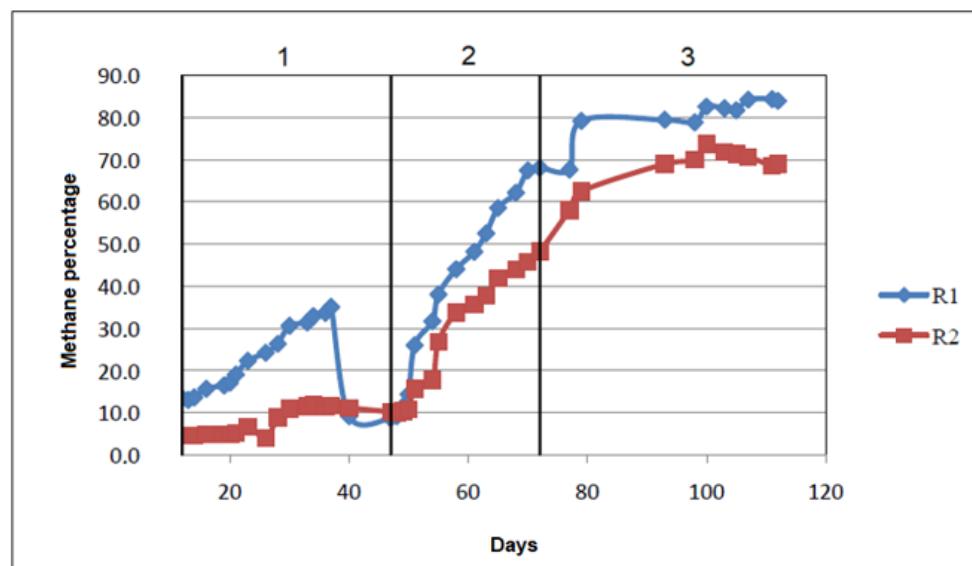


Figure 7. Percentage of methane in biogas as a function of days in Reactors R1 and R2, considering the phases 1, 2, and 3 of the experiment

The percentage values of methane found in this work were higher than those found by Solé-Bundó *et al.* (2019), who obtained an average percentage of 65.5% of methane in the biogas, anaerobically digesting *Chorella sp.* of domestic sewage, González-Fernandez *et al.* (2016) who obtained an average percentage of 67.2 to 69.8% working with *Chlorella sp.*, *Scenedesmus obliquus*, *Chlamydomonas reinhardtii* from domestic sewage, Wieczorek *et al.* (2015) who obtained an average percentage of 69.2 to 71.9% working with *Chlorella vulgaris*, wastewater from the paper production industry *Scenedesmus sp.* of domestic sewage and the percentages found by Park and Li (2012), which ranged from 33 to 69%, in the anaerobic co-digestion of algal biomass residue and oil, grease and fat residues.

The biogas production observed in this study indicated that there was a stable equilibrium during anaerobic digestion, in which the production of biogas with high percentages of methane implied a lower need to purify it (Park and Li, 2012). This percentage of methane in the biogas is an indication that the forms of inhibition of methanogenic activity in the microbial consortium were very low or negligible (Park and Li, 2012).

Conclusions

This study demonstrated that the hydrolytic pretreatment applied to effluents of wastewater stabilization ponds to boost the hydrolysis of the cell wall of microalgae was satisfactory in improving anaerobic biodegradation, with favorable results with regards to soluble COD removal and the percentage of methane production in biogas, when compared to other studies. The addition of residual glycerol co-substrate from biodiesel contributed to the improvement of some aspects of the anaerobic digestion process, such as carbon supply and balance of organic load.

Finally, the high production of methane (in percentage terms) from microalgae biomass present in effluents from a stabilization pond, with the residual glycerol substrate from biodiesel production, allows the generation of bioenergy in a sustainable way, from sources that would normally be discarded without any use. Furthermore, in the process here proposed, the employment of microalgae biomass (naturally present in effluents from stabilization ponds), without increasing concentration or identifying species, will save time and production costs.

References

- Alzate, M. E., Muñoz, R., Rogalla, F., Fdz-Polanco, F., Pérez-Elvira, S.I. (2014) Biochemical methane potential of microalgae biomass after lipid extraction. *Chemical Engineering Journal*, **243**, 405 – 410. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.076>
- Alzate, M. E., Muñoz, R., Rogalla, F., Fdz-Polanco, F., Pérez-Elvira, S.I. (2012) Biochemical methane potential of microalgae: influence of substrate to inoculum ratio, biomass concentración and pretreatment. *Bioresource Technology*, **123**, 488-494. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.113>.

- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., Van Lier, J. B. (2009) Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, **59**(5), 927-934. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>.
- APHA, American Public Health Association. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed.), APHA/AWWA/WEF, Washington.
- Bayr, S., Ojanperä, M., Kaparaju, P., and Rintala J. (2014) Long-term thermophilic mono-digestion of rendering waste sand co-digestion with potato pulp. *Waste Management*, **34**(10)1853-1859. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.005>
- Brasil (2016). *Lei n° 13.263, de 13 de janeiro de 2005. Altera a Lei n° 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional.* Accessed on June 2021. Source: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/l13263.htm.
- Brown, M. R., Jeffrey, S. W., Volkman, J. K., Dustan, G. A. (1997). Nutritional properties of microalgae for mariculture. *Aquaculture*, **170**(1-4)315-331. [https://doi.org/10.1016/S0044-8486\(96\)01501-3](https://doi.org/10.1016/S0044-8486(96)01501-3)
- Cerón-Vivas, A., Acosta, J. P., Alvear, L. V., and Gamarra, Y. (2018). Potencial bioquímico de metano de laChlorellavulgaris: influencia de la hidrólisis térmica. *Revista Ion.*, **31**(2), 27-36. doi:<https://doi.org/10.18273/revion.v31n2-2018002>
- Chai, W. S., Tan, W. G., Munawaroh, H. S. H., Gupta, V. K., Ho, S. H., Show, P. L. (2021). Multifaceted roles of microalgae in the application of wastewater biotreatment: A review. *Environmental Pollution*, **269**(116236). doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116236>
- Chernicharo, C. A. L. (1997). *Reatores Anaeróbios. 2a ed., Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental*, UFMG, 380 pp.
- Chong, C. C., Aqsha, A., Ayoub, M., Sajid, M., Abdullah, A. Z., Yusup, S., Abdullah, B. (2020). A review over the role of catalysts for selective short-chain polyglycerol production from biodiesel derived waste glycerol. *Environmental Technology & Innovation*, **19**, 100859. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100859>
- Colombo, K., Ender, L., Barros, A. A. C. (2017). The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum*, **26**(2)341-349. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.05.006>
- González-Fernández, C., Mahdy, A., Ballesteros, I., Ballesteros, M. (2016). Impact of temperature and photoperiod on anaerobic biodegradability of microalgae grown in urban wastewater. *Int. Biodeterior. Biodegradation*, **106**, 16–23. doi: <https://doi.org/10.1016/J.IBOD.2015.09.016>
- Grossmann, L., Ebert, S.; Hinrichs, J., Weiss, J. (2018). Production of protein-rich extracts from disrupted microalgae cells: Impact of solvent treatment and lyophilization. *Algal Research*, **36**, 67-76. doi:<https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.09.011>
- Hasan, M. M., Saeed, T., Nakajima, J. (2019). Integrated simple ceramic filter and waste stabilization pond for domestic wastewater treatment. *Environmental Technology & Innovation*, **14**(100319) 1-12. doi:<https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100319>
- Hidaka, T., Takabe, Y., Tsumori, J., Minamiyama, M. (2017). Characterization of microalgae cultivated in continuous operation combined with anaerobic co-digestion of sewage sludge and microalgae. *Biomass and Bioenergy*, **99**, 139-146. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.02.019>
- Hsueh, H. T., Chu, H. Yu, S. T. (2007). A batch study on the biofixation of carbon dioxide in the absorbed solution from a chemical wet scrubber by hot spring and marine algae. *Chemosphere*, **66**(5)878-886. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.022>
- Im, S., Yun, Y. M., Song, Y. C., Kim, D. H. (2019). Enhanced anaerobic digestion of glycerol by promoting DIET reaction. *Biochemical Engineering Journal*, **142**, 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.11.006>
- Jalilian, N., Najafpour, G. D., Khajouei, M. (2020). Macro and micro algae in pollution control and biofuel production—a review. *ChemBioEng Reviews*, **7**(1)18-33. <https://doi.org/10.1002/cben.201900014>

- Junior, A. S. M., Santos, G. R., Silva, G. S., Melo, R. C. C., & Jesus, T. A. (2019). Monitoramento da concentração de oxigênio dissolvido (OD) em lagoas de estabilização. *INOVAE*, **7**(1)128-146.
- Kim, J., Kang, C. M. (2015). Increased anaerobic production of methane by co-digestion of sludge with microalgal biomass and food waste leachate. *Bioresource Technology*, **189**, 409-412. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.028>
- Lacerda, C. V., Souza, R. O. L., Essayan, N., Gonzalez, W. A. (2014). Reaproveitamento do Glicerol Residual do Processo de Produção de Biodiesel Utilizando Catalisador à Base de HPA Suportado em Ácido Nióbico para a Obtenção de Aditivos. *Revista Virtual de Química*, **6**(5), 1332-1352. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140087>
- Lee, J. C., Kim, H. W. (2018). Convergence of direct-transesterification and anaerobic digestion for improved bioenergy potentials of microalgae. *Journal of Cleaner Production*, **178**, 749-756. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.036>
- Leoneti, A. B., Leoneti, V. A., Oliveira, S. V. W. B. (2012). Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy*, **45**, 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.02.032>
- Lu, D., Liu, X., Apul, O. G., Zhang, L., Ryan, D. K., Jackie, X. Z. (2019). Optimization of biomethane production from anaerobic Co-digestion of microalgae and septic tank sludge. *Biomass and Bioenergy*, **127**, 105266. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105266>
- Mahdy, A., Mendez, L., Ballesteros, M., González-Fernández, C. (2015). Algaiculture integration in conventional wastewater treatment plants: Anaerobic digestion comparison of primary and secondary sludge with microalgae biomass. *Bioresource Technology*, **184**, 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.145>
- Meneses-Reyes, J. C., Hernández-Eugenio, G., Huber, D. H., Balagurusamy, N., Espinosa-Solares, T. (2017). Biochemical methane potential of oil-extracted microalgae and glycerol in co-digestion with chicken litter. *Bioresource Technology*, **224**, 373-379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.012>
- Park, S., Li, Y. (2012). Evaluation of methane production and macronutrient degradation in the anaerobic co-digestion of algae biomass residue and lipid waste. *Bioresource Technology*, **111**, 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.160>
- Passos, F., Ferrer, I. (2015). Influence oh hidrotermal pretreatment on microalgal biomass anaerobic digestion and bioenergy production. *WaterResearch*, **68**, 364-373. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.015>
- Pinto, L. F., Silva, D. I. S., Silva, F. R., Santos, V. B., Soletti, J. I., Carvalho, S. H. V. (2012). Assessment of the feasibility of different oil sources to biodiesel production. *Acta Scientiarum. Technology, Maringá*, **34**(2), 227-231. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v34i2.11259>
- Pitt, F. D., Domingos, A. M., Barros, A. A. C. (2019). Purification of residual glycerol recovered from biodiesel production. *South African Journal of Chemical Engineering*, **29**, 42-51. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.06.001>
- Ras, M., Lardon, L., Bruno, S., Bernet, N., Steyer, J. P. (2011). Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of chlorella vulgaris. *Bioresource Technology*, **102**(1), 200-206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.146>
- Ribas, M. M. F.; Moraes, E. M., Foresti, E. (2007). Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **12**(3), 240-246. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522007000300002>
- Sarkar, D., Lahiri, S., Ghosh, D., Jana, B. B. (2018). Ecological process-driven distribution of net-algal diversity and carbon sequestration potential across the sewage effluent gradient of stabilization pond system. *Ecohydrology & Hydrobiology*, **19**(3), 464-472. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2018.10.003>
- Sialve, B., Bernet, N., Bernard, O. (2009). Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*, **27**(4), 409-416.

Silva, D.B., Souza, B.R., Antero, R.V.P. (2017). Produção biotecnológica de produtos de valor agregado utilizando glicerol residual proveniente da síntese de biodiesel. *Evidência, Joaçaba*, **17**(2), 63-86.
<https://doi.org/10.18593/eba.v17i2.15411>

Solé-Bundó, M., Garff, M., Matamoros, V., Ferrer, I. (2019). Co-digestion of microalgae and primary sludge: Effect on biogas production and microcontaminants removal. *Science of the Total Environment*, **660**, 974-981.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.011>

Solé-Bundó, M., Salvadó, H., Passos, F., Garff, M., Ferrer, I. (2018). Strategies to optimize microalgae conversion to biogas: co-digestion, pretreatment and hydraulic retention time. *Molecules*, **23**, 2096.doi:
<https://doi.org/10.3390/molecules23092096>

Sumardiono, S., Syaichurrozi, I., Budiyono, B., Sasongko, S. B. (2013). The Effect of COD/N Ratios and pH Control to Biogas Production from Vinasse. *International Journal of Biochemistry Research & Review*, **3**(4), 401-413.
<https://doi.org/10.12777/wastech.1.1.2013.1-5>

Vieira, B., Nadaleti, W. C., Sarto, E. (2021). The effect of the addition of castor oil to residual soybean oil to obtain biodiesel in Brazil: Energy matrix diversification. *Renewable energy*, **165**(1), 657-667.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.056>

Wang, X., Tang, X., Yang, X. (2017). Pyrolysis mechanism of microalgae *Nannochloropsis* sp. based on model compounds and their interaction. *Conversion and Management*, **140**, 203-210.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.058>

Wieczorek, N., Kucuker, M.A., Kuchta, K.(2015). Microalgae-bacteria flocs (MaB-Flocs) as a substrate for fermentative biogas production. *Bioresour. Technol.* 194, 130–136.
<https://doi.org/10.1016/J.BIOTECH.2015.06.104>.

Xie, L., Chen, J., Wang, R., Zhou, Q. (2012). Effect of carbon source and COD/NO₃-N ratio on anaerobic simultaneous denitrification and methanogenesis for high-strength wastewater treatment. *Journal of bioscience and bioengineering*, **113**(6), 759-764. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2012.01.007>

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

ASSESSMENT OF HYDROGEOCHEMISTRY AND GIS-BASED EVOLUTION OF GROUNDWATER QUALITY AND SALINITY IN THE SHALLOW AQUIFER OF SÃO JOSÉ DO NORTE, SOUTHERN BRAZIL

* Hullysses Sabino ¹
Juliana Menezes ²

Recibido el 1 de septiembre de 2022. Aceptado el 6 de marzo de 2023

Abstract

Water salinization changes the hydrogeochemistry, affects the quality and quantity of groundwater available for human consumption and its mitigation is time-consuming. A large brackish lagoon and the Atlantic Ocean surround the aquifer of the São José do Norte town (Brazil). Population and economic growth have been demanding more groundwater for domestic and agricultural purposes, stressing the aquifer. Despite the aquifer's social-economic relevance, potential threats on the groundwater have not yet been substantially investigated. The aims of this study were to analyze the hydrogeochemistry of the São José do Norte aquifer, focusing on the search for salinization indicators, and to assess the groundwater suitability for human drinking and irrigation purpose. Ionic ratios, Piper and USSL diagrams were applied, such as new methods, as Seawater Intrusion Groundwater Quality Index (GQI_{SWI}) and the Groundwater Quality Index for human consumption ($GWQI_{HC}$). The results showed that the groundwater is mostly calcium bicarbonate type and did not indicated salinization occurrence. The interior and the northern area had the highest ionic content and the lowest water quality values. Most of the samples contained at least one parameter above the maximum allowed concentration for drinking purpose according to water quality standards. High concentration of alkalinity, iron and hardness reduced the groundwater suitability for human consumption, requiring water treatment before ingestion.

Keywords: coastal assessment, saltwater intrusion, GQI_{SWI} , groundwater quality, $GWQI_{HC}$.

¹ Departamento de Geografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Brasil.

² Departamento de Análise Geoambiental, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Brasil.

*Corresponding author: Departamento de Geografia, Instituto de Geociências, Av. Gal. Milton Tavares de Souza, s/nº, Niterói, Rio de Janeiro, CEP 24210-346, Brasil. Email: hscontact21@gmail.com

Introduction

Large urban centers are concentrated in coastal regions around the world. For example, in the European Union, about 206 million inhabitants live in coastal areas (Eurostat, 2013), in the USA, 126 million people (NOAA, 2020), and in Brazil, about 51 million inhabitants live in coastal municipalities (IBGE, 2011). However, coastal water resources are widely contaminated (Bertrand *et al.*, 2016; Khawla and Mohamend, 2020; Marques *et al.*, 2020). Some usual sources of water contamination are uncontrolled urban growth, pollution from upstream drainage systems, lack of a basic sanitation system, improper disposal of solid and liquid waste, fertilizers from agricultural activities, mining, cesspools, inadequate construction and maintenance of wells and groundwater overexploitation bringing saline intrusion into aquifers (Thirumurugan *et al.*, 2019; Scherer *et al.*, 2010; Tibbetts, 2002; National Research Council, 1984).

The Intergovernmental Panel on Climate Change stated that global warming will increase the number of coastal storms and sea level, which will intensify the saltwater intrusion processes (Wong *et al.*, 2014). These processes occur when the hydrostatic force of fresh groundwater is reduced, usually due to overexploitation and reduction of recharge, decreasing the freshwater hydrostatic force in the face of sea pressure and favoring the flow of saltwater into the aquifer (Fitts, 2002; Rueda *et al.*, 2018). According to Custodio and Bruggman (1987), the groundwater becomes salty for consumers if only 3% of the aquifer volume is saltwater, reducing the quality and quantity of groundwater suitable for domestic and agricultural uses.

Discovery and monitoring of groundwater salinization are based on the evaluation of the aquifer's hydrogeochemical behavior (Sangadi *et al.*, 2022; Ahmed *et al.*, 2022; Gueddari *et al.*, 2022). The ionic composition and hydrochemical facies are usually evaluated by diagrams of Piper (1944) and Stiff (1951) and by ionic ratios (Custodio and Llamas, 1983; Hem, 1985). Tomaszkiewicz *et al.*, (2014) based on an algebraic expression of Appelo and Postma (2005) developed the Seawater Intrusion Groundwater Quality Index (GQI_{SWI}) to assist a preliminary detection of saltwater intrusion (Abu Salem *et al.*, 2022; Idowu *et al.*, 2022; Aladejana *et al.*, 2021).

Human influences, such as discharge of domestic effluents and agrochemicals, change the hydrogeochemical behavior and reduce the suitability of groundwater for drinking purposes. Ingestion of contaminated water can seriously affect human health, including kidney, intestinal and heart problems (WHO, 2011). Groundwater content of physical-chemical and biological parameters needs to be analyzed according to the guidelines of water quality standards, such as the one of Australia (NHMRC, 2011), European Union (CEC, 1980; CEU, 1998), USA (USEPA, 2009), India (BIS, 2012) and Brazil (Ministério da Saúde, 2017), in order for consumers to be assured of their water safety.

Groundwater suitability for human drinking purposes can be analyzed by quality indices, such as the Groundwater Quality Index for human consumption ($GWQI_{HC}$) (Menezes, 2009; Sabino *et al.*, 2020). The $GWQI_{HC}$ algorithm indexes several physical-chemical and biological parameters and calculates the groundwater potability in a single number. This index applied guide and maximum concentrations values allowed by official water drinking standards, making the water classification in line with the legislation.

Indices such as GQI_{SWI} and $GWQI_{HC}$ produce a single value as a product, which assists the understanding of their results among government officials and the public (Lima, 2019; Sabino *et al.*, 2020). Indexes values may be spatialized through interpolating methods in Geographic Information Systems (GIS) (Sabino *et al.*, 2020). Spatial distribution maps associate the index values to land use, regional hydrogeology, lithology and topographic relief and complementary geosystemic analyzes.

Coastal town of São José do Norte is situated on a sedimentary plain between the mouth of the brackish Patos lagoon and the Atlantic Ocean. According to the Brazilian National Water Agency (ANA, 2010), no rivers suitable for supply flows in this town, which depends on the well supply system. About 27,500 people live in S. J. do Norte (IBGE, 2019). Currently, the well supply system needs to be expanded due to increased water demand (ANA, 2010).

Groundwater in the same coastal area were analyzed and some physical-chemical and biological parameters were find with high concentrations, as fecal coliforms and arsenic (Candiago *et al.*, 2019; Horák-Terra *et al.*, 2019; Michalski *et al.*, 2012). Wells in the free aquifers were built without sanitary protection and close to sources of contamination (Reginato *et al.*, 2008). Given this scenario, the present study aims to analyze the shallow aquifer in São José do Norte (Brazil) to: (i) identify the hydrogeochemical behaver and (ii) GIS-based space-time assessment of salinization and groundwater quality for human consumption and irrigation purpose. This study also intends to expand and disseminate knowledge about the hydrogeological features, to encourage and assist in the management of catchment, qualitative control, and monitoring of groundwater, which lacks research, despite its vulnerability and importance to society.

Materials and methods

Study area

São José do Norte town is localized in the State of Rio Grande do Sul (RS) (southern Brazilian), on a sandspit bounded by the Atlantic Ocean and the Patos lagoon estuary. The average temperature is 17.9 ° C, precipitation varies between 1150 - 1450 mm, summer is the driest season, and winter is the wettest season (Machado, 1950). Coastal plain is a successive sand-bodies formed during transgressive-regressive marine cycles since the Miocene (Tomazelli and Villwock, 2005) (Figure 1).

Coastal wind deposit from the Holocene period forms most of the area (IBGE, 2017). The soil is formed by dunes with smooth-undulating and undulating relief (DN) (IBGE, 2002). Aquifer has a porous domain and fine to medium quartz sand (Q4e), and some sandstones layers compose the lithology (Tagliani, 2002; CPRM, 2020).

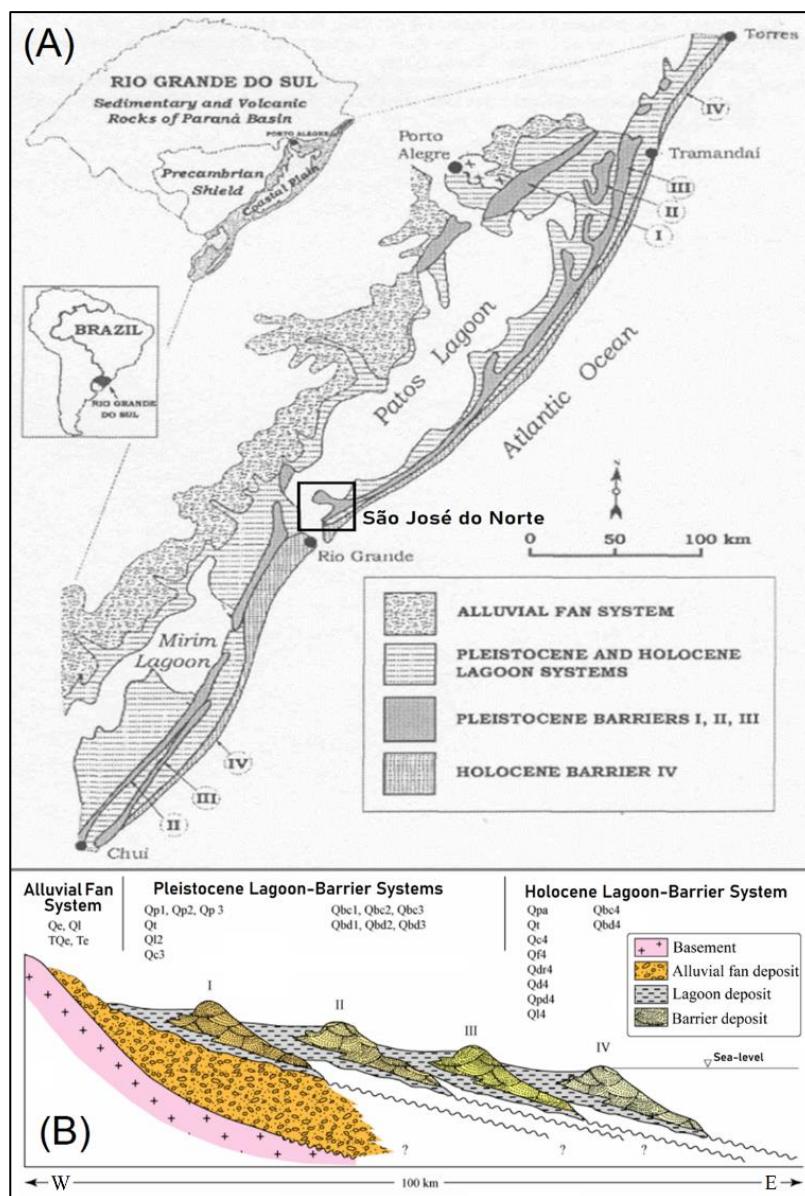


Figure 1. Geological maps of the coastal plains of São José do Norte (RS, Brazil). (A) and (B) maps were adapted from Tomazelli *et al.*, (2000) and Tomazelli and Villwock (2005), respectively.

Data description

Companhia Riograndense de Saneamento collected the groundwater samples at sites with different population densities, land use and land cover (Figure 2). Lithological and hydrochemical data set were made available on Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS, 2020) by Serviço Geológico do Brasil – CPRM (Geologic Service of Brazil). The data set consists of groundwater samples collected in 1992 (P562), 1993 (P563), 2005 (P403, P405, P556, P557, P558, P559, P561), 2007 (P195, P398, P399, P400) and 2010 (P005). These samples were collected from tubular wells managed for domestic supply and belong to the local water supply company (SIAGAS, 2020).

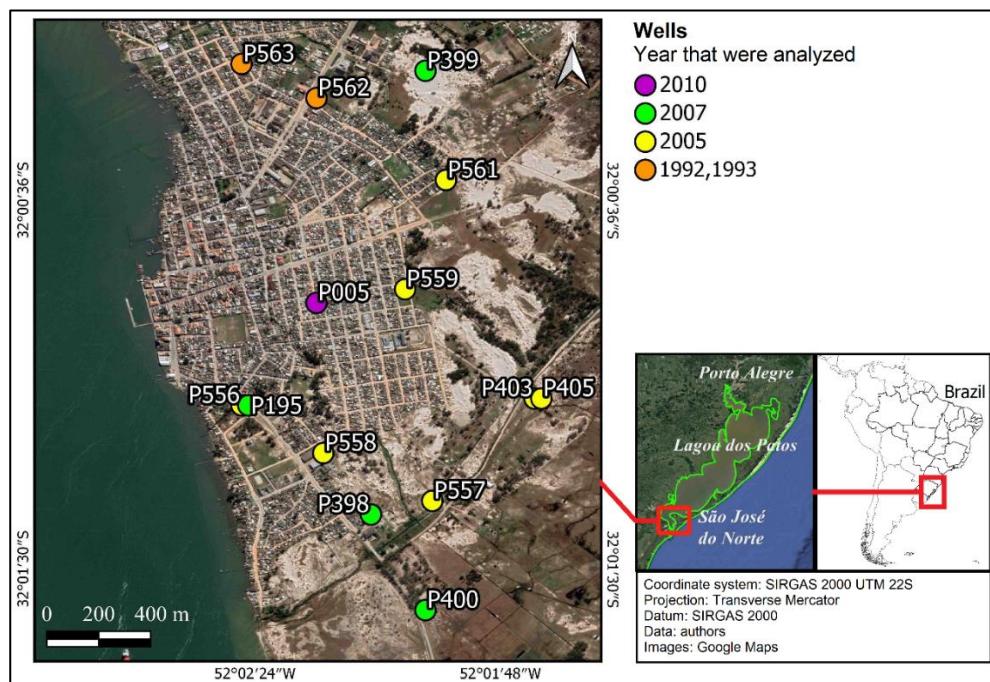


Figure 2. Location of groundwater samples collected from wells in São José do Norte (RS/Brazil).

Hydrochemical tools

Piper's triangular diagram classifies samples in different hydrochemical faces according to the predominant anion and cation (Piper, 1944). Diagram of Durov (1948) is similar to Piper, but total dissolved solids and pH values are plotted by a graphical adaptation. Stiff's radial diagram is a graph with horizontal lines cut by a vertical line, where each side of the horizontal line expresses the ionic concentration of different elements (Stiff, 1951). Schoeller linear diagram demonstrates

the largest cations and anions on its horizontal axis and the concentration of each element analyzed on the vertical axis (Schoeller, 1956).

Agriculture and pasture areas occupy 14% and forestry 13% of the São José do Norte land (Projeto MapBiomas, 2020). Thus, the methodology to assess the groundwater suitability must be dynamic and objective, focusing on the data set analyze and understanding. In this way, the diagram developed by the United States Salinity Laboratory (USSL) was applied because it uses the sodium adsorption ratio (SAR) ($\text{Na}^+ / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$) and the electrical conductivity value to classify water irrigation (Richards, 1954). Data were plotted on the USSL diagram using Qualigraf program (Mobus, 2003). Geochemical data were plotted on the diagrams of Piper, Durov, Stiff, Schoeller using the Geochemist's Workbench software (Aqueous Solutions, USA).

The ions ratio is used to evaluate the hydrogeochemistry and changes in its hydrochemical behavior, such as those caused by marine intrusion or external influence (Hem, 1985). Milliequivalents (mEq/L) unity was applied in the ionic reasons. Custodio and Llamas (1983), FAO (1997), Bear *et al.*, (1999) and Appelo and Postma (2005) discuss some ionic reasons (r), such as: $r\text{Na}^+ / r\text{Cl}^-$: 0.88 represents sea water, higher values, fresh water; $r\text{Cl}^- / r\text{HCO}_3^-$: the high proportion indicates salt water; $r\text{Mg}^{2+} / r\text{Ca}^{2+}$: ratios above 5 represent sea water and below 5 indicate fresh water. Fresh water and the increase in this ratio over the years is an indicator of intrusion; and $(r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}) / (r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-})$: ratio above 1 is an indication that marine intrusion is occurring.

Seawater Intrusion Groundwater Quality Index

Seawater has higher ionic content of many parameters, such as Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , than fresh water, enabling to distinguish the water type by hydrochemical behavior assessment (Custodio and Llamas, 1983; Hem, 1985; Bear *et al.*, 1999). Thus, the hydrochemical reactions may be deduced from the ratio of the conservative concentrations with those found in the samples. Considering that seawater is the only source of chloride for groundwater and the chloride concentration in seawater is 566 mmol/L, the fraction of seawater (f_{sea}) can be found using Equation 1 (Appelo and Postma, 2005).

$$f_{\text{sea}} = \frac{\text{Cl concentration in the sample}}{566} \quad \text{Equation 1}$$

Only 3% of saltwater content in the groundwater is sufficient for many consumers consider the water too salty to consume it and only the 5% saltwater content to render the water unfit for human consumption (Custodio and Bruggman, 1987). Thus, in this work, the f_{sea} of 3% was considered the maximum ideal value and 5% as the maximum tolerable value of saltwater in the well samples.

According to Tomaszkiewicz *et al.*, (2014), saltwater contribution in groundwater samples found in Piper diagram could also be obtained using the $GQI_{Piper(mix)}$ (Eq.2). These authors adapted the f_{sea} equation of Appelo and Postma (2005) to analyze the fraction of saltwater in the groundwater as an index, developing the $GQI_{f_{sea}}$ (Eq. 3). Finally, Tomaszkiewicz *et al.*, (2014) joined $GQI_{Piper(mix)}$ and $GQI_{f_{sea}}$ and developed the Seawater Intrusion Groundwater Quality Index (GQI_{SWI}) (Eq. 4). The GQI_{SWI} can be categorized from 0 to 100, subdivided into 4 types of water, as seen in Table 1.

$$GQI_{Piper(mix)} = \left[\frac{(Ca^{2+} + Mg^{2+})}{Total\ cations} + \frac{(HCO_3^-)}{Total\ anions} \right] \times 50\ (meq/l) \quad \text{Equation 2}$$

$$GQI_{f_{sea}} = (1 - f_{sea}) * 100 \quad \text{Equation 3}$$

$$GQI_{SWI} = \frac{GQI_{f_{sea}} + GQI_{Piper(mix)}}{2} \quad \text{Equation 4}$$

Table 1. GQI_{SWI} classification of the groundwater sample according to the salinity.

Water type	GQI_{SWI}	
	Min	Max
Freshwater	75	100
Mixed groundwater	50	<75
Saline groundwater	10	<50
Seawater	0	<10

Groundwater Quality Index for human consumption ($GWQI_{HC}$)

Menezes (2009) developed the Groundwater Quality Index for human consumption ($GWQI_{HC}$) to be applied according to the legislations values, as water quality standards. In this way, $GWQI_{HC}$ algorithm has no weighting methods since they are subjective and can mask the groundwater quality assessment. This index uses Boolean Logic, which applies same importance to all parameters indexed.

Toxic parameters has high influence on the water quality, since even low concentrations can represent harm to human health, including organ disorders and carcinogenic risks (WHO, 2011). In this way, the $GWQI_{HC}$ algorithm was developed with two levels, not indexing or indexing toxic parameters. This index has also been developed with a classification approach with only positive values and one also with negative values if toxic parameters are indexed.

In this study, no toxic parameters were analyzed, so the first level and the rating method with only positive values was employed. For the GWQI_{HC} application, a disjunctive contingency table was developed and its three classes were filled with the selected water quality standards:

- >MAC: higher value than Maximum Acceptable Concentration—MAC;
- ≤ MAC-GV: value equal to or less than the Maximum Acceptable Concentration and higher than the Guide Value—GV; and
- ≤GV: value equal or less than to the GV.

Each indexed parameter applies the following functional logic to fill the contingency table: 1 for the class in which the concentration fits and 0 for the other classes. For example, if the concentration of an indexed parameter was above the maximum acceptable concentration (MAC), then the class “> MAC” for this parameter is filled in with 1 and the other two classes (“MAC-GV” and “≤GV”) is filled with 0 (Table 2). Finally, the number of classifications in each class is added individually (total column in Table 3).

Table 2. Classification of the parameters concentration in the disjunctive contingency table.

	Concentration	Classification		
		>MAC	MAC-GV	≤GV
If the concentration of the parameter was	above the MAC	1	0	0
	equal or less than MAC and greater than GV	0	1	0
	less than or equal to the GV	0	0	1

Table 3. Example of a complete disjunctive contingency table.

Well	Parameter X			Parameter Y			(...)	Total		
	>MAC	MAC-GV	≤GV	>MAC	MAC-GV	≤GV	...	>MAC	MAC-GV	≤GV
A	n_{11}	n_{12}	n_{13}	n_{11}	n_{12}	n_{13}	...	$\sum n_{11}$	$\sum n_{12}$	$\sum n_{13}$
B	n_{21}	n_{22}	n_{23}	n_{21}	n_{22}	n_{23}	...	$\sum n_{21}$	$\sum n_{22}$	$\sum n_{23}$
C	n_{31}	n_{32}	n_{33}	n_{31}	n_{32}	n_{33}	...	$\sum n_{31}$	$\sum n_{32}$	$\sum n_{33}$
.
.
.

Water quality standards from Brazil (Ministério da Saúde, 2017), European Union (CEC, 1980; CEU, 1998), Australia (NHMRC, 2011), USA (USEPA, 2009) and India (BIS, 2012) were compared and the most restrictive GV and MAC values were selected (Table 4). Applying the most restrictive values ensures that consumers have better water quality for drinking and prevents health problems.

Table 4. GV and MAC values of water quality standards applied to the Groundwater Quality Index for human consumption (GWQI_{HC}).

Parameters	(mg/L)		Source	
	GV	MAC	GV	MAC
pH <i>in situ</i>	≥ 6.5- ≤ 8.5	< 6.5- > 8.5	B,C,D,E	B,C,D,E
Total dissolved solids	500	2000	D,E	E
Total hardness (CaCO ₃)	≥ 60 - ≤200	<60 - >200	C	C
Electric conductivity (μS/cm)	≤ 2500	> 2500	F	F
Alkalinity	200	600	E	E
Ca ²⁺	75	200	E	E
Na ⁺	20	180	B	C
Fe ²⁺	0.05	0.2	B	B,F
Mg ²⁺	30	50	B,E	B
Cl ⁻	25	250	B	A,C,D,F
F ⁻	1	1.5	E	A,B,C,E,F
SO ₄ ²⁻	25	250	B	A,B,C,D E,F

A: Brazilian Ordinance n.5/2017 (Ministério da Saúde, 2017); B: European Directive 80/778/EEC (CEC, 1980); C: Standard of Australia (NHMRC, 2011); D: USA gov. (USEPA, 2009); E: Standard of India (BIS, 2012); F: European Directive 98/83/EC (CEU, 1998).

The GWQI_{HC} values are ranked into 5 categories, from 0 to 100, as seen in Table 5. Excellent water quality comes from the “great” class, that mean that the concentration of all indexed parameter are under de Guide Value (GV) of the standard water quality. Groundwater under “good” class is a water that is not great for human drinking purpose because one or more parameter had the ionic content above de GV, but its content is below the Maximum Acceptable Concentration (MAC). Groundwater falling in the “Requires level 1 treatment” and “Requires level 2 treatment” classes indicated that it has one or more parameter above the MAC, so this water is not fit to drinking *in natura*. Finally, an “Improper” water has all indexed parameters above the MAC.

Table 5. Ranking of the Groundwater Quality Index for human consumption (GWQI_{HC}).

GWQI _{HC} value	Water quality	Description
100	Great	All concentrations according to GV. Perfectly drinkable water.
87-99	Good	The concentration of one or more parameters is above the GV, but below the MAC. Water acceptable to drink.
24-86	Requires level 1 Treatment	It has one or more parameters with a concentration above the MAC. Water needs to be treated before it is drunk.
1-23	Requires level 2 Treatment	
0	Improper	All parameters are above the MAC. Water should not be drunk.

Spatial distribution maps

Geographic Information System (GIS) is a computational system capable to visualize, create, analyze and edit spatial data and its geographic phenomenon. Therefore, GIS is widely applied in the field of geosciences, including hydrological and hydrogeological studies (Tsihrintzis *et al.*, 1996; Aladejana *et al.*, 2021; Horák-Terra *et al.*, 2019; Bertrand *et al.*, 2016). Spatial interpolation process is one of the most applied methods on GIS due its ability to construct values of environmental variables from sampled points to non-sampled areas (Burrough and McDonnell, 1998; Sangadi *et al.*, 2022; Sabino *et al.*, 2020). Interpolation changes the scale of analysis from local to a regional assessment, improving understanding of the studied phenomena. Inverse Distance Weighted (IDW) is an interpolation method that uses a weighting power influence related to the distance and resemblance of the surrounding point values, assuming that closest sampled points have greater similarity than the farthest ones.

Contour, also called isoline and isovalue, on maps is a line that connect points or sites with the same value. They always have the same interval value on a map, but maps has different interval according to the nature of the studied phenomenon. Contours are used to understand the spatial distribution, since the closer they are to each other, the greater the variation of the phenomenon's values in the geographic space. In the same way, remote contours indicate a space with little variation and homogeneous features.

The QGIS version 3.0.1 were used for data geoprocessing and mapping (QGIS.org, Open Source Geospatial Foundation Project). IDW method was applied in this study for the spatial distribution and mapping of fsea, GQI_{swi} and GWQI_{HC} values. The IDW weighting power influence applied was 2. Spatial distribution maps of the index values were created for all sampled years except for 2010, which has only one sample (P005).

Results and discussion

Aquifer hydrogeochemistry

Physical and chemical data of groundwater samples from São José do Norte (Rio Grande do Norte (RS)/Brazil) are seen in Table 6. Some samples (P403, P405, P561, P195, P005) did not have all parameter to be plotted on Piper, Durov, Stiff and Schoeller diagrams. Electrical conductivity (EC) values of P403 and P405 samples were estimated from the concentration of total dissolved solids (TDS), following the equation “TDS = EC x 0.55” proposed by Hem (1985).

Piper diagram revealed calcium bicarbonate was the predominant water type (Figure 2). A few samples was classified as sodium bicarbonate (P563 and P557) and sodium chloride (P562 and P399) type. In common, all samples indicated that sodium was an influential anion. This result was expected since the aquifer is in a depositional environment of lagoon, alluvial and delta

(Tomazelli and Villwock, 2005) with high seawater influence. Durov diagram demonstrated that the pH values were mainly clustered between 7.6 and 8.2 and the TDS content was concentrated up to 250 mg/L (Figure 3). The P562 has the most unusual TDS content (2801.9 mg/L), almost 6 time greater the mean value (478.7 mg/L).

Table 6. Physical and chemical analysis of groundwater collected in São José do Norte (RS/Brazil). Chemical analysis and TDS in mg/L, EC in $\mu\text{S}/\text{cm}$. *No data available.

Well	pH	Hardness	Alkalinity	TDS	EC	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na	K	Fe^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	F ⁻
P562	7.30	440	412	2801.9	4675	110.2	41.3	1039	16.2	0.0	502.6	123.9	1170	0.3
P563	7.80	216	234	518.1	865.7	52.5	20.7	98	20.5	0.1	285.5	0.7	140	0.4
P403	8.2	63	129	213	117.15	14	7	28	*	0.42	157	0.52	14	0.197
P405	8.40	75	297	1052	578.6	14	10	365	*	0.0	362	*	350	0.31
P556	7.60	76	86	168.1	1380	25.8	2.8	16	2.6	76	97.6	0.2	15	0.1
P557	8.10	63	110	212	272	20.4	2.9	31	9	0.1	117.1	1.3	14	0.1
P558	7.80	63	76	157.7	335	21.2	2.4	3.8	3.8	0.1	87.8	5.2	9	0.2
P559	7.90	66	101	182.5	533	19	4.7	21	8	0.1	123.2	0.4	15	0.5
P561	7.90	63	91	145	364	19	4	15	*	0.0	111	*	9	0.3
P195	8.10	222	177	356	638	66	14	*	*	*	216	49.9	50	0.08
P398	8.0	106	113	191	349	33	6	24	5	0.12	138	4.2	28	0.1
P399	8.30	61	1	180	267	20	3	30	7	0.83	109	0.98	23	0.2
P400	8.10	174	244	273	455	64	3	22	2.3	0.13	298	1.3	20	0.2
P005	7.6	73	135	252	284	20	6	22	*	0.0	165	0	13	0.3
Max	8.4	440	412	2801.9	4675	110.2	41.3	1039	20.5	76	502.6	123.9	1170	0.5
Min	7.3	61	1	145	117.15	14	2.4	3.8	2.3	0	87.8	0	9	0.08
Mean	7.9	125.8	157.6	478.7	793.8	35.7	9.1	131.9	8.3	6.0	197.8	15.7	133.6	0.2
SD	0.3	107.5	106.5	709.7	1161.1	27.9	10.6	288.9	6.3	21.0	122.1	36.8	312.1	0.1

Stiff diagrams demonstrated that among the cations (Na^+ + K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}), the predominant ions were Na^+ + K^+ , especially the first one (Figure 4). The HCO_3^- was the highest concentration anion among Cl^- , HCO_3^- and SO_4^{2-} . Most of parameters had low standard deviation, such as pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K⁺, Fe^{2+} , SO_4^{2-} and F⁻, revealing that groundwater samples were under similar geochemical influences (Figure 4). The P562 sample had more ionic content than the other samples, indicating the possibility of hydrogeochemical anomaly or external influence.

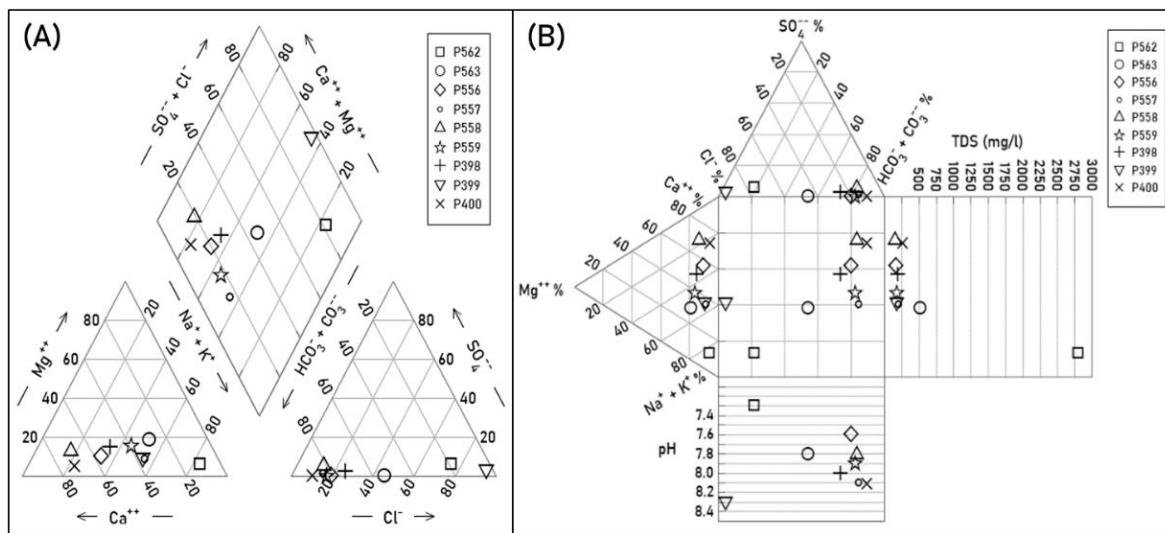


Figure 3. Ionic composition of groundwater samples from São José do Norte (RS/Brazil) in the Piper (A) and Durov (B) diagram.

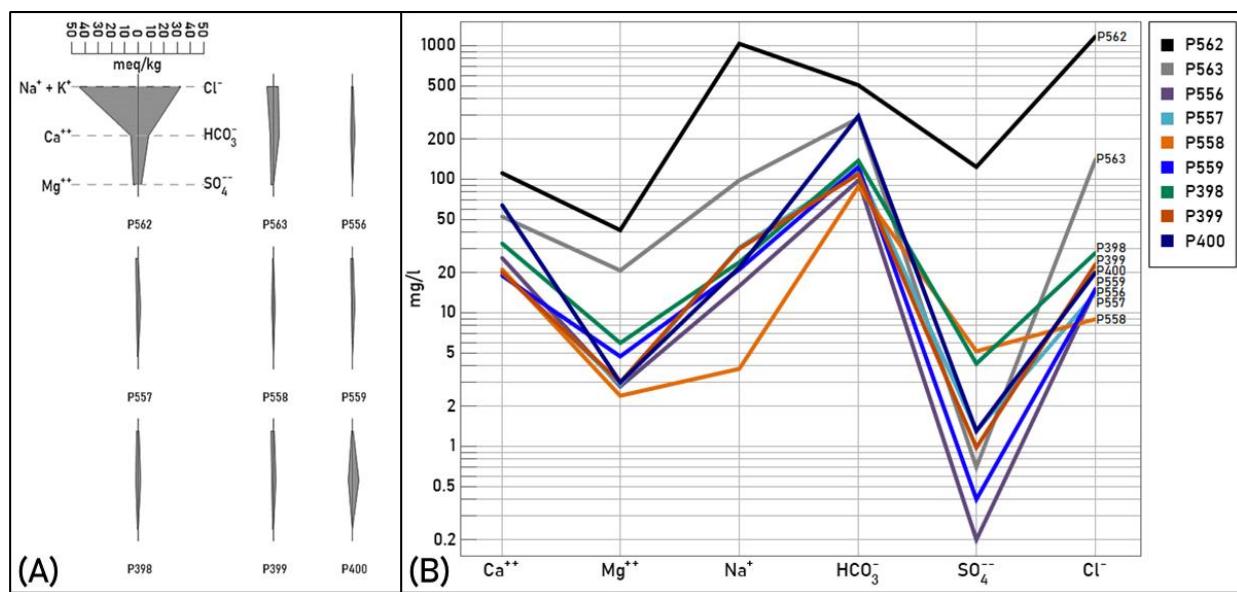


Figure 4. Stiff (A) and Schoeller (B) diagram of groundwater samples from São José do Norte (Brazil).

Groundwater suitability for irrigation purpose

The USSL diagram classifies the water quality for irrigation according to the danger of salinity from C1 (low salinity) to C4 (very high salinity), and by the danger of sodification from S1 (low sodium concentration) to S4 (very high sodium concentration) (Cordeiro, 2001). The Qualigraf program adds another class to the USSL: S5 (extremely high sodium concentration). The P195 sample was not analyzed because it does not contain all ions data.

Samples were mostly categorized as C2-S1 ($n = 8$; 62%), that is medium salinity and low sodium water (Figure 5). Just class S1 describes 85% ($n = 11$) of all samples analyzed. The P562 sample was the only one classified as C4-S4, a high salinity and sodium content scenario, revealing again a unusual behavior. The P405 sample was qualified as C2 and S3, a water with medium salinity and high sodium content. However, spatially close to P405 sample, the P403 sample was classified as C1-S1, the best suitability for irrigation, since its low salinity and sodium concentration. In this way, the groundwater in the north of the town was less suitable and the water in the south the most fitting for irrigation.

Sampled wells were build mainly to human water supply. Still, this study approached water quality for irrigation because water use can be converted at any time and the town lacks qualitative studies, even though agriculture is an important financial source (Zabaleta, 1998).

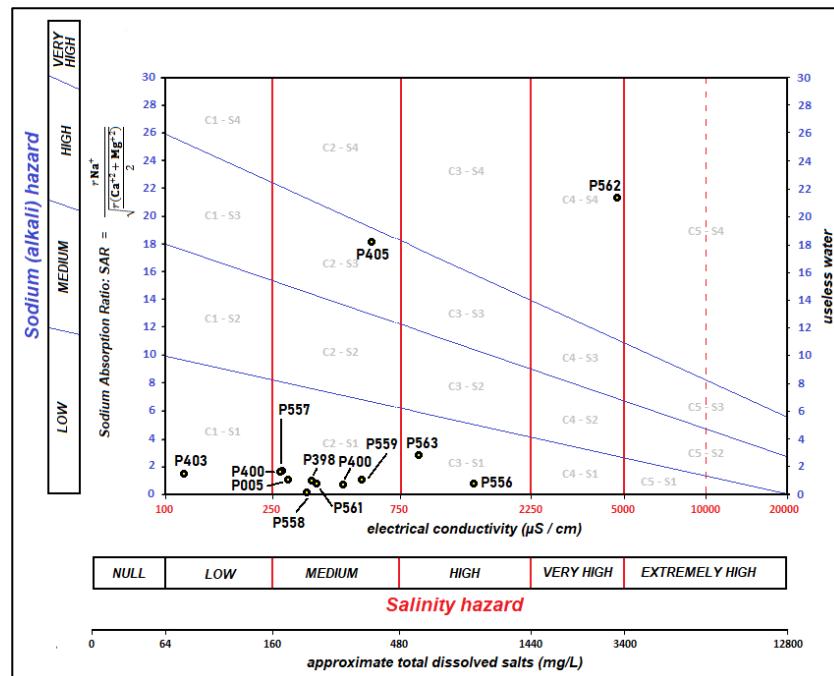


Figure 5. Water suitability classification for irrigation according to the USSL diagram.

Salinity assessment

Most of the samples ($n = 13$; 93%) did not demonstrate a Na^+/Cl^- ratio of a salinization process, only indicated in P558 sample. The $r\text{Cl}^-/\text{rHCO}_3^-$ ratios ranged between 0.1 and 1.7, but the 4.0 ratio of P562 sample stood out. Even so, all samples were classified as continental waters. The $r\text{Mg}^{2+}/\text{rCa}^{2+}$ ratios also ranked the samples as continental waters. The ratio of $(r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+})/(r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-})$ classified no sample as under salinization process. However, the values of 0.93 (from P563 sample), 0.95 (P556), 0.97 (P195) and 0.91 (P398) highlighted due to the high ratio, indicating that in future scenarios of environmental degradation, groundwater salinization may happen.

Samples collected in 2005 (P556, P557, P558) and in 2017 (P195, P398) had low ionic ratios increase over time, reinforcing that salinization was not occurring, instead initially may be indicating water freshening. All ionic ratios are shown in Table 7.

Table 7. Ionic ratios (mEq/L) of groundwater samples.

ID	$r\text{Na}^+/\text{rCl}^-$	$r\text{Cl}^-/\text{rHCO}_3^-$	$r\text{Mg}^{2+}/\text{rCa}^{2+}$	$(r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+})/(r\text{HCO}_3^- + r\text{SO}_4^{2-})$
P562	1.4	4.0	0.6	0.83
P563	1.1	0.8	0.7	0.93
P403	3.1	0.2	0.8	0.50
P405	1.6	1.7	1.2	*
P556	1.6	0.3	0.2	0.95
P557	3.4	0.2	0.2	0.65
P558	0.7	0.2	0.2	0.81
P559	2.2	0.2	0.4	0.66
P561	2.6	0.1	0.4	*
P195	*	0.4	0.4	0.97
P398	1.3	0.3	0.3	0.91
P399	2.0	0.4	0.3	0.69
P400	1.7	0.1	0.1	0.70
P005	2.6	0.1	0.5	0.55

*No data.

Fractions of seawater (f_{sea}) in groundwater samples are seen in Table 8 and were spatialized according to the analysis year, as observed in Figure 6. In this figure, the 1992 and 1993 sample were grouped as 1990s' samples. Most of the sample ($n = 13$; 93%) had the f_{sea} value in agreement to maximum tolerable ($f_{\text{sea}} < 5\%$) and maximum ideal value ($f_{\text{sea}} < 3\%$). Only P562 sample exceeded the maximum tolerable f_{sea} value for human consumption, with $f_{\text{sea}} = 5.83\%$. Then the water was not palatable for the consumers.

Table 8. Fraction of salt water (*f_{sea}*) and GQI_{SWI} values of groundwater samples.

ID	<i>f_{sea}</i>	GQI _{SWI}	
		Value	Class
P562	5.83%	55.86	Mixed groundwater
P563	0.70%	75.05	Freshwater
P403	0.07%	*	*
P405	1.74%	*	*
P556	0.07%	86.33	Freshwater
P557	0.07%	81.54	Freshwater
P558	0.04%	90.63	Freshwater
P559	0.07%	84.16	Freshwater
P561	0.04%	*	*
P195	0.25%	*	*
P398	0.14%	84.10	Freshwater
P399	0.11%	79.53	Freshwater
P400	0.10%	91.55	Freshwater
P005	0.06%	*	*

*No data.

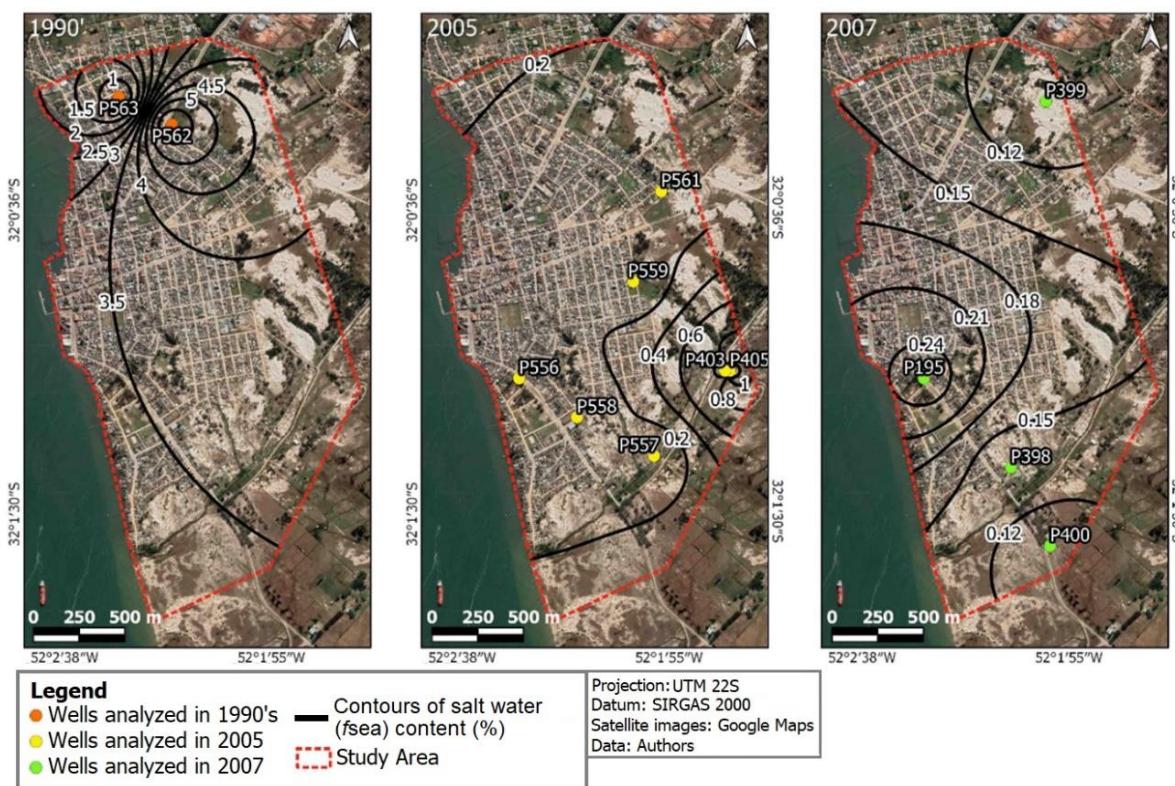


Figure 6. Geographic distribution of fractions of seawater (*f_{sea}*) content (%) in the shallow aquifer of São José do Norte (RS / Brazil). Contour interval of 0.5, 0.2 and 0.3 point for the map from left to right, respectively.

Groundwater in southern area did not performed considerable variations of *fsea* values over time, with a small downward trend in the southernmost part. In the northern region, despite one sample (P562) had high salinization, another two samples (P563 and P399) proved low *fsea* values. This scenario indicated that P562 values may be related to poor well conservation or external influences. A minimal increase in *fsea* values was detected between 2005 and 2007 in the central part of the study area. However, the 2010 *fsea* value (0.006%) indicated a sharp drop compared to 2007.

The P405 *fsea* was about twenty-five times greater than P403 even they were spatially close. P403 was collected in the wettest period (August) and P405 in the driest period (November) of 2005. Thus, drought and evapotranspiration may have concentrated the ions in the groundwater or the P405 sample well had external influence. In general, the *fsea* and ionic ratios results corroborated the hypothesis that, a priori, salinization was not occurring during the sampling period.

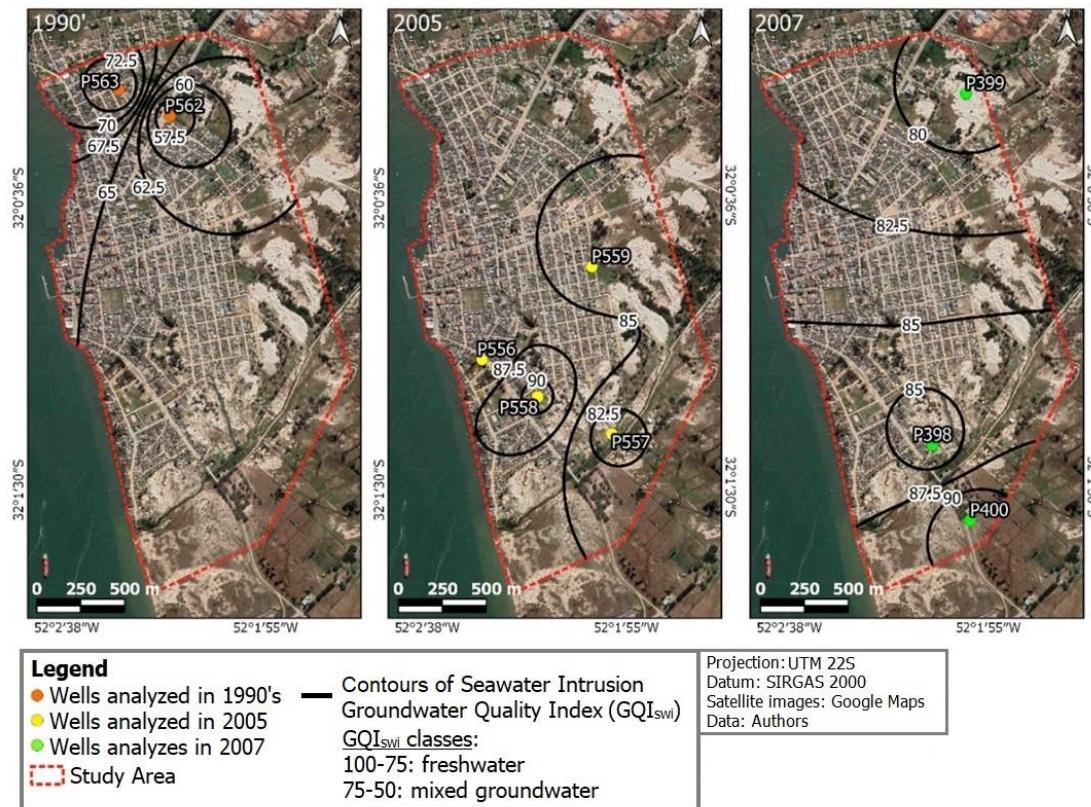


Figure 7. Spatial distribution of Seawater Intrusion Groundwater Quality Index (GQI_{SWI}) values over the 1990's, 2005 and 2007 in São José do Norte aquifer (Brazil). Contour interval of 2.5 points for all maps.

Seawater Intrusion Groundwater Quality Index (GQI_{SWI}) classified all samples as "fresh water", except P562 (Table 9). This sample was classified as "mixed groundwater", indicating a mixture between different types of water. Even so, high GQI_{SWI} values close to the sea confirmed groundwater composition as freshwater and reinforces the no intrusion process hypothesis (Figure 7). In general, the saltier groundwater (lowest GQI_{SWI} values) was in the north of the town. The GQI_{SWI} displayed a tendency to freshening over the years.

Groundwater suitability for human drinking purpose

Disjunctive contingency table of the Groundwater Quality Index for human consumption ($GWQI_{HC}$) was filled and its classification is observed in the Table 9. The P561, P405 and P195 samples did not have all parameters indexed in the $GWQI_{HC}$, so they were not analyzed by this index. P005 sample parameters were assessed and discussed, but as it is the only one 2010 sample, spatial analyzes and maps were not performed. Sabino and Menezes (2019) performed an initial assessment of the groundwater quality for the 2005 samples. These authors considered different data set (another samples, parameters and analysis period). Considering all these changes, the qualitative assessments performed in this paper are distinct and more detailed.

The better $GWQI_{HC}$ classification (98) belonged to the P400 because it had no parameters above the Maximum Allowed Concentration (MAC) (0 in the "> MAC" column in Table 9). Thus, this sample was ranked as "good" for human drinking consumption. In this sample, only sodium and iron concentrations were between the maximum allowed and the guide value (class MAC-GV).

All the other samples had at least one parameter above the MAC (as seen in ">MAC" column in Table 9) and were ranked as "Needs Treatment Level 1". Most of the samples were not fit for human drinking as they had only one parameter above the MAC. The worst $GWQI_{HC}$ rating (36) was recorded for P562 sample due to the high content of chloride, hardness, electrical conductivity, sodium and total dissolved solids.

Geographic distribution of $GWQI_{HC}$ illustrated that requires treatment groundwater is observed mainly in the northern area, as indicated by 1990' and 2007 samples (Figure 8). The low quality in north was extra influenced by the P562 sample, which had the worst groundwater classification and unfitness for human consumption. More suitable groundwater is located in the southern area, especially in the 2007 when a sample was under the "good" class (P400).

Just in the 1990' samples the parameters total hardness, chloride, electrical conductivity, sodium and TDS had high content (>MAC). Iron and alkalinity were higher than the MAC in other years. Almost half of the parameters indexed (pH, calcium, fluorite, magnesium and sulfate) was under the MAC in all samples, most of them according to VG.

Table 9. Parameters concentration classes and groundwater ranking according to the Groundwater Quality Index for human consumption ($GWQI_{HC}$).

Well	>MAC	MAC-GV	$\leq GV$	$GWQI_{HC}$	Category
P562	5	3	4	36	Requires level 1 Treatment
P563	1	4	7	81	Requires level 1 Treatment
P556	2	0	10	73	Requires level 1 Treatment
P557	1	2	9	84	Requires level 1 Treatment
P558	1	1	10	85	Requires level 1 Treatment
P559	1	2	9	84	Requires level 1 Treatment
P403	2	1	9	71	Requires level 1 Treatment
P398	1	3	8	82	Requires level 1 Treatment
P399	2	1	9	71	Requires level 1 Treatment
P400	0	2	10	98	Good
P401	1	2	9	84	Requires level 1 Treatment
P005	1	1	10	85	Requires level 1 Treatment

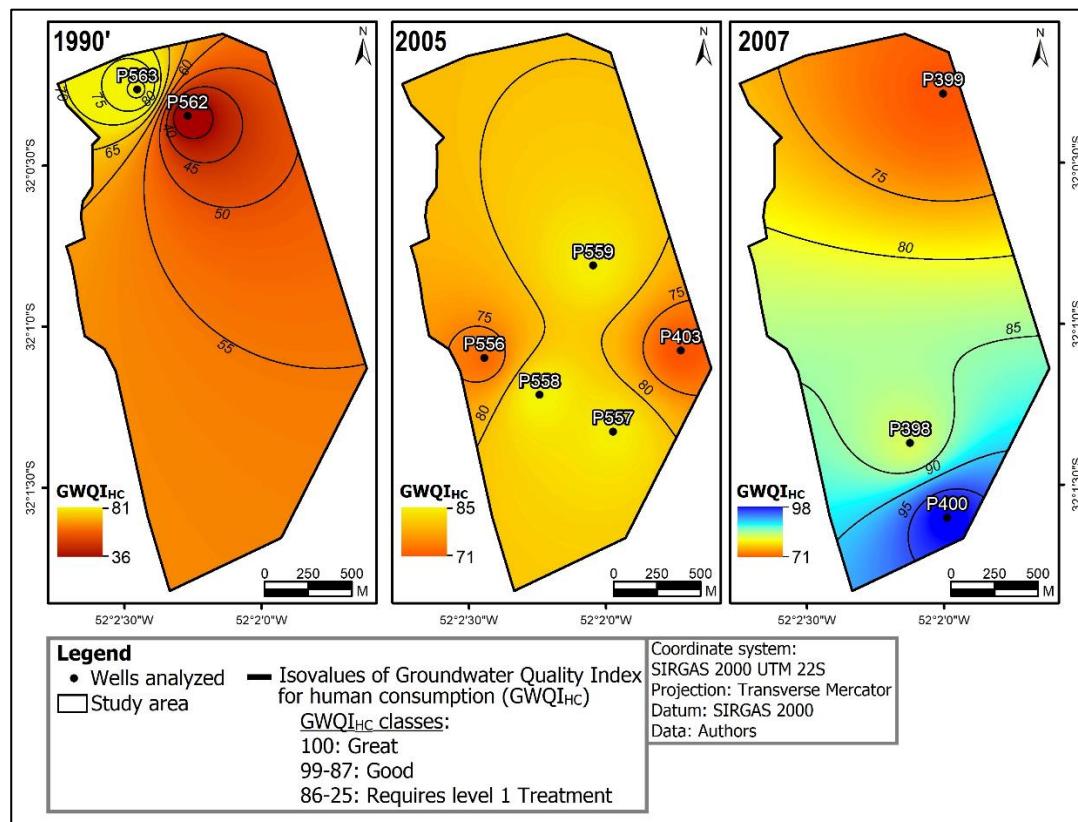


Figure 8. Spatial-temporal distribution of Groundwater Quality Index for human consumption ($GWQI_{HC}$) values in São José do Norte (RS/Brazil). Contour interval of 5 points.

Alkalinity was the most frequent parameter above MAC ($n= 9$; 64%), followed by iron ($n = 3$; 21%) and hardness ($n= 2$; 14%). Alkalinity is the ability of water solutes to neutralize acids and it is related to bicarbonate and carbonate content (Chapman and Kimstach, 1996). The main carbonate source for groundwater is the fraction of CO₂ gas in the atmosphere contained in the soil, biological production of carbon dioxide and biological reduction of sulfates and carbonate minerals (Hem, 1985; DNR-DW, 1996). Calcium and alkalinity content contributes to the stability and control of corrosivity in tubes and machines (WHO, 2011).

Iron concentration may be related to anthropogenic influence, such as sewage and oxidation of well liners and tubes (PNS, 2018). Many wells in the town region had not followed the construction technical standards and were close to several contamination sources (Reginato *et al.*, 2008). Iron can create a bitter taste in the water, a reddish appearance and stains on porcelain tiles and fabrics (Swenson and Baldwin, 1965). Thus, the population may refuse to drink the water with high iron content.

High levels of hardness may be related to the lithology formed by layers of sandy and sandstones containing carbonate shells (SIAGAS, 2020). Shell is a calcium source for the environment, which in turn increases the hardness value (Santos, 2008). The high hardness value makes soap production difficult and may reduce the population's interest in drinking this water due to the unpleasant taste (PNS, 2018).

Potassium was not indexed to GWQI_{HC} because not all samples had this element analyzed, as seen in Table 1. However, the potassium concentration draws attention. According to the European Union Water Quality Standard for human consumption (CEU, 1980), the GV for potassium is 10 mg/L and the MAC is 12 mg/L. The P562 and P563 samples had potassium concentration of 16.2 mg/L and 20.5 mg/ L, respectively. Three samples (P557, P559 and P399) demonstrated potassium levels below, but close to the GV limit. Possible sources of potassium in town groundwater are residential sewage and urban runoff (PNS 2018; Chapman and Kimstach, 1996). The higher potassium concentration produces a salty taste in the water (PNS, 2018). People with diabetes, heart diseases as hypertension, kidney diseases and hyperkalaemia should be careful before drinking this water. (PNS, 2018; WHO, 2011).

High electrical conductivity and chloride, sodium, sulfate, potassium can initially indicate salinization and saltwater intrusion (Custodio and Llamas, 1983; Spechler, 1994; Almeida and Silva Júnior, 2007; PNS, 2018). Some samples had chloride and sodium content classified in the MAC-GV class, indicating that the water suitability for consumption has been influenced, but this class is not an intrusion indicator. Only in the P562 sample the electrical conductivity, chloride, sodium, sulfate, potassium demonstrated high concentration for human drinking purposes, but not as higher or close to the seawater contents.

Conclusion

Chemical analysis, ionic ratios, equation of the fraction of saltwater in the groundwater (f_{sea}) and the Seawater Intrusion Groundwater Quality Index (GQI_{SWI}) proved different yet complementary results. These tools' results were in line with themselves, which reflects the consistency of the data set and methodology. These tools quickly categorized the groundwater samples according to its hydrogeochemistry and salinity level.

The GQI_{SWI} is a newly developed instrument that had great potential to assist this salinization study. Groundwater Quality Index for human consumption (GWQI_{HC}) compiled several physical-chemical data and water quality standards values into a single value. This streamlined understanding of the groundwater suitability for human drinking purpose. Results of GWQI_{HC} demonstrated that groundwater was unfit for human consumption, requiring treatment measures for human supply. Groundwater was regular for irrigation purpose.

Mapping of f_{sea} , GQI_{SWI} and GWQI_{HC} values enabled the understanding of its distribution in the geographic space and allowed the association with natural and anthropogenic influences. Salinization process was not detected during the sampling period in the free coastal aquifer by the methodology applied in this study.

It is recommended that future studies observe the possible effects of climate seasonality on hydrogeochemical behavior and the presence of human external influences, such as runoff and poor well conservation, as influencers on hydrogeochemistry. As a way to complement the current study, it is suggested that other salinization detection methodologies be employed, especially those applied *in situ* through the seasons. Continuous hydrogeochemical monitoring including more wells mainly in the northern region is indicated to assist in the shallow aquifer management.

References

- Abu Salem, H. S., Gemail, K. S., Junakova, N., Ibrahim, A., Nosair, A. M. (2022) An Integrated Approach for Deciphering Hydrogeochemical Processes during Seawater Intrusion in Coastal Aquifers, *Water*, **14**(7), 1165. <https://doi.org/10.3390/w14071165>
- Ahmed, M. T., Monir, M. U., Aziz, A. A., Hasan, Y., Khan, M. F. H., Islam, K., Hasan, M., Biswas, B.K., Woobaiddullah, A.S., Samad, A., Ahmed, F.F., Rifat, S.I., Noman, A.A., Faruque, J. (2022) Hydrochemical investigations of coastal aquifers and saltwater intrusion in severely affected areas of Satkhira and Bagerhat districts, Bangladesh, *Arabian Journal of Geosciences*, **15**(8), 1-22. <https://doi.org/10.1007/s12517-022-09955-x>
- Aladejana, J. A., Kalin, R. M., Sentenac, P., Hassan, I. (2021) Groundwater quality index as a hydrochemical tool for monitoring saltwater intrusion into coastal freshwater aquifer of Eastern Dahomey Basin, Southwestern Nigeria, *Groundwater for Sustainable Development*, **13**, 100568. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100568>
- Almeida, G.M., Silva Júnior, G.C. (2007) Fatores Hidrogeológicos no Estudo da Intrusão Salina em Aqüíferos Costeiros da Região Litorânea do Município de Maricá – RJ. *Anuário do Instituto de Geociências*, **30**(2), 104-117.

- ANA, Agência Nacional de Águas (2010) *Rio Grande do Sul: resultados por município, São José do Norte – RS*. Accessed 26 March 2022, available: <http://atlas.ana.gov.br/Atlas/forms/analise/Geral.aspx?est=3>
- Appelo C.A.J., Postma, D. (2005) *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd ed., Netherlands, A.A. Balkema Publishers, 683 pp.
- Bear J., Cheng, A.H.D., Sorek, S., Ouazar, D., Herrera, I. (Eds). (1999) *Theory and Applications of Transport in Porous Media: Seawater Intrusion in Coastal Aquifers — Concepts, Methods and Practices*, Springer-Science & Business Media, Norwell, 642 pp.
- Bertrand, G., Hirata, R., Pauwels, H., Cary, L., Petelet-Giraud, E., Chatton, E. et al. (2016) Groundwater contamination in coastal urban areas: Anthropogenic pressure and natural attenuation processes. Example of Recife (PE State, NE Brazil), *Journal of contaminant hydrology*, **192**, 165-180. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.07.008>
- BIS, Bureau of Indian Standards (2012) *Indian standard drinking water—specification (second revision)*, Drinking Water Sectional Committee, FAD 25, New Delhi. Accessed 20 March 2022, available: <https://cgwb.gov.in/Documents/WQ-standards.pdf>
- Burrough, P.A., McDonnell, R.A. (1998) *Principles of Geographical Information Systems*. Oxford University Press, Oxford, 333 pp.
- Candiago, P.M., Michalski, E.Z., Reginato, P.A.R., Lanzer, R.M. (2019) Impacto da ocupação humana e do uso turístico na qualidade da água de poços no Litoral Médio-Norte do Rio Grande do Sul, *XXVII Encontro de Jovens Pesquisadores, IX Mostra Acadêmica de Inovação e Tecnologia*. Caxias do Sul, Brazil.
- CEC, Council of the European Communities (1998) Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998, on the quality of water intended for human consumption. Accessed 20 March 2022, available: <https://data.europa.eu/eli/dir/1998/83/oj>
- CEU, Council of the European Union (1980) Council Directive of 15 July 1980, relating to the quality of water intended for human consumption (80/778/EEC). Accessed 20 March 2022, available: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1980/778/oj>
- Chapman, D., Kimstach, V. (1996) Selection of water quality variables. In UNESCO, WHO, UNEP, *Water Quality Assessments – A guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring*, 2nd ed, Cambridge University Press, Great Britain, 74 – 133.
- Cordeiro, G.G. (2001) *Qualidade de água para fins de irrigação (conceitos básicos e práticas)*, Embrapa Semi-Árido, Pernambuco, Brazil, 32 pp. ISSN 1516-1633.
- CPRM, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (2020) *Geologia e Recursos Minerais do Estado de Rio Grande do Sul - Escala 1:750.000*, Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, CPRM, Brazil.
- Custodio E., Llamas, M.R. (1983) *Hidrologia subterrânea*, Omega, Barcelona, 2350 pp.
- Custodio, E.G., Bruggeman, G.A. (1987) *Groundwater problems in coastal areas*, Unesco, Belgium, 596 pp.
- DNR-DW, Department of Natural Resources/Division of Water (1996) *Water Resource Availability in the Maumee River Basin, Indiana*, Authority of State of Indiana, Indiana, 235 pp.
- Durov, S.A. (1948) Natural waters and graphic representation of their composition, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **59**, 87–90.
- Eurostat (2013) Archive: Coastal regions - population statistics. Accessed 17 March 2022, available: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Archive:Coastal_regions_-_population_statistics
- FAO, Food and Agriculture Organization (1997) *Seawater intrusion in coastal aquifers: guidelines for study, monitoring and control - vol. 11*, Food & Agriculture Org, Rome, 152 pp.
- Fitts, C.R. (2013) Groundwater Chemistry. In Fitts, C.R. (Eds.), *Groundwater Science*, 2nd ed., Academic Press, Boston, 421-497

- Gueddari, H., Akodad, M., Baghour, M., Moumen, A., Skalli, A., El Yousfi, Y., Ismail, A., Chahban, M., Azizi, G., Hmeid, H.A., Zahid, M. (2022) The salinity origin and hydrogeochemical evolution of groundwater in the Oued Kert basin, North-eastern of Morocco, *Scientific African*, **16**, e01226. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01226>
- Hem, J.D. (1985) *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*, 3rd ed., US Geological Survey Water-Supply Paper, Charlottesville, 263 pp. <https://doi.org/10.3133/wsp2254>
- Horák-Terra, I., Mirlean, N., Ferraz, A.H. (2019) Arsenic redistributive accretion in interdune marshes and its impact on groundwater contamination of coastal plains (southern Brazil), *Environmental Earth Sciences*, **78**(16), 515.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2002) *Mapas exploratórios de solos do estado do Rio Grande do Sul – Escala 1:1.000.000*, Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão, IBGE, Diretoria de Geociências (DGC), Brazil.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2011) *Atlas geográfico das zonas costeiras e oceânicas do Brasil*, IBGE, Rio de Janeiro.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2017) *Informações Ambientais*. Accessed 26 March 2022, available: ftp://geoftp.ibge.gov.br/informacoes_ambientais/geologia/levantamento_geologico
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2019) *Panorama – São José do Norte*. Accessed 20 March 2022, available: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/sao-jose-do-norte/panorama>
- Idowu, T. E., Jepkosgei, C., Nyadawa, M., Korowe, M. O., Waswa, R. M., Lasisi, K. H., Kiplangat, N., Munyi, J., Ajibade, F. O. (2022) Integrated seawater intrusion and groundwater quality assessment of a coastal aquifer: GALDIT, geospatial and analytical approaches, *Environmental Science and Pollution Research*, **29**(24), 36699-36720. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18084-z>
- Khawla, K., Mohamed, H. (2020) Hydrogeochemical assessment of groundwater quality in greenhouse intensive agricultural areas in coastal zone of Tunisia: Case of Teboulba region, *Groundwater for Sustainable Development*, **100335**. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100335>
- Lima, L. A. (2019) *Evolução hidrogeoquímica das águas subterrâneas do aquífero Emborê-Bacia de Campos-RJ*, Tese (Doutorado Geoquímica), Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.
- Machado, F.P. (1950) *Contribuição ao estudo do clima do Rio Grande do Sul*, SERGRAF/IBGE, Rio de Janeiro. 91 pp. ISBN: 2408113600
- Marques, C.A., Carvalho, M.R., Taborda, R. (2020) Aquifer Contamination by Coastal Floods in the Plain of Costa Da Caparica, Almada (Portugal). In Fernandes F., Malheiro A., Chaminé H., (Eds), *Advances in Natural Hazards and Hydrological Risks: Meeting the Challenge. Advances in Science, Technology & Innovation (IEREK Interdisciplinary Series for Sustainable Development)*. Springer Cham, 192 pp. https://doi.org/10.1007/978-3-030-34397-2_3
- Menezes, J.M. (2009) *Índice de Qualidade de Água Subterrânea aplicado em área de Aquíferos cristalinos com uso agrícola: bacia do Rio São Domingos*. Tese (Doutorado Geology), Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 189 pp.
- Michalski, E.Z., Susin, V., Reginato, P.A.R., Lanzer, R.M. (2012) Contaminação das águas subterrâneas na região costeira do Rio Grande do Sul. In *XX Encontro de Jovens Pesquisadores, II Mostra Acadêmica de Inovação e Tecnologia*. Caxias do Sul, Brasil. Accessed 19 March 2022, available: <http://www.jovenspesquisadores.com.br/2012/restrito/uploads/posters/1348489261.pdf>
- Ministério da Saúde (2017) *Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017*. Accessed 19 March 2022, available: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html
- Mobus, G. (2003) *Qualigráf: software para interpretação de análises físico-químicas, versão Beta*. Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos–FUNCEME, Fortaleza.

- National Research Council (1984) *Groundwater contamination*. National Academy Press, Washington D.C., 191 pp.
ISBN 0-309-03441-8
- NHMRC, National Health and Medical Research Council (2011) *Australian drinking water guidelines paper 6 national water quality management strategy*. Canberra, National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Australia.
- NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration (2020) Economics and Demographics. Accessed 17 March 2022, available: <https://coast.noaa.gov/states/fast-facts/economics-and-demographics.html>
- Piper, A.M. (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses, *Eos, Transactions American Geophysical Union*, **25**(6), 914-928.
- PNS, Province Of Nova Scotia (2018) *The Drop on Water: Fact Sheets*. Accessed 08 April 2022, available: <https://novascotia.ca/nse/water/thedropontwater.asp>
- Projeto MapBiomas (2020) *Coleção 6.0 da Série Anual de Mapas de Uso e Cobertura da Terra do Brasil*. Accessed 06 Dezember 2021, available: <http://mapbiomas.org>
- Reginato, P.A.R., Brancher L., Schafer A.L., Lanzer R.M. (2008) Poços como vetores de contaminação: O caso dos aquíferos da planície costeira do Rio Grande do Sul, *XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*, Rio Grande do Sul, Brazil.
- Richards, L.A. (Ed.) (1954) *Diagnosis and Improvement of saline and alkali soils*. Government Printing Office, Washington, D.C., 166 pp.
- Rueda, V.R., Pérez, A., Vargas, E.R.M. (2018) Saline intrusion on a coastal aquifer, *International Journal of Hydrology*, **2**(5), 555–558.
- Sabino, H., Menezes J. (2019) Potabilidade da água subterrânea de São José do Norte (RS): análise a partir do índice IQAS_{CH}, *VII Simpósio de Gestão Ambiental e Biodiversidade (SIGABI)*. UFRRJ, Três Rios, Brazil
- Sabino, H., Menezes, J., Lima, L.A. (2020) Indexing the groundwater quality index for human consumption (GWQI_{HC}) for urban coastal aquifer assessment, *Environmental Earth Sciences*, **79**, 167. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-8882-z>
- Sangadi, P., Kuppan, C., Ravinathan, P. (2022) Effect of hydro-geochemical processes and saltwater intrusion on groundwater quality and irrigational suitability assessed by geo-statistical techniques in coastal region of eastern Andhra Pradesh, India, *Marine Pollution Bulletin*, **175**, 113390. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113390>
- Santos, A.C. (2008) Qualidade das Águas Subterrâneas. In Feitosa, F.A.C., Manoel Filho, J., Feitosa, E. C., Demetrio, J.G.A. (Eds.), *Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações*, 2nd ed., CPRM, Rio de Janeiro, 323-424.
- Scherer, M., Sanches, M., Negreiros, D.H. (2010) Gestão das zonas costeiras e as políticas públicas no Brasil: um diagnóstico. In Barragán Muñoz, J.M. (Coord.), *Manejo Costero Integrado y Política Pública en Iberoamérica: Un diagnóstico. Necesidad de Cambio*, Red IBERMAR (CYTED), Cádiz, 291-330.
- Schoeller, H. (1956) *Géochimie des eaux souterraines: application aux eaux des gisements de pétrole*. Société des éditions Technip, Paris.
- SIAGAS, Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (2022) SIAGAS. Accessed 02 January 2022, available: <http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/index.php>
- Spechler, R.M. (1994) *Saltwater Intrusion and Quality of Water in The Floridan Aquifer System, Northeastern Florida*, U.S. Geological Survey, USA, 76 pp. <https://doi.org/10.3133/wri924174>
- Stiff Jr, H.A. (1951) The interpretation of chemical water analysis by means of patterns, *Journal of Petroleum Technology*, **3**(10), 15-3.
- Swenson, H.A., Baldwin, H.L. (1965) *A primer on water quality*. Department of the Interior, Geological Survey, United States Government Printing Office, Washington, 27 pp. <https://doi.org/10.3133/7000057>
- Tagliani, C.R.A. (2002) *A mineração na porção média da Planície Costeira do Rio Grande do Sul: Estratégia para a gestão sob um enfoque de Gerenciamento Costeiro Integrado*. Tese (Doutorado Geociências) Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

- Thirumurugan, M., Elango, L., Senthilkumar, M., Sathish, S., Kalpana, L. (2019) Groundwater Management in Alluvial, Coastal and Hilly Areas. 109-119 p. In Ray S., (Ed), *Ground Water Development - Issues and Sustainable Solutions*, Springer, Singapore, 349 pp. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-1771-2>
- Tibbetts, J. (2002) Coastal cities: living on the edge. *Environmental Health Perspectives*, **110** (11), 674-681.
- Tomaszkiewicz, M., Najm M. A., El-Fadel, M. (2014) Development of a groundwater quality index for seawater intrusion in coastal aquifers, *Environmental Modelling & Software*, **57**, 13-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.03.010>
- Tomazelli, L. J., Villwock, J. A. (2005) Mapeamento geológico de planícies costeiras: o exemplo da costa do Rio Grande do Sul, *Gravel*, **3**(1), 109-115.
- Tomazelli, L.J., Dillenburg, S.R., Villwock, J.A. (2000) Late quaternary geological history of Rio Grande do Sul coastal plain, southern Brazil, *Revista Brasileira de Geociências*, **30**(3), 474-476.
- Tsihrintzis, V.A., Hamid, R., Fuentes, H. R. (1996) Use of Geographic Information Systems (GIS) in Water Resources: A Review, *Water Resour Manage*, **10**, 251-277.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency (2009) *National primary drinking water regulations*. Accessed 20 Mar 2022, available: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>
- WHO, World Health Organization (2011) *Guidelines for Drinking-water Quality*, 3rd ed, World Health Organization, Malta WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, Switzerland. ISBN 978 92 4 154815 1
- Wong, P.P., Losada, I.J., Gattuso, J.P., Hinkel, J., Khattabi, A., McInnes, K. L., Saito, Y., Sallenger, A. (2014) Coastal systems and low-lying areas. In Field, C.B., Barros, V.R., Dokken, D.J., et al., (Eds.), *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press., USA, 361-409.
- Zabaleta, J. P. (1998) *Diagnóstico da Agricultura Familiar em São José do Norte – RS*, EMBRAPA-CPACT, Pelotas, 80 pp.

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

MONITORING OF CONTAMINATION OF URBAN SURFACE WATERS IN THE CITY OF CAMPO GRANDE/MS BY HORMONES 17β -ESTRADIOL AND 17α -ETHINYLESTRADIOL USING DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION AND HPLC-UV

Leandro Honório ¹

Deisy S. Lopes ¹

Geovanna V. Freire ¹

Mayara L. de Matos ¹

* João Batista G. de Souza ¹

Recibido el 1 de septiembre de 2022. Aceptado el 6 de marzo de 2023

Abstract

Studies have shown that hormones have endocrine disrupting properties, which characterize them as potentially toxic to the aquatic environment. This study aims to monitor the water along Prosa Stream/Anhanduí River monthly, to evaluate its contamination by the hormones 17β -estradiol (E2) and 17α -ethinylestradiol (EE2). Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) was used for analyte extraction, with acetone as a disperser solvent and carbon tetrachloride as the extraction solvent, followed by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC-UV) as the analytical tool. The results of this application in natural samples indicated the presence of the natural hormone E2 in approximately 72% of the points evaluated, with its concentration values between $48 \mu\text{g L}^{-1}$ and $175 \mu\text{g L}^{-1}$. In contrast, it was not possible to quantify the concentrations of synthetic hormone EE2, as these values were below the detection limit of the analytical method applied. Even though there is no national environmental legislation that limits amounts of hormones in surface water, these contaminations are significant, due to their already known toxicological potential. It was evident that along the river from its origin to the exit of the city there was the appearance and increase of the contamination of the waters by the hormone E2, thus it is clear that the urbanization around the rivers has become an environmental and health problem for providing the contamination of the aquatic environment.

Keywords: 17β -estradiol, 17α -ethinylestradiol, DLLME, endocrine disruptor, surface water.

¹ Laboratório LASO, Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS, Brasil.

*Corresponding author: Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Rua Senador Filinto Muller, 1555, Bairro Universitário, Campo Grande – MS. 79074-460. Brasil. Email: joao.souza@ufms.br

Introduction

Contamination by personal care and hygiene products, drugs, household cleaning chemicals and even nanoparticles (USEPA, 2008) in rivers and streams are currently one of the main issues affecting quality of life in large cities. It happens because the infrastructure for maintaining water quality and sewage sanitation has not grown significantly to follow the population and urbanization growth, especially in developing countries (Ferreira *et al.*, 2020).

Although developing countries may be experiencing economic growth and development, which causes a demographic expansion, the amount of public investment in wastewater treatment infrastructure rarely keeps pace with this demand. Consequently, most urban river systems in emergent nations are subject to water quality deterioration (Capps *et al.*, 2016).

Because urbanization is largely unplanned, the land in these regions is used for multiple different purposes, including urban housing, industrial zones, small-scale urban agriculture, and informal settlements. Mixed land use, combined with a lack of treatment facilities, leads to a wide range of chemical and biological contaminants being introduced into rivers from point sources (Pongmala *et al.*, 2015) (Duvert *et al.*, 2019).

Modern society has been demanding an ever-increasing supply of a variety of products. This has increasingly caused contamination of river and groundwater by various chemical substances (Sorensen *et al.*, 2015). These contaminants are known as emerging contaminants (EC) and because they are not standardized in environmental legislation, they require studies on their toxicological intensities and impacting effects on the environment (Gaffney *et al.*, 2014).

ECs are defined as global organic contaminants with bioaccumulative, toxic and persistent characteristics. Substances such as alkylphenols and derivatives, artificial sweeteners, hormones, pesticides, illicit drugs, and by-products of water disinfection processes, are listed as ECs (Richardson and Kimura, 2016). These substances are transported into the rivers by direct flow or by indirect flow pathways through the subsurface. Variations in precipitation, short term and seasonal, exert direct control over the magnitude and time of entry of these contaminants into aquatic systems (Mouri *et al.*, 2011). This is significant in tropical countries such as Brazil, which face the challenge of intense rainy seasons that often result in high rates of rainwater overflow to urban rivers. High precipitation events can increase the risk of contaminants being transported by rainwater, as well as cause the dilution of sewage and wastewater (Duvert *et al.*, 2019).

Certainly, water is one of the most abundant chemical substances on Planet Earth, pointed out as a natural resource of vital importance for the support and progress of living beings. However, this source is finite, its greatest demands are required for human consumption and, in addition, it has a crucial importance in the industrial, agricultural, livestock and electrical sectors. With the

population increase, accentuated year by year, these sectors have their frenetic amplification resulting in an eventual future scarcity of this natural resource, and in this way, making the use and consumption of water a worldwide complication. As a result, water quality stands out as an issue of great magnitude in the field of Environmental Chemistry (Chong *et al.*, 2010) (Gorga *et al.*, 2015) (Huang *et al.*, 2015).

There is no normative framework or legislation to control these contaminants in the environment. As such, routine environmental monitoring programs do not yet include some of these classes of chemical contaminants (Marcoux *et al.*, 2013).

These contaminants contribute to complications in the endocrine functions of aquatic communities. Substances that are related to the effect on the endocrine system are known as endocrine disruptors and are shown to be increasingly inserted in these ecosystems, being a potential risk to the life of aquatic organisms and even to humans (Gavrilescu *et al.*, 2015) (Benotti *et al.*, 2009).

Studies indicate that some estrogen hormones enter the aquatic environment through domestic effluents, even after conventional treatment, which is insufficient for the elimination of these substances. Estrogenic hormones are extremely active compounds with a wide action potential in the endocrine system (Hamid *et al.*, 2012) (Chang *et al.*, 2011).

Among the various substances with endocrine disrupting properties, the hormones estrogen 17 β -estradiol (E2), which is produced naturally by female mammals, and the synthetic 17 α -ethinylestradiol (EE2), used in contraceptive tablets, have a considerable biological effect, and stand out for being identified in surface water bodies (Racz and Goel, 2010).

Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) is a very efficient technique used for the extraction of hormones in surface waters. This technique is based on the extraction of the analyte by partition between two liquid phases immiscible with each other, an aqueous phase (sample) and an organic phase (mixture of solvents). The solvents mixture consists of an associated disperser and extraction agents, where the disperser solvent, which is soluble in the aqueous sample and the extraction solvent, assists in the process by providing an increase in the contact surface between the extraction solvent (water-insoluble) and the sample by the generation of droplets in the same. This dispersion is formed from the rapid injection of the mixture over the sample (Martins *et al.*, 2012).

Campo Grande, capital of the state of Mato Grosso do Sul, has in its urban area eleven watersheds. Among them, the Anhanduí and Prosa watersheds stand out. One of the main water courses in the city of Campo Grande is the Anhanduí River (SEMAGRO, 2016). The Anhanduí River starts at the confluence of the Prosa and Segredo streams. Because it flows through densely populated regions,

it may receive domestic sewage and/or effluents from commercial establishments along its route, also contributions from other microbasins. One of them is the microbasin of the Prosa Stream, which is in the central and eastern part of the urban area of Campo Grande. It goes through downtown, where part is channeled into the Segredo Stream, forming, from that part on, the Anhanduí River. Occasional releases may be due to the urbanization of the region, along the entire length of the Prosa Stream, and, in collaboration with its other affluents, downgrade the quality of these waters (SEMAGRO, 2016). Much of the extension of this river flows through the central region of the city, serving as a main route for rainwater.

In this context, the object was to optimize an analytical method to detect and measure the hormones E2 and EE2 as contaminants, by monitoring the surface waters of the Prosa Stream and the Anhanduí River monthly, to promote an essential tool for monitoring and evaluating hormones in these aquatic environments.

Experimental

Materials, reagents and chromatographic conditions

To carry out this study, the following reagents were used: Ultrapure water (18.2 MΩ cm); Acetonitrile (HPLC grade), J. T. Baker (Madrid, Spain); Carbon tetrachloride (99.5% PA), Dinâmica (Indaiatuba, Brazil); Hydrochloric Acid (37% PA), Vetec (Duque de Caxias, Brazil); Sodium Chloride (99.00% purity), Dinâmica (Indaiatuba, Brazil); Acetone (UV-HPLC-Spectroscopic grade), Vetec-Fine Chemistry (Duque de Caxias, Brazil); Sodium Hydroxide (97% purity), Vetec, (Duque de Caxias, Brazil); Standards 17 β -estradiol (\geq 98%), Sigma Aldrich (Saint Louis, USA) and 17 α -ethinylestradiol (\geq 98%), Sigma Aldrich (Saint Louis, USA). All solutions were filtered through a syringe filter (0.45 μ m PVDF) and blanks were performed regularly to check the analyte in the reagents used.

The materials used to collect the samples were: a portable pH meter with automatic temperature compensation, Kasvi K39-0014PA (São José do Pinhais, Brazil); a polyvinyl chloride (PVC) container, approximately 1.5 L; a 500 mL stainless steel bucket with an adapted rod; 25 mL amber glass bottles; a thermal box; artificial ice.

The equipment and materials used for the extraction process were: a Vortex Shaker, Fisatom 772, with a fixed speed of 2800 rpm (São Paulo, Brazil); a centrifuge Sigma 4K15 (Osterode am Harz, Germany); PVDF syringe filters with 0.45 μ m porosity and a 25 mm diameter, Filtrilo (Colombo, Brazil); a bench pH meter Hanna HI221 (Barueri, Brazil); a water purifier, Gehaka OS 50LX TQ (São Paulo, Brazil); 15 ml Falcon conical tubes, Cralplast (Cotia, Brazil); an analytical balance, Precisa XT-220A (Contagem, Brazil); micropipettes (10-100; 100-1000; 500-5000 μ L), Labmate Pro, Satorius (Gottingen, Germany); a 50 μ L glass syringe, Hamilton (Darmstadt, Germany).

Chromatographic analyzes were performed in ambient temperature with a Varian Prostar liquid chromatograph with UV detector, model 320 – 20 µL manual injector; mobile phase acetonitrile/water, using the isocratic method 50/50 (v:v), with a total analysis time of 10 minutes at a flow rate of 1.0 mL min⁻¹ and a wavelength adjusted to 281 nm; stationary phase column C18; ID 4.6 mm x 150 mm length; 5 µm particle size from Zorbax brand (Santa Clara, USA), guard-column with cartridge SB-C18, ID 4.6 x 12.5 mm length, 5 µm particle size from Zorbax brand (Santa Clara, USA).

Analytical methodology – HPLC-UV

Recovery studies of the analytes of interest were carried out using a mix of the hormones E2 and EE2 with a concentration of 5 mg L⁻¹. Injections were performed using the full loop technique (volumes of 25 µL). As the proportion of the mobile phase becomes less polar, increasing the amount of acetonitrile, the intensity of the chromatographic peaks improved significantly, however, it was noticed that the approximation of the retention times of the analytes impaired the chromatographic separation. A mixture of acetonitrile/water 50/50 (v/v) was the proportion of the mobile phase that showed the best separation between hormones. The flow was maintained at 1.0 mL min⁻¹. Equipment and sample blanks were evaluated to determine the need to use an internal standard during the analyses.

DLLME procedure

The collected samples were submitted to a previous treatment, aiming at the extraction of the analytes of interest. The DLLME technique was chosen for the treatment of raw samples because of its low cost, as well as speed and high efficiency in the extraction of target analytes (Martins *et al.*, 2012). After verifying in the literature that most closely approximated the objective of the present study, the work of Hadjmhommadi and Ghoreishi (2011) was selected as a basis.

The solvents dichloromethane, chloroform and carbon tetrachloride as extraction solvent, and methanol, acetonitrile and acetone as disperser solvent were tested. The combinations used initially were 1 mL of disperser solvent, 50 µL of extraction solvent and 5 mL of sample. The solvents pair that formed the dispersion properly was acetone/carbon tetrachloride. Both were filtered through a hydrophobic PVDF syringe filter. A mixture of those two solvents was injected directly into the raw samples collected from the surface waters. After, this mixture (raw sample plus disperser-extraction solvent pair) was subjected to mechanical stirring in a vortex and subsequent centrifugation.

After centrifugation, 25 µL of the resulting sedimented phase was collected with a glass microsyringe and this volume was injected into the chromatographic system. The entire extraction procedure was adapted according to the work of Hadjmhommadi and Ghoreishi (2011) and a schematic of the process is shown in Figure 1.

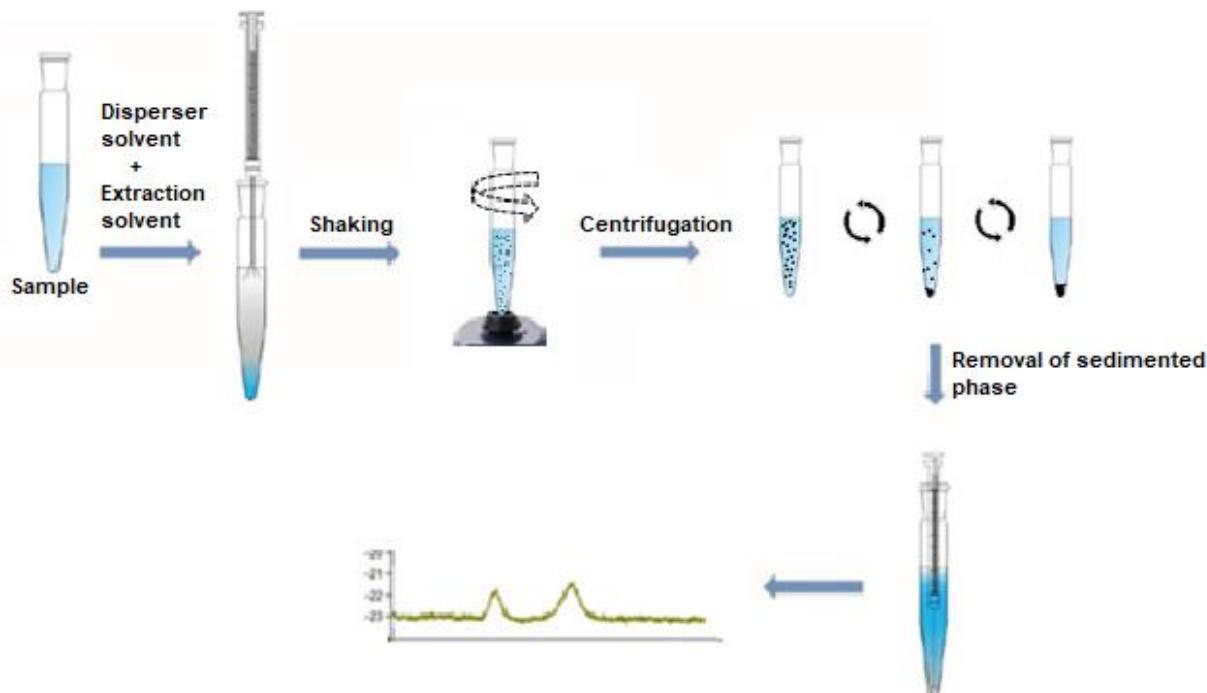


Figure 1. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) procedure (adapted from Hadjimohammadi and Ghoreishi, 2011).

The DLLME technique was optimized to satisfy the best extraction conditions, considering the reality of the laboratory and available equipment. For this, a surface water matrix was used, free of the target analytes and spiked with a mix of hormones with a concentration of $80 \mu\text{g L}^{-1}$. This allowed the evaluation of the following parameters: volume of the disperser solvent, volume of the extraction solvent, time of mechanical agitation in the vortex, ionic strength (% w/w of NaCl), pH of the samples, time and speed for centrifugation.

Sampling points

To monitor the waters of the Prosa Stream and the Anhanduí River, seven sampling points were established along the urban route of their water bodies. The monitoring points were selected considering the proximity of the source of the streams/rivers, mixing environments with other contributors, and indicative scenario of discharges that could interfere in the water quality. The collections were carried out in monthly campaigns from January to June 2019. Figure 2 shows the location of the collection points along the Prosa Stream and Anhanduí River.

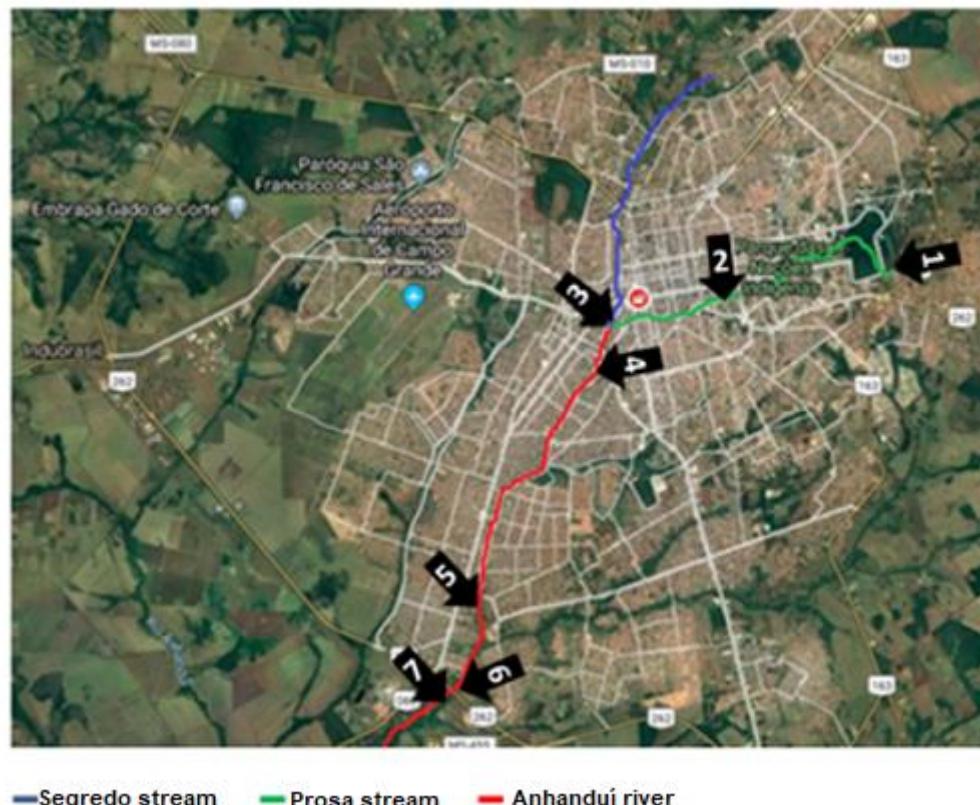


Figure 2. Location of the collection points along the Prosa Stream and Anhanduí River (Google Earth 2019).

Collections and field analyzes

The collections were carried out as described in “Guia Nacional de Coletas e Preservação de Amostras da Agência Nacional de Águas” (National Sample Collection and Preservation Guide of the National Water Agency) (CETESB, 2011) and the equipment used for sampling was made by the laboratory team itself. At each collection point the equipment was cleaned with deionized water and rinsed with water from the sampling point intended for collection.

Throughout the samplings carried out, field data was collected: the temperature of the samples (varying between 20°C and 29°C); the ambient temperature (varying between 21°C and 30°C); and the pH of the samples. The samples, after being collected, were placed in amber glass bottles and coded, then kept in a cooled box containing artificial ice for cooling. After this step, they were sent to the laboratory and stored in a refrigerator (between 4°-6°C). After 24h the extraction procedure was performed.

Results and discussion

Optimization of DLLME extraction parameters

For this purpose, a surface water matrix free of the target analytes was spiked with a mix of hormones at a concentration of 80 µg L⁻¹.

Volume of the extraction solvent

It is ideal that the extraction solvent has low water solubility, ensuring adequate separation of the organic phase after the extraction process, and a relatively high boiling temperature to avoid losses during the extraction process. In addition to those characteristics, it is important that the extraction solvent has good extraction efficiency for the analytes of interest (Liu *et al*, 2010).

The study of the effects of the variation of the extraction solvent volume was performed by fixing the volume of 1mL to the disperser solvent (acetone) and adding several volumes of the extraction solvent (carbon tetrachloride, CCl₄), constituting a mixture of disperser-extraction solvents. Volumes from 80 µL to 110 µL of the extraction solvent – CCl₄ were used. The results are shown in Figure 3.

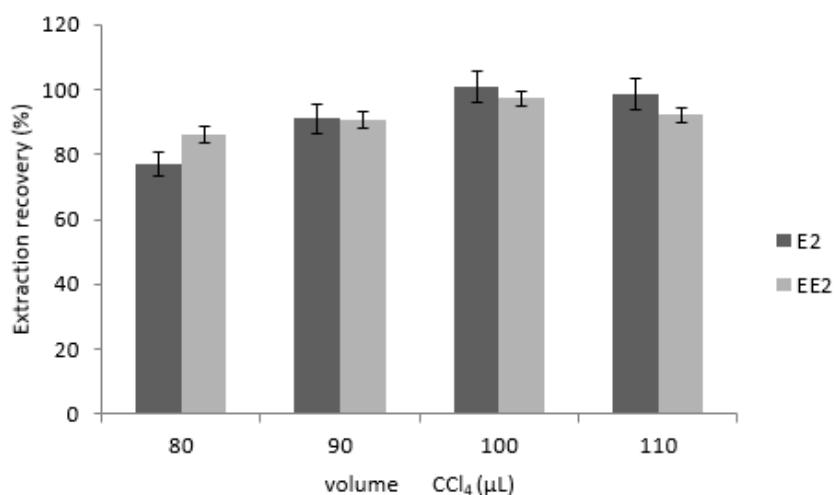


Figure 3. Effect of the variation of the volume of the extraction solvent (carbon tetrachloride – CCl₄ – µL) on the recovery of the hormones E2 (17β-estradiol) and EE2(17α-ethinylestradiol), n=3.

It is natural that the increase in the percentage of recovery of the analytes is favored with greater volumes of the extraction solvent. It was observed that the increase in CCl₄ resulted in greater recovery of the analytes and that from 100 µL of the extraction solvent the recovery of the analytes apparently kept it in a constant state, mostly for the hormone E2. With the intent of using smaller amounts of the extraction solvent, it seemed convenient to use a volume of 100 µL.

In Figure 3, the standard deviation bar, when analyzing the extraction using 90 μL or 100 μL , did not allow a conclusion of which volume of the extraction solvent resulted in better recovery behaviors. Using a Student t test, the null hypothesis was tested between the average of the groups referring to the volumes of 90 μL and 100 μL of the extraction solvent, in other words, null hypothesis (H_0) – the averages of the two groups were equal, versus alternative hypothesis (H_a) – in which these averages were, in fact, different. Establishing a 95% confidence level, the $t_{\text{calculated}}$ value was 2.997 for the set of hormone E2 and 6.286 for the set of hormone EE2, against a t_{table} value equal to 2.776. Therefore, in both sets $t_{\text{calculated}}$ was greater than t_{table} , so the H_0 hypothesis was rejected, and it was concluded that there is a significant difference between the averages of the two groups tested. Thus, the volume of 100 μL of the CCl_4 was established as an extraction solvent for the sequence of this work.

Volume of the disperser solvent

Volumes of acetone solvent used as disperser solvent, in portions of 0.25 mL to 2 mL, were evaluated. For this, the fixed volume of 100 μL to the CCl_4 was maintained. Figure 4 shows the effect resulting from the variation of the volume of the disperser solvent in the recovery of the hormones E2 and EE2.

It was observed that there was a gradual increase in recovery up to the volume of 1.0 mL of acetone where the greatest recovery was obtained. This happened because volumes below 1.0 mL of the disperser solvent were not enough to completely disperse the extraction solvent over the sample, resulting in low recoveries of the analytes (Krylov *et al*, 2011).

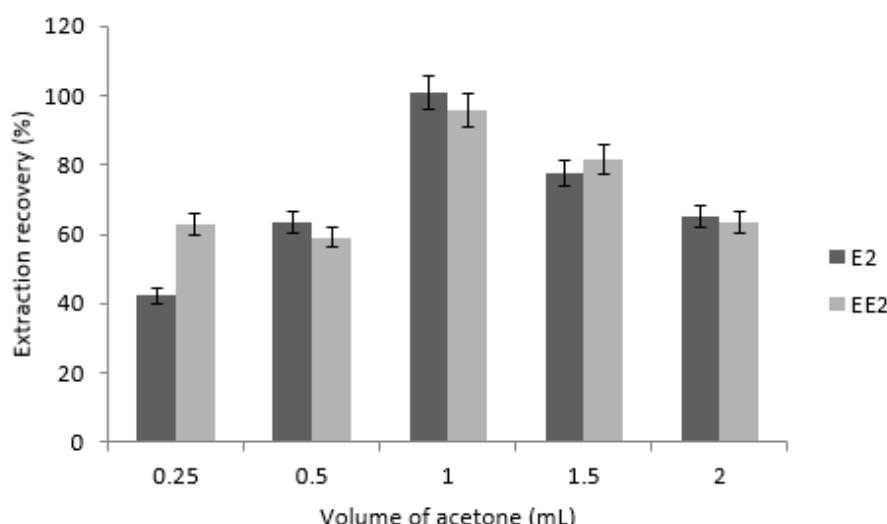


Figure 4. Effect of the variation of the volume of the disperser solvent (acetone – mL) on the recovery of the hormones E2 (17 β -estradiol) and EE2(17 α -ethinylestradiol), n=3.

At the volume of 1.5 mL of acetone and above the recoveries of the analytes decreased. This drop can be attributed to the increase in the volume of the disperser solvent that contributed to increase the solubilization of the hormones E2 and EE2 in the aqueous phase, resulting in smaller recoveries (Krylov *et al*, 2011).

This behavior was clearly seen in Figure 4, when 1.0 mL of the disperser solvent was used, the best result of hormone recovery was obtained. Thereby, this volume of acetone was established as a disperser solvent for the sequence of the studies.

Ionic strength

Figure 5 indicates successive increases in hormone recovery due to the increase in NaCl concentration (% w/w). The volumes of 1 mL of acetone (disperser) and 100 µL of the CCl₄ (extraction solvent) were used for these analyses. This increase is more evident in the recovery of the hormone E2 until it reaches the concentration of 2% (w/w) of NaCl in the aqueous phase, after that point a slight response decay happens. This decay can be attributed to the greater interaction of the salt ions and the analytes, reducing the ability of the analytes to move to the extraction solvent dispersed in the aqueous sample and, therefore, reducing their recovery. However, when considering the standard deviations, two groups stand out, those with NaCl concentrations of 1% and 2% (w/w).

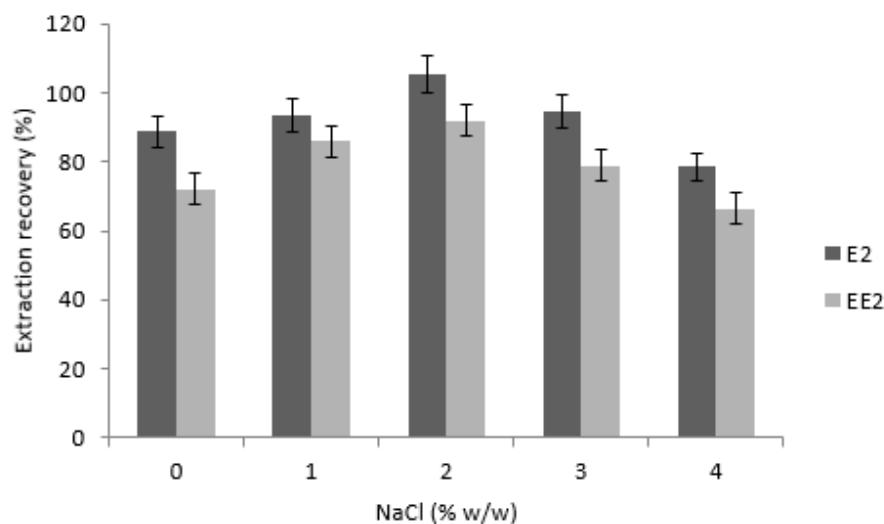


Figure 5. Effect of variation in NaCl concentration (% w/w) on the recovery of hormones E2 (17β-estradiol) and EE2(17α-ethinylestradiol), n=3.

Two hypotheses were tested to verify if there was a significant difference between the averages of those two groups, with a concentration of 1% and 2% (w/w) of NaCl. A Student *t* test with a 95% confidence level was applied, with the null hypothesis implying that the averages of the two groups studied were equal – H₀, and the alternative hypothesis implying that the averages between the two groups studied were different – H_a. The studied groups, with NaCl concentration (% w/w) of 1% and 2%, presented *t*_{calculated} values equal to 4.739 and 6.265, respectively for the hormones E2 and EE2. As both values were higher than the *t*_{table} value, which was equal to 2.776, hypothesis H₀ was rejected, and hypothesis H_a was accepted. There is a significant difference between the average of the groups whose NaCl concentration (% w/w) is 1% and 2%. Thus, for the following analyzes, 2% NaCl (% w/w) was added to the aqueous sample.

Mechanical stirring time (vortex)

The extraction time in the DLLME is defined as the distance between the injection of the disperser/extraction solvent mixture in the aqueous phase and the end of the centrifugation. The stirring time is an important step, as it allows the transfer of the analytes that are in the aqueous phase to the extraction solvent dispersed in it, since the disperser solvent is soluble in the aqueous phase. For this, a vortex shaker was used, varying the stirring time in the time range from 0.5 to 2.0 minutes, and all the optimized conditions evaluated before were applied.

The best recovery obtained was in the agitation time of 1.0 minute. After this time, the decrease in the percentage of recovery of the analytes was noted. This behavior can be attributed to the solubilization of the disperser solvent in the aqueous phase. Thus, 1.0 minute was established as the ideal mechanical agitation time conditioned for this study.

Centrifugation time and rotational speed

For the evaluation of the resulting effect from the centrifugation time variation in the recovery of the hormones E2 and EE2 (n=3), the times of 1.0 to 7.0 minutes of centrifugation were considered, keeping all other previously optimized conditions. The percentage of recovery for the hormones did not suffer significant influence of centrifugation times of 1.0 and 3.0 minutes. On the other hand, with 5.0 minutes of centrifugation better results of recovery of the analytes were observed. After, the recovery response decays. Therefore, the time of 5.0 minutes was established for the sequence of studies.

The evaluated speeds were 1,000; 3,000 and 5,000 revolutions per minute (rpm). The percentages of recovery for the hormones showed a small variation, having an almost constant behavior for rotations of 3,000 and 5,000 rpm, conditioned to their standard deviations. A Student *t* test was applied with a 95% confidence level. H₀ hypotheses were tested – in which the averages of the

groups whose centrifuge rotation is 3,000 rpm are equal to the averages of the groups whose centrifuge rotation is 5,000 rpm – against the alternative hypothesis, H_a , where these averages were different.

The $t_{\text{calculated}}$ value was 3.251 for the set of hormone E2, and 5.498 for the set of hormone EE2. As both values were greater than the t_{table} value, which was equal to 2.776, the null hypothesis (H_0) was rejected. The averages of the groups whose centrifuge rotation is 3,000 rpm was significantly different from the averages of the groups whose centrifuge rotation was 5,000 rpm. The alternative hypothesis (H_a) was accepted. Thus, the rotational speed of the centrifuge at 5,000 rpm was established as ideal, according to the tools adopted in this work, for further studies.

Sample pH

The increase in pH results in better recovery values from the extraction of analytes. This behavior is not observed in a basic environment. The best recovery values were obtained between pH 6.0 and pH 7.0 (maintaining all other optimized conditions for the DLLME). These two groups were submitted to a Student t test, assuming a 95% confidence level. Two hypotheses were evaluated: null hypothesis, H_0 , in which the average of the two groups were equal, and the alternative hypothesis, H_a , in which the averages of the two groups under study were significantly different.

$t_{\text{calculated}}$ values equal to 1.200 and 1.667 were obtained for the set of hormone E2 and EE2, respectively. The $t_{\text{calculated}}$ values were lower than the t_{table} value, which was equal to 2.776. Therefore, the H_0 hypothesis was accepted, meaning that of the pH 6.0 and pH 7.0 groups were equal, with no significant difference between these groups, both for the hormone E2 and for EE2.

The results of this test made it possible to work with the raw samples, directly collected in the field, according to the nature of each water body studied and shown in Figure 6. Thus, it was not necessary to add reagents to correct the pH in the collected samples, considering that surface waters normally have pH values varying within the range of pH 6.0 to pH 7.0.

The pK_as values for the natural hormone E2 and EE2 are 10.2 and 10.05, respectively, which means that the analytes are very weak acids, the non-dissociated forms prevails in the samples in neutral conditions, which facilitate the interaction with the extraction solvent (Aquino *et al*, 2013). These hormones, in high pH are converted in their ionized forms by loosing protons to the hydroxide ions, and because of the polar character that they assumed become more soluble in water than in the organic solvents (Ben Fredj *et al.*, 2015) being unsuitable to the microextraction.

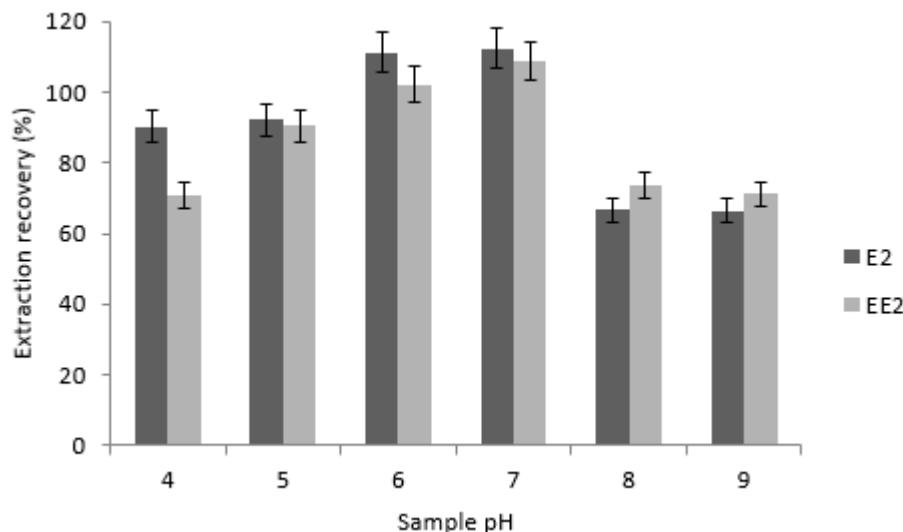


Figure 6. Effect resulting from the variation of the pH of the samples in the recovery of the hormones E2 (17β -estradiol) and EE2(17α -ethynodiol), n=3.

Optimized conditions for DLLME

For this study, the choice of optimal conditions considered for DLLME were based on the evaluation of the percentage of hormone recovery. The measured variable within each evaluated set that presented recovery percentages visibly higher in relation to the other variables evaluated in the set was assumed as a parameter considered ideal for work.

Table 1. Conditions established to carry out the study on the samples.

Stage	Parameter	Rated range	Optimized value
HPLC-UV	ACN/ H ₂ O mobile phase ratio (% V/V)	40/60 – 80/20	50/50 (%V/V)
	Injected volume	-	25 μ L
	Wavelength (λ)	-	281 nm
DLLME	Sample volume	-	5 mL
	Volume of the disperser solvent (acetone)	0.25 – 2 mL	1 mL
	Volume of the extraction solvent (CCl ₄)	80 – 110 μ L	100 μ L
	Mechanical stirring time (vortex)	0.5 – 2 minutes	1 minute
	Ionic strength	0 – 4%	2%
	Sample pH	4,0 – 9,0	6,0 – 7,0
	Centrifugation time	1 – 7 minutes	5 minutes
	Rotational speed of the centrifuge	1000 – 5000 rpm	3000 rpm

HPLC-UV: High Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection, DLLME: Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, ACN: Acetonitrile, CCl₄: Carbon tetrachloride, %V/V: percentage in volume/volume.

Table 1 presents a summary of the suitable conditions, which were used for the extraction, detection and quantification of hormones in surface water matrices, conditioned to the reality of the laboratory used for this study. These conditions were maintained and used for further studies on the detection and quantification of hormones in samples collected from the Prosa Stream/ Anhanduí River, using DLLME-HPLC-UV.

Validation of extraction methods

Analytical response of the HPLC-UV system

Using a sample of surface water free of the target analytes, a linear regression curve was constructed by spiking the sample with a mix of hormones. The final concentrations were: 20; 40; 80; 100; 150; 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. The samples were extracted by DLLME technique, and injection in the HPLC-UV system, according to conditions already informed. The linear regression, limits of detection (LOD) and of quantification (LOQ), calculated based on the equations of the linear regression curves (Ribani et al, 2004) (ANVISA, 2017) obtained, are shown in Table 2.

Table 2. Optimization parameters of the chromatographic system obtained with the fortified samples.

Analyte	Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Linear Equation	R
E2	20 – 200	11	35	$y = 213.48x + 737.11$	0.9968
EE2	20 – 200	5	21	$y = 222.14x + 370.36$	0.9985

E2: 17 β -estradiol, EE2: 17 α -ethinylestradiol, LOD: Limit of detection, LOQ: Limit of quantitation, R: correlation coefficient.

Precision

Based on the analytical signals from the injections performed daily and during different days, of the spiked samples, the concentrations of 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ were used to constitute a control chart 29 (n=35). This tool provided an overview of the analytical responses with respect to intra-day and inter-day precision within statistically established limits.

Through the analysis of the control charts, it was observed that the studied points were reproducible throughout the tests. These studies were conducted in a universe of 35 analyzes, with part of these analyzes carried out on different days. The variations of the analytical signals followed the acceptance limits established in this method. In this way, it can be concluded that the analytical signals showed good repeatability and reproducibility, since they presented responses within the limits of acceptance according to the conditions used, both for intra-day and inter-day assessments. It is also possible to state that the analytes have good stability.

Accuracy

To verify the accuracy of the procedure, the percentages of recovery and relative standard deviation (RSD) (ANVISA, 2017) were evaluated from the analytical signals represented by control charts. Table 3 shows these datas.

Table 3. Recovery data and standard deviation of control chart points.

Analyte	Fortification ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recovery (%)	RSD (%) (n=35)
E2	20	83.0	2.85
	80	92.1	1.20
	150	95.8	1.52
EE2	20	89.8	2.32
	80	102.3	1.29
	150	101.8	1.35

RSD: relative standard deviation, E2: 17 β -estradiol, EE2: 17 α -ethinylestradiol.

The results of the percentage of recovery of the selected analytes varied between 83.0% to 102.3% with RSD below 3%. Therefore, the results were considered satisfactory, as they follow RDC 166 – ANVISA (2017), which provides guidelines for the validation of analytical methods.

The extraction procedure was adapted according from the work of Hadjmhommadi and Ghoreishi (2011), where some important parameters were reassessed, such as type and volume of extraction and dispersing solvents, extraction time, ionic strength and pH of the sample, after these step the optimized method proved to be totally efficient obtaining values of linear range of work, precision and accuracy consistent with the original method.

Daniel and Lima (2014), used solid phase extraction (SPE) cartridge, with octadecyl silica adsorbent (C18), this is one of the main methods for determining hormones in water, the method obtained recovery values of the order of 86.6% to 78.4% with quantification limits 5.41 and 3.75 $\mu\text{g L}^{-1}$ for 17 α -ethinylestradiol and 17 β -estradiol, respectively. The recovery values are below the established in this work, which shows the efficiency of DLLME, with LOQ in the same order of magnitude.

When comparing the LOQs with the of Sorensen *et al.* (2015) work, which used a GC-MS, LOD and LOQ were also obtained in the same order of magnitude ($\mu\text{g L}^{-1}$), and in present work used an HPLC-UV. Thus, the method, in addition to complying with RDC 166 - ANVISA, is also in accordance with works reported in the literature. Proving to be a faster and cheaper technique to be implemented in a laboratory, presenting low solvent consumption, fast extraction time and high extraction power with the use of a small sample volume, as well as ease of operation associated with the simplicity of the process.

Application of the optimized method

Figure 7 shows the chromatograms of the raw sample and of the same sample spiked. The sample used was collected in sample point 6, because it had a release of material from an effluent treatment station located in the region. The final concentration of hormones in the spiked sample was $80 \mu\text{g L}^{-1}$. The sample from point 6, not spiked, showed an analytical signal for the hormone E2 in the retention time of approximately 5 minutes. According to the procedure adopted in this study, the same was not observed for EE2.

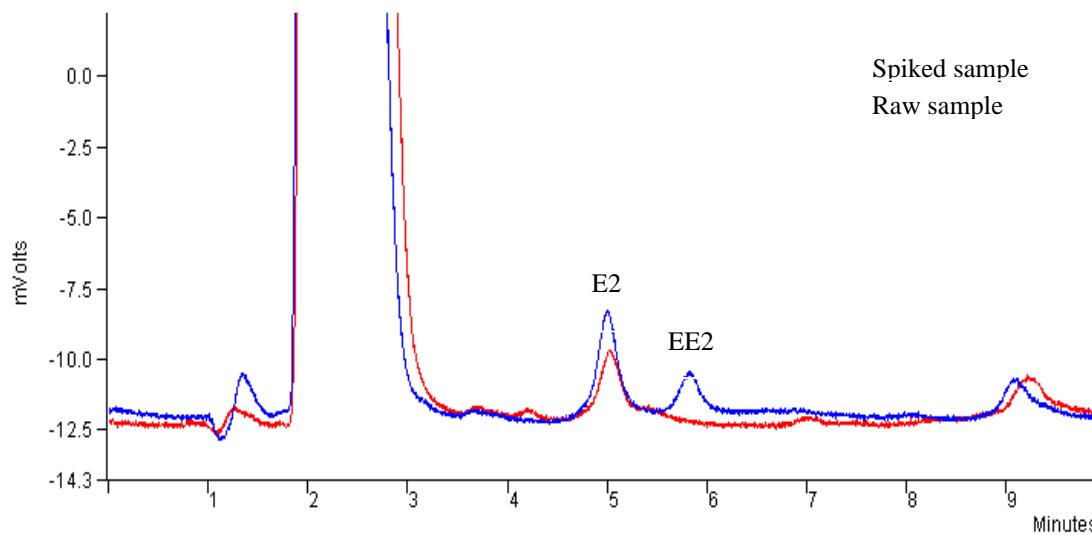


Figure 7. Chromatograms of the spiked sample and raw sample collected in point 6. Sample spiked with final concentration equal to $80 \mu\text{g L}^{-1}$ of the hormones E2 (17β -estradiol) and EE2 (17α -ethinylestradiol). Chromatographic conditions: $v_{\text{inj}}=25\mu\text{L}$, flow= 1mL min^{-1} , $\lambda=281 \text{ nm}$, mobile phase Acetonitrile/ H_2O 50% (v/v).

The chromatographic profile was evaluated using the spiked sample, as previously mentioned, with the mix solution of hormones in a final concentration of $80 \mu\text{g L}^{-1}$, a blank sample from the equipment used for collection (blank equip) and a blank sample from the extraction procedure (blank extract). This study showed that there was no contribution from the concentration of analytes of interest due to cross contamination, as showing in Figure 8, and it was also possible to verify the lack of need to use an internal standard, as no interference with the retention time of the analytes selected for the study is observed.

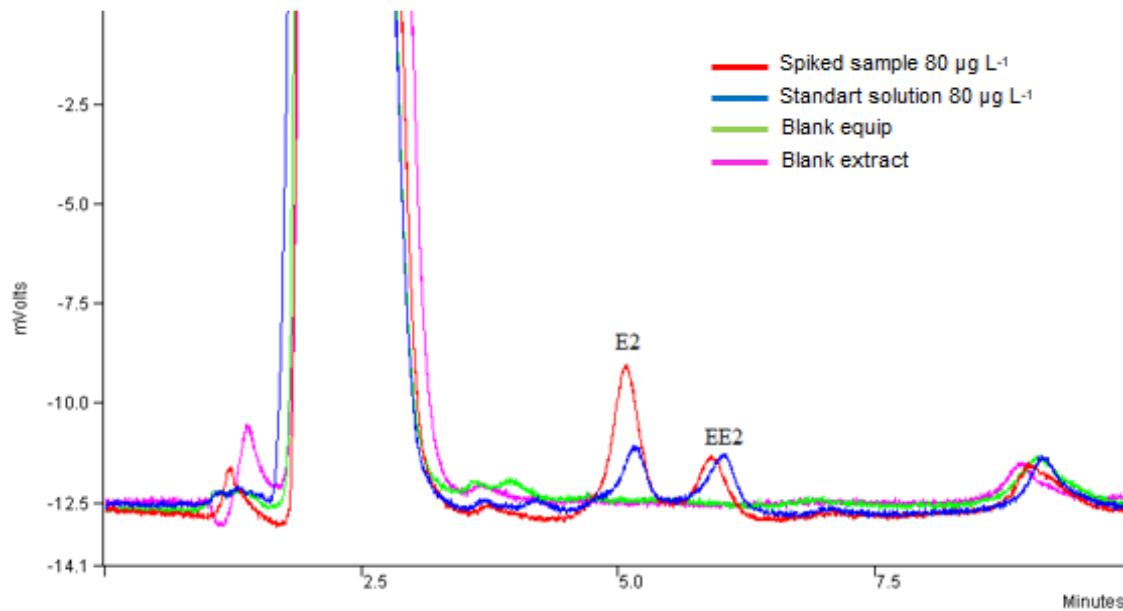


Figure 8. Chromatograms of the spiked sample and mixed solution of the hormones E2 (17β -estradiol) and EE2 (17α -ethinylestradiol), final concentration equal to $80 \mu\text{g L}^{-1}$, blank equip and blank extract. Chromatographic conditions: $V_{\text{inj}}=25 \mu\text{L}$, flow= 1mL min^{-1} , $\lambda=281 \text{ nm}$, mobile phase Acetonitrile/ H_2O 50% (v/v).

The quantification of the target analytes in the surface water samples was carried out through the difference of the average area of the analytical signals of the spiked samples ($n=3$) and the average area of the analytical signals of the mixed solution of the hormones ($n=3$). Then, this difference was attributed to the linear regression curve equation obtained for each of the studied hormones.

The results of the quantitative analyzes performed on the samples collected along the Prosa Stream/Anhanduí River during the campaigns are shown in Table 4.

In general, the sampling points selected in this work showed contamination by the natural hormone E2, except in an area of environmental preservation. Figure 9 presents an overview of the collection campaigns.

The monitoring of the surface waters selected in this work showed the presence of the environmental contaminant E2 along the studied water courses. The graph in Figure 9 clearly shows the influence of effluent discharge on surface waters. The greatest contamination of the hormone E2 was identified in points 6 and 7, which are located downstream of the effluent discharge from a local treatment plant.

Table 4. Results of quantitative analyzes on surface water samples.

Point identification	Campaign	E2 µg L ⁻¹ (n=3)	EE2 µg L ⁻¹ (n=3)
Point 1. Prosa stream – Parque das Nações Indígenas. S 20°27'10.8684" W 54°33'55.9656"	January/19	< LOD	< LOD
	February/19	< LOD	< LOD
	March/19	< LOD	< LOD
	April/19	< LOD	< LOD
	May/19	< LOD	< LOD
	June/19	< LOD	< LOD
Point 2. Prosa stream - Fernando Corrêa da Costa Avenue with Sebastião Lima Street. S 20°28'6.7656" W 54°36'29.7360"	January/19	< LOD	< LOD
	February/19	< LOD	< LOD
	March/19	< LOD	< LOD
	April/19	48	< LOD
	May/19	< LOD	< LOD
	June/19	< LOD	< LOD
Point 3. Prosa stream – Upstream of the Segredo stream S 20°28'16.9572" W 54°37'29.1000"	January/19	75	< LOD
	February/19	66	< LOD
	March/19	49	< LOD
	April/19	< LOD	< LOD
	May/19	< LOD	< LOD
	June/19	< LOD	< LOD
Point 4. Anhanduí river- Ernesto Geisel Avenue with Brilhante Street. S 20°28' 27.6960" W 54°37'34.5936"	January/19	65	< LOD
	February/19	71	< LOD
	March/19	66	< LOD
	April/19	< LOD	< LOD
	May/19	63	< LOD
	June/19	< LOD	< LOD
Point 5. Anhanduí river – 600 meters upstream of the effluent discharge. S 20°32'3.4764" W 54°39'26.4852"	January/19	68	< LOD
	February/19	54	< LOD
	March/19	79	< LOD
	April/19	69	< LOD
	May/19	50	< LOD
	June/19	53	< LOD
Point 6. Anhanduí river – downstream of the effluent discharge. S 20°33'21.0312" W 54°39'45.5976"	January/19	136	< LOD
	February/19	136	< LOD
	March/19	175	< LOD
	April/19	117	< LOD
	May/19	99	< LOD
	June/19	74	< LOD
Point 7. Anhanduí river – 110 meters downstream of the effluent discharge, after a bridge on Br 060. S 20°33'25.2036" W 54°39'50.9652"	January/19	115	< LOD
	February/19	125	< LOD
	March/19	162	< LOD
	April/19	91	< LOD
	May/19	72	< LOD
	June/19	75	< LOD

LOD: Limit of detection (E2: 11 µg L⁻¹, EE2: 5 µg L⁻¹), E2: 17 β -estradiol, EE2: 17 α -ethinylestradiol.

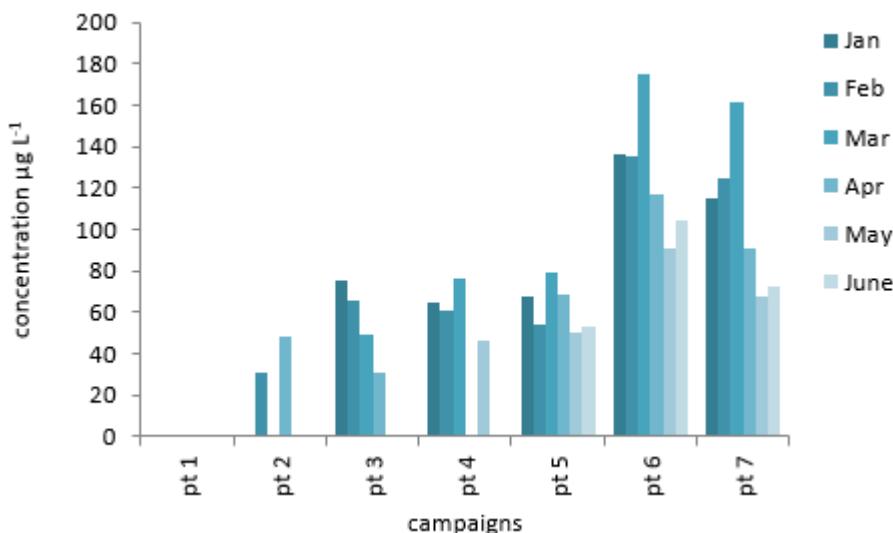


Figure 9. Overview of the analytical results of the collection campaigns (pt = point).

It was also observed that, along the collection points, contamination by this hormone has a gradual increase as the water body advances through the urban areas of the city, indicating a possible occasional effluent spill along the route.

This contamination can lead to damaging situations in the ecosystem, affecting microorganisms, small fish, etc., in other words, the producers, the base of the food chain. This can have effects, even indirectly, for the entire food chain and can cause irreversible effects to aquatic fauna and flora.

Conclusions

The optimization steps performed in the hormone extraction procedure in the waters of the Prosa Stream/ Anhanduí River proved to be efficient for the proposed purposes. It presented low solvent consumption, fast extraction time and high extraction power with the use of a small sample volume, as well an easy operation associated with the simplicity of the process.

The analytical method applied to detect and quantify the hormones E2 and EE2 was suitable, with a linear correlation coefficient (R) of 0.9968 and 0.9985 respectively, with a linear range also suitable for the study and conditioned to the employed working conditions.

The monitoring of these environmental contaminants in the sampled waters identified contamination along the surface water course evaluated in this work by the natural hormone E2.

Even if there is no national environmental legislation that limits the amount of hormones in surface waters, these contaminations can be significant.

The toxicological potential of substances with endocrine disrupting characteristics, such as natural estrogen E2, for living aquatic organisms and even humans is already known. This concern for the ecosystems signals the increasingly evident importance of establishing guiding limits for such substances in the environmental control standards.

Acknowledgments

The authors would like to thank the funding agencies: Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul (FUNDECT) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

References

- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2017) RDC No 166, de 24 de julho de 2017. Diário Oficial da República Federativa do Brasil.
- Aquino, S. F., Brandit, E. M. F., Chernicharo, C. A. L. (2013) Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in sewage treatment plants: literature review, *Environmental Sanitary Engineering*, **18**, 187-204
- Ben Fredj, S., Noobs, J., Tizaoui, C., Monser, L. (2015) Removal of estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), and 17 α -ethynodiol (EE2) from wastewater by liquid–liquid extraction, *Chemical Engineering Journal*, **262**, 417–426. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.007>
- Benotti, M. J., Threnholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Stanford, B. D., Snider, S. A. (2009) Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water, *Environ. Sci. Technology*, **43**, 597-603. <https://doi.org/10.1021/es801845a>
- Capps, K. A., Bentsen, C. N., Ramírez, A. (2016) Poverty, urbanization, and environmental degradation: urban streams in the developing world, *Freshwater Science*. **35**, 429–435. <https://doi.org/10.1086/684945>
- Chang, H., Wam, Y., Wu, S., Fan, Z., Hu, J. (2011) Occurrence of androgens and progestogens in wastewater treatment plants and receiving river waters: comparison to estrogens, *Water Research*, **45**, 732-740. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.046>
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, *Water Research*, **44**, 2997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Daniel, M. D. S., and Lima, E. C. D. (2014). Determinação simultânea de estriol, β -estradiol, 17 α -etinilestradiol e estrona empregando-se extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). *Revista Ambiente & Água*, **9**, 688-695. <https://doi.org/10.4136/ambiente-agua.1346>

- Duvert, C., Priadi, C. R., Rose, A. M., Abdillah, A., Marthanty, D. R., Gibb, K. S., Kaestli, M. (2019) Sources and drivers of contamination along an urban tropical river (Ciliwung, Indonesia): Insights from microbial DNA, isotopes and water chemistry, *Sci. Total Environ.* **682**, 382–393.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.189>
- Ferreira, M. S., Fontes, M. P. F., Pacheco, A. A. Lima, H. N., Santos, J. Z. L. (2020) Risk assessment of trace elements pollution of Manaus urban rivers, *Sci. Total Environ.* **709**, 134471.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134471>
- Gaffney, V. J., Cardoso, V. V., Rodrigues, A., Ferreira, E., Benoliel, M. J., Almeida, C. M. M. (2014) Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS, *Quim. Nova*, **37**, 138-149.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100023>
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F. (2015) Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation, *New Biotechnology*, **32**, 147-156. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>
- Gorga, M., Insa, S., Petrovic, M., Barceló, D. (2015) Occurrence and spatial distribution of EDCs and related compounds in waters and sediments of Iberian rivers, *Sci. Total Environment*, **503**, 64-86.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.037>
- Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB, 2011.
- Hadjmohammadi, M. R., Ghoreishi, S. S. (2011) Determination of estrogens in water samples using dispersive liquid liquid microextraction and high performance liquid chromatography, *Acta Chim. Slov.*, **58**, 765-771.
- Hamid, H., Eskicioglu, C. (2012) Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix, *Water Research*, **46**, 5813-5833.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.002>
- Huang, B., Sun, W., Li, X., Liu, J., Li, Q., Wang, R., Pan, X. (2015) Effects and bioaccumulation of 17beta-estradiol and 17alpha-ethynodiol following long-term exposure in crucian carp, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **112**, 169-176. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.11.004>
- Krylov, V. A., Krylov, A. V., Mosyagin, P. V., Matkivskaya, Y. O. (2011) Liquid-Phase Microextraction Preconcentration of Impurities, *J. Anal. Chem.*, **66**, 331-350.
<https://doi.org/10.1134/S1061934811040101>
- Liu, L., Cheng, J., Matsadiq, G., Zhou, H., Li, (2010) Application of DLLME to the Determination of Pyrethroids in Aqueous Samples, *J. Chromatogr.*, **72**, 1017-1020. <https://doi.org/10.1365/s10337-010-1732-5>
- Marcoux, M. A., Matias, M., Oliver, F., Keck, G. (2013) Review and prospect of emerging contaminants in waste: Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles, *Waste Management*, **33**, 2147-2156.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.06.022>
- Martins, M. L., Primel, E. G., Caldas, S. S., Prestes, O. D.; Adaime, M. B.; Zanella, R. (2012) Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME): fundamentos e aplicações, *Sci. Chromatogr.*, **4**, 35-51.
<https://doi.org/10.4322/sc.2012.004>
- Mouri, G., Takizawa, S., Oki, T. (2011) Spatial and temporal variation in nutrient parameters in stream water in a rural-urban catchment, Shikoku, Japan: effects of land cover and human impact, *J. Environ. Manag.*, **92**, 1837–1848. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.03.005>
- Pongmala, K., Autixier, L., Madoux-Humery, A.-S., Fuamba, M., Galarneau, M., Sauvé, S. Dorner, S. (2015) Modelling total suspended solids, E. coli and carbamazepine, a tracer of wastewater contamination from combined sewer overflows, *J. Hydrol.*, **531**, 830–839.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.10.042>

Racz, L. A. R., Goel, K. (2010) Fate and Removal of Estrogens in Municipal Wastewater, *J. Environ. Monitoring*, **12**, 58-70. <https://doi.org/10.1039/B917298J>

Ribani, M., Bottoli, C. B. G., Collins, C. H., Jardim, I. C. S. F., Melo, L. F. C. (2004) Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos, *Quim. Nova*, **27**, 771. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>

Richardson, S. D., Kimura, S. Y. (2016) Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues, *Anal. Chem.*, **88**, 546-582. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04493>

SEMAGRO, Secretaria de Estado de Meio Ambiente, Desenvolvimento Econômico, Produção e Agricultura Familiar. (2016) *Relatório de Qualidade das Águas Superficiais de Mato Grosso do Sul 2014/2015*.

Sorensen, J. P. R., Lapworth, D. J., Nkhuwa, D. C. W., Stuart, M. E., Gooddy, D. C., Bell, R. A., Chirwa, M., Kabika, J., Liemisa, M., Chibesa, M., Pedley, S. (2015) Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa, *Water research.*, **72**, 53-63. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.002>

USEPA, United States Environmental Protection Agency. (2008) White Paper Aquatic Life Criteria for Contaminants of Emerging Concern Part I General Challenges and Recommendations. Acesso em: julho de 2016. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/white_paper_aquatic_life_criteria_for_contaminants_of_emerging_concern_part_i_general_challenges_and_recommendations_1.pdf

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES EMERGENTES PRESENTES NA ÁGUA: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA

Augusto César Rezende Azevedo ¹

Anderson de Jesus Lima ¹

* Denise Conceição de Gois Santos Michelan ¹

TECHNIQUES FOR REMOVING EMERGING MICROPOLLUTANTS IN WATER: A SYSTEMATIC REVIEW

Recibido el 9 de septiembre de 2022. Aceptado el 10 de abril de 2023

Abstract

Emerging micropollutants (MPE) are substances detected in the environment, be it water and soil, which can in no way alter these systems, in addition to human health. Water treatment processes framed as conventional are generally inefficient in removing contaminants. Thus, alternative technologies of effective removal for this treatment are sought. For this, a systematic review of the literature was carried out that aimed to show a perspective on the MPE considered elements of the studies, as well as applied treatment techniques and efficiencies achieved, based on three international data platforms, with selection of acceptance criteria and rejection based on the protocol under review. The study included the bibliographic portfolio composed of 35 primary articles, with citation of 109 MPE, belonging to 39 groups, exposed to 44 techniques aimed at treatment. As a result of the data, these were synthesized in an abacus. A significant diversity of active ingredients was observed, removed by multiple treatment techniques, requiring studies to incorporate techniques that will act associated with conventional treatment in a viable manner.

Keywords: microcontaminants, water treatment, endocrine disruptors, drugs, micropollutants abacus.

¹ Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Sergipe, Brasil.

* Autor correspondente: Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Sergipe/ Brasil. Avenida Marechal Rondon s/n – Bairro Rosa Elze, São Cristóvão, Sergipe/Brasil. CEP: 49100-000. Brasil. Email: denise_gois@yahoo.com.br

Resumo

Micropoluentes emergentes (MPE) são substâncias detectadas no meio ambiente, seja água e solo, que podem alterar, de alguma forma, estes sistemas, além da saúde do ser humano. Os processos de tratamento de água enquadrados como convencionais, geralmente, são ineficientes para remover os contaminantes. Assim, busca-se tecnologias alternativas de remoção efetiva para esse tratamento. Para isso, realizou-se uma revisão sistemática da literatura que objetivou exibir uma perspectiva sobre os MPE considerados elementos dos estudos, assim como técnicas de tratamento aplicadas e eficiências alcançadas, pautada em três plataformas de dados internacionais, com seleção de critérios de aceitação e rejeição fundamentado em protocolo de revisão. O estudo englobou o portfólio bibliográfico composto por 35 artigos primários, com citação de 109 MPE, pertencentes a 39 grupos, expostos a 44 técnicas voltadas ao tratamento. Como resultado dos dados, sintetizou-se estes em um ábaco. Observou-se significativa diversidade de princípios ativos, removidos por múltiplas técnicas de tratamento, necessitando de estudos para incorporação de técnicas que venham atuar associado ao tratamento convencional, de forma viável.

Palavras-chave: microcontaminantes, tratamento de água, desreguladores endócrinos, fármacos, ábaco de micropoluentes.

Introdução

Ao monitorar água destinado ao consumo humano, depara-se com contaminantes presentes na água ainda localizada na natureza (meio ambiente), oriundos de ações antrópicas (agrotóxico, atividades agrícolas, efluentes, fármaco, pecuária etc.). Desreguladores endócrinos, fármacos e poluentes orgânicos persistentes (POP) são substâncias investigadas, principalmente por causa dos efeitos negativos aos organismos humanos expostos (Bila; Dezotti, 2007). Segundo Ramakrishnan *et al.* (2015) considera-se micropoluentes (MP) os produtos utilizados nos cuidados pessoais (Pharmaceuticals and personal care products – PPCPs), exemplificados como analgésicos, antibióticos, antidepressivos, antimicróbicas, antipiréticos, cosméticos, desinfetantes, esteroides, fragrâncias, estimulantes e outras substâncias químicas utilizadas diariamente pelo ser humano, adentram nos meios aquáticos, por exemplo, através da aspersão de fertilizantes, presença de lixiviações existente em aterros sanitários, ou mesmo na descarga de esgotos, ocasionando a contaminação das águas superficiais e subterrâneas.

Entretanto, apenas após estudos baseados em técnicas de detecção, conhecimento dos efeitos e frequência dos MP na água, é que se tornaram preocupação emergente (E). Assim, foi assinalado o termo micropoluentes emergentes (MPE). Apesar de ter sido percebido há muito tempo na água disposta ainda na natureza, não foram identificados com acuidade no grau de importância, por serem sensíveis de detecção. Assim, na atualidade, busca-se investigar o termo emergente associado à necessidade urgente de estudo (Vettorello *et al.*, 2017).

Diante do contexto, durante o desenvolvimento do Trabalho de Conclusão de Curso a nível de graduação de um dos autores da presente obra, observou-se a preocupação com a existência dos

MPE, estendendo-se desde décadas anteriores até os dias atuais, e que, no decorrer dos anos, são estudados mundialmente, na detecção em sistemas aquáticos, e em também nas Estações de Tratamento de Água (ETA) (Montagner; Vidal; Acayaba, 2017).

Perante a identificação, mesmo após o tratamento, é possível detectar a presença de MPE na água tratada, porém em baixas concentrações (Tröger *et al.*, 2021), assim processos alternativos de tratamento são incorporados ou ajustados nas ETAs, exemplificado por filtração por carvão ativado granulado (GAC) e ozonização, (Borrull *et al.*, 2021; Guillon *et al.*, 2019; Kumar *et al.*, 2020), buscando a efetiva remoção desses contaminantes.

Assim, com base no exposto, o estudo objetivou elaborar a revisão sistemática, fundamentada no panorama sobre técnicas de remoção de MPE da água, associada às eficiências de remoção obtidas, de modo a compilar estes dados em um ábaco.

Metodología

A revisão sistemática baseou-se nas publicações científicas voltadas à temática de técnicas de remoção de MPE da água. Realizou-se a varredura por artigos nas plataformas de dados internacionais: ScienceDirect, Scopus e Web of Science, na qual seguiu-se com as etapas: criação de protocolo de pesquisa, levantamento e identificação de artigos, seleção dos artigos com base em critérios de inclusão e exclusão, e, por fim, extração de dados dos artigos selecionados, análise e síntese dos mesmos.

O protocolo de pesquisa registrou as indagações e definições para busca, seleção e extração dos artigos, norteada pelos questionamentos: (1) Quais MP são objetos desse estudo? (2) Quais técnicas de tratamento foram utilizadas? (3) Quais eficiências obtidas pelas técnicas?

A busca nas plataformas de dados limitou-se a artigos primários com caráter práctico, na linguagem espanhol, inglés e português, de forma atemporal para a publicação, e sem filtros quanto ao tipo de acesso aos trabalhos e área do conhecimento.

De forma inicial, definiu-se as Strings de busca de cada plataforma de dados. O processo de escolha das palavras para compor as Strings de busca apoiou-se em pesquisas no Google Acadêmico, para compor as palavras-chave. As Strings de pesquisa utilizadas na Scopus e Web of Science foram semelhantes, com inserção do asterisco (*), de modo a incorporar a variação de termos ou palavras (singular / plural): ("emerging micropollutant*" OR "emerging micro-pollutant*") AND (water). As Strings de pesquisa para a base de dados Science Direct apresentaram flexão dos termos (singular ou plural): ("emerging micropollutant" OR "emerging micro-pollutant" OR "emerging micropollutants" OR "emerging micro-pollutants") AND (water).

Definida as Strings, buscou-se os artigos nas respectivas bases de dados, obtendo-se: 117 na Scopus, 42 na Science Direct e 133 na Web of Science, que resultou em 292 publicações científicas.

Após essa busca, 143 artigos foram excluídos por estarem duplicados. Realizada a análise a partir do título e resumo dos remanescentes, rejeitou-se 96 publicações. Concluída essa etapa, realizou-se leitura integral nos 48 artigos, pois cinco não estavam indisponíveis. Nessa etapa, rejeitou-se outros 13 artigos por não terem resposta positiva (sim) aos três questionamentos condicionantes, conforme se observa no fluxograma ilustrado na Figura 1, dos quais sete foram considerados pouco relevantes após análise integral e seis foram excluídos por não avaliar a eficiência do sistema, objeto de estudo.

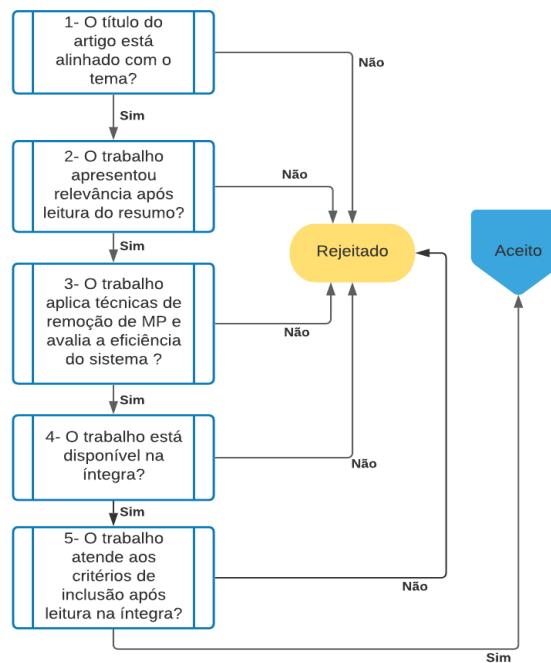


Figura 1. Critérios inclusivo e de exclusão dos artigos.

A definição de inclusão ou exclusão dos trabalhos considerados completos, e que não foram rejeitados na etapa anterior à varredura pelos artigos, necessitou de análise a partir dos critérios citados na Figura 1.

Assim, o portfólio bibliográfico (PB) da revisão sistemática (RS) foi composto por 35 artigos (periódicos). Posteriormente à elaboração do portfólio e seleção dos artigos, concebeu-se o formulário extração dos dados, seguido da análise dos artigos. A relevância do formulário fundamentou-se nas informações pertinentes à temática, composta pelo título, autoria, ano e nome da revista de publicação, MP estudados, tipos dos MP, técnicas de remoção aplicada e eficiência de remoção.

Resultados e discussão

Os artigos que fizeram parte do PB estão listados no Quadro 1, numerados em função do título em ordem alfabética, ano e nome do periódico publicado e respectiva autoria.

Quadro 1. Artigos pertencente ao portfólio bibliográfico em estudo.

Artigo	Ano de publicação	Título	Nome do Periódico	Autoria
01	2018	Application of silica and germanium dioxide nanoparticles/polyether sulfone blend membranes for removal of emerging micropollutants from water	Physics and Chemistry of the Earth	Wanda <i>et al.</i>
02	2020	Biodegradation and adsorption of micropollutants by biological activated carbon from a drinking water production plant	Journal of Hazardous Materials	Piai <i>et al.</i>
03	2021	Comparative removal of imidacloprid, bisphenol-S, and azithromycin with ferrate and FeCl ₃ and assessment of the resulting toxicity	Journal of Chemical Technology and Biotechnology	Zhang e Jiang
04	2016	Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral	RSC Advances	Thiebault <i>et al.</i>
05	2019	Cross-Linked Magnetic Chitosan/Activated Biochar for Removal of Emerging Micropollutants from Water: Optimization by the Artificial Neural Network	Water	Mojiri <i>et al.</i>
06	2016	Elimination of persistent emerging micropollutants in a suspended photocatalytic reactor: influence of operating conditions and combination with aerobic biological treatment	Photochemical & Photobiological Sciences	Pronina <i>et al.</i>
07	2014	Emerging micropollutants in water/wastewater: growing demand on removal technologies	Environmental Science and Pollution Researchh	Trapido <i>et al.</i>
08	2018	Environmental mineralization of caffeine micro-pollutant by Fe-MFI zeolites	Environmental Science and Pollution Researchh	Motuzas <i>et al.</i>
09	2017	Graphene: A new activator of sodium persulfate for the advanced oxidation of parabens in water	Water Research	Bekris <i>et al.</i>
10	2018	Graphene Oxide/Iron Oxide Nanocomposites for Water Remediation	ACS Applied Nano Materials	Mura <i>et al.</i>
11	2020	High-flux robust ceramic membranes functionally decorated with nanocatalyst for emerging micro-pollutant removal from water	Journal of Membrane Materials	Wang <i>et al.</i>
12	2020	High-performance of activated biocarbon based on agricultural biomass waste applied for 2,4-D herbicide removing from water: adsorption, kinetic and thermodynamic assessments	Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Foodcontaminants and Agricultural Wastes	Brito <i>et al.</i>
13	2016	Ibuprofen photodegradation in aqueous solutions	Environmental Science and Pollution Research	Iovino <i>et al.</i>
14	2019	Immobilized Ag ₃ PO ₄ photocatalyst for micro-pollutants removal in acontinuous flow annular photoreactor	Catalysis Today	Petala <i>et al.</i>

Artigo	Ano de publicação	Título	Nome do Periódico	Autoria
15	2014	Innovative reactive layer to enhance soil aquifer treatment: Successful installation in the llobregat aquifer (Catalonia, ne Spain)	Boletin Geológico y Minero	Hernández <i>et al.</i>
16	2016	Investigation on the removal of the major cocaine metabolite(benzoylecgonine) in water matrices by UV254/H ₂ O ₂ process by using aflow microcapillary film array photoreactor as an efficient experimental tool	Water Research	Russo <i>et al.</i>
17	2017	Morphological tunable three-dimensional flower-like zinc oxides with high photoactivity for targeted environmental Remediation: Degradation of emerging micropollutant and radicals trapping experiments	Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers	Chang <i>et al.</i>
18	2018	Nanocomposite Au NP/TiO ₂ thin film in the efficient remediation of aqueous solutions contaminated with emerging micro-pollutants	Environmental Science and Pollution Research	Nil <i>et al.</i>
19	2018	Nanocomposite thin films Ag NP/TiO ₂ in the efficient removal of micro-pollutants from aqueous solutions: A case study of tetracycline and sulfamethoxazole removal	Journal of Environmental Management	Tiwari <i>et al.</i>
20	2017	Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes/Polyether sulfone Blend Membranes for Removing Emerging Micropollutants	Clean-Soil Air Water	Wanda <i>et al.</i>
21	2019	Non-Parametric Regression Analysis of Diuron and Gabapentin Degradation in Lake Constance Water by Ozonation and Their Toxicity Assessment	Water	Goswami <i>et al.</i>
22	2015	Novel Water Treatment Processes Based on Hybrid Membrane-Ozonation Systems: A Novel Ceramic Membrane Contactor for Bubbleless Ozonation of Emerging Micropollutants	Journal of Chemistry	Stylianou <i>et al.</i>
23	2017	Oxidative degradation of emerging micropollutant acesulfame in aqueous matrices by UVA-induced H ₂ O ₂ /Fe ₂₊ and S ₂ O ₈ /Fe ₂₊ processes	Chemosphere	Kattel <i>et al.</i>
24	2010	"Ozone" and "GAC filtration" synergy for removal of emerging micropollutants in a drinking water treatment plant?	Water Science and Technology: Water Supply	Boucherie <i>et al.</i>
25	2017	Photocatalytic degradation of clofibric acid by g-C ₃ N ₄ /P25 composites under simulated sunlight irradiation: The significant effects of reactive species	Chemosphere	Chen <i>et al.</i>
26	2019	Photocatalytic performance of Ag ₂ O towards sulfamethoxazole degradation in environmental samples	Journal of Environmental Chemical Engineering	Tomara <i>et al.</i>
27	2013	Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H ₂ O ₂ Advanced Oxidation Process	Water Research	Shu <i>et al.</i>
28	2013	Preparation, Characterization of C/Fe-Bi ₂ WO ₆ Nanosheet Composite and Degradation Application of Norfloxacin in Water	Journal of Nanoscience and Nanotechnology	Chen <i>et al.</i>
29	2014	Removal of emerging micropollutants from water using cyclodextrin	Science of the Total Environment	Nagy <i>et al.</i>

Artigo	Ano de publicação	Título	Nome do Periódico	Autoria
30	2013	Removal of pesticides from water combining low pressure UV photolysis with nanofiltration	Separation and Purification Technology	Sanches <i>et al.</i>
31	2010	Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration	Chemical Engineering Journal	Acero <i>et al.</i>
32	2019	Sorption and Degradation Potential of Pharmaceuticals in Sediments from Stormwater Retention Pond	Water	Liu <i>et al.</i>
33	2015	Sunlight photodegradation of marbofloxacin and enrofloxacin adsorbed on clay minerals	Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry	Sturini <i>et al.</i>
34	2018	Ultrasonic degradation of aqueous phenolsulfonphthalein (PSP) in the presence of nano-Fe/H ₂ O ₂	Ultrasonics Sonochemistry	Ayanda <i>et al.</i>
35	2020	Uptake of micropollutant-bisphenol A, methylene blue and neutral red onto a novel bagasse-beta-cyclodextrin polymer by adsorption process	Chemosphere	Mpatani, <i>et al.</i>

Como resposta à varredura para compor o PB, observou-se registro de publicação por artigos entre 2010 e 2021. Possivelmente, o registro dos artigos entre os anos supracitados ocorreu por causa da detecção e quantificação nas análises dos MP ser através de procedimentos analíticos mais sensíveis e complexos, dos quais, anos anteriores a 2010 essas técnicas eram escassas nos laboratórios (Vettorello *et al.*, 2017).

Quanto à extração dos 35 artigos do PB, identificou-se 109 MPE, citados no Quadro 2 (enumerados por código disposto em ordem alfabética), que integram 39 grupos, e analisados em 44 técnicas de tratamento para identificação da remoção dos MP, identificadas pela letra "T" e ordenadas também alfabeticamente (Quadro 3).

Estudos voltados para remoção de micropoluentes por meio de técnicas de Adsorção (Nagy *et al.*, 2014; Brito *et al.*, 2020; Thiebault *et al.*, 2016; Mojiri *et al.*, 2019), conforme comentado no Quadro 3, foram identificados, seja por meio de polímero de bagaço-β-ciclodextrina como otimizante, utilização de resíduos de biomassa, GAC, oxidação fotocatalítica utilizando argila montmorilonita SWy-2 como geoabsorvente ou via quitosana magnética reticulada/biochar ativado. Nagy *et al.* (2014) desenvolveram estudo em escala reduzida por meio de filtro comercial recheado com carvão ativado (tamanho do grão de 0.5–2.4 mm) e resina de troca iônica, com 60% de teor de β-ciclodextrina, tamanho do grão de 0.1-0.3 mm, volume de inchaço de 5 mL/g e areia de quartzo tamanho do grão (90%): 0.2-0.8 mm.

Quadro 2. Micropoluentes identificados no estudo.

Código MP	Micropoluente	Código MP	Micropoluente
MPE01	Acessulfame	MPE56	Fenofibrato
MPE02	Acetocloro	MPE57	Fenolsulfonftaleína
MPE03	Ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético	MPE58	Flumequina
MPE04	Ácido 2,4-diclorofenoxicácico	MPE59	Fluquiconazol
MPE05	Ácido Aminometilfosfórico	MPE60	Flusinazol
MPE06	Ácido clofibrico	MPE61	Furosemida
MPE07	Ácido salicílico	MPE62	Gabapentina
MPE08	Alacloro	MPE63	Galaxolide
MPE09	Amitrol	MPE64	Gemfibrozil
MPE10	Amoxicilina	MPE65	Glifosato
MPE11	Antipireno	MPE66	Guanilureia
MPE12	Atrazina	MPE67	Hexametilenotetramina
MPE13	Azitromicina	MPE68	Hidroxapatrazina
MPE14	Azoxistrobina	MPE69	Hidroxibifenil
MPE15	Azul metila	MPE70	Ibuprofeno
MPE16	Azul Metíleno	MPE71	Imazamethabenz-metil
MPE17	Bentazone	MPE72	Imidacloprida
MPE18	Benzoilegonina	MPE73	Iopamidol
MPE19	Benzotriazol	MPE74	Iopromida
MPE20	Bezafibrato	MPE75	Isoproteron
MPE21	Bisfenol-A	MPE76	Marbofloxacina
MPE22	Bisfenol-S	MPE77	Mecoprop
MPE23	Bromoconazol	MPE78	Melanina
MPE24	Cafeína	MPE79	Metazachlore
MPE25	Carbamazepina	MPE80	Metformina
MPE26	Carbendazine	MPE81	Metolachlore
MPE27	Carbetamida	MPE82	Metoprolol
MPE28	Carbofurano	MPE83	Naproxen
MPE29	Cetoprofeno	MPE84	Nonilfenol
MPE30	Cetorolaco	MPE85	Norfloxacina
MPE31	Ciproflexacina	MPE86	Ofloxacino
MPE32	Clofervinfos	MPE87	Paracetamol
MPE33	Cloridazona	MPE88	Piclorame
MPE34	Clortoluron	MPE89	Pirazol
MPE35	Colesterol	MPE90	Prednisolona
MPE36	Deetilatrazina	MPE91	Prochloraze
MPE37	Deetildeisopropilatrazina	MPE92	Propanolol
MPE38	Deetilterbumetone	MPE93	Propazina
MPE39	Deisopropilatrazina	MPE94	Propilparabeno
MPE40	Desphenyl-chloridazon	MPE95	Propoxicarbazona Sódica
MPE41	Dicloroprop	MPE96	Roxitromicina
MPE42	Dicoflenaco	MPE97	Sulfacloropiridazina
MPE43	Difenoconazol	MPE98	Sulfamerazina
MPE44	Dimetachlore	MPE99	Sulfametizol
MPE45	Diuron	MPE100	Sulfametoanol
MPE46	Doxiciclina	MPE101	Tetraciclina
MPE47	Endosulfan	MPE102	Tilosina
MPE48	Enrofloxacina	MPE103	Triclosan
MPE49	Eritromicina	MPE104	Tonalide
MPE50	Espiramicina	MPE105	Vermelho Neutro
MPE51	Estriol	MPE106	17B - estradiol
MPE52	Eter metil terc-butílico (MTBE)	MPE107	2,4-Diclorofenol
MPE53	Etinilestradiol	MPE108	2,4-diclorofenoxicácico
MPE54	Etofumesato	MPE109	3,4-diclorofenil-metilureia
MPE55	Fenazona		

Quadro 3. Técnicas de remoção utilizadas nos trabalhos do portfólio.

Código Técnica de Tratamento	Técnica de remoção
T1	Adsorção com polímero de bagaço-β-ciclodextrina como otimizante
T2	Adsorção com utilização de resíduos de biomassa
T3	Adsorção por GAC
T4	Adsorção por oxidação fotocatalítica
T5	Adsorção utilizando argila montmorilonita SWy-2 como geoabsorvente
T6	Adsorção via quitosana magnética reticulada / biochar ativado
T7	Biodegradação por GAC biologicamente ativo (bGAC)
T8	Degradação Catalítica por incorporação de Zeólitas Fe-MFI
T9	Degradação Fotocatalítica por Ag ₂ O
T10	Degradação ultrassônica
T11	Degradação ultrassônica com dosagem de H ₂ O ₂
T12	Degradação ultrassônica com dosagem de nano-Fe
T13	Degradação ultrassônica com dosagem de nano-Fe/H ₂ O ₂
T14	Filtração com sorventes de polímero de grânulo de B-ciclodextina (BCDP)
T15	Filtração e biodegradação por incorporação de uma camada de carbono orgânico
T16	Filtração por Membrana de mistura de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio / polietersulfona (N-CNT/PES)
T17	Filtragem por membranas de mistura polietersulfona (PES) incorporadas com nanopartículas de sílica e dióxido de germânio
T18	Flocação e filtração com ferrato e FeCl ₃
T19	Fotocatalização com nanocompósito Au NP / TiO ₂
T20	Fotocatalização por fosfato de prata imobilizado (Ag ₃ PO ₄)
T21	Fotocatalização por nanoplacas Bi ₂ WO ₆
T22	Fotocatalização sob irradiação de luz solar simulada
T23	Fotodegradação
T24	Fotodegradação a luz do sol dos micropoluentes emergentes adsorvidos em argilas montmorilonita (MMT) e caulinita (KAO)
T25	Fotodegradação por nanoestruturas de ZnO
T26	Fotólise H ₂ O ₂
T27	Fotólise indireta ultravioleta (UV)
T28	Fotólise Simples
T29	Fotólise UV
T30	Fotólise UV de baixa pressão seguida de Nanofiltração
T31	Oxidação catalítica <i>in-situ</i> com separação por membrana
T32	Oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio
T33	Oxidação induzida por ultravioleta A (UVA)
T34	Oxidação orgânica catalítica
T35	Oxidação por Fotólise por média pressão e ultravioleta (MP-UV) e MP-UV / H ₂ O ₂
T36	Oxidação seguida por cromatografia líquida
T37	Ozonização
T38	Ozonização com membrana cerâmica
T39	Ozonização seguida de Filtração GAC
T40	Processo de Foto-Fenton
T41	Processo Fenton
T42	Processo UV H ₂ O ₂
T43	Sorção seguida de Degradação assistida por micro-ondas
T44	Ultrafiltração e Membranas de Nanofiltração

Com estudo em batelada, Brito *et al.* (2020), por meio da utilização de biocarvões ativados produzidos a partir de resíduos de biomassa (bagáço de cana de açúcar, casca de coco e endocarpo de coco babaçu) buscaram remover micropoluentes através de biocarbonos ativados caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido, difração de raio-x e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também com experimento em batelada, Thiebault *et al.* (2016) utilizaram compostos farmacêuticos ativos (PhAC) nas concentrações de 1.0, 0.5 e 0.1 mg/L, para remoção em argilas minerais, para massa total de argila de 50, 200, 300, 500, 700, 800 mg e 1 g, respectivamente, por tempo total de 12 horas, agitadas por 2 horas a 500 rpm em agitador magnético antes e depois de cada adição de argila. Outro exemplo com Adsorção com experimento em batelada têm-se Mojiri *et al.* (2019) que utilizaram solução aquosa via quitosana magnética reticulada/biocarvão ativado (CMCAB), para dosagem de adsorvente de 1.6 g/L e tempo de adsorção de 1.5h.

Zhang e Jiang (2021), em filtros de leito fixo estudaram a biodegradação por GAC biologicamente ativo (bGAC) para remoção de micropoluentes, em sistema de batelada, à 5°C e 20 C, com mensuração dos micropoluentes em equipamentos de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa de alta resolução (ionização por eletropulverização positiva).

Quanto à técnica de remoção dos micropoluentes por Degradação, estudiosos investigaram via Fotocatalítica por Ag_2O (Tiwari *et al.*, 2018; Tomara *et al.*, 2019), via Catalítica por incorporação de Zeólitas Fe-MFI (Motuzas *et al.*, 2018), via Ultrassônica (Mura *et al.*, 2018; Ayanda *et al.*, 2018). Motuzas *et al.* (2018) utilizaram a cafeína (concentrações de 10, 20 e 50 ppm em solução a 25°C) como material degradativo para as zeólitas Fe-MFI em catalisador. Amostras líquidas foram colhidas após 1 h de escurecimento adsorção e 1, 3, 7 e 22 h após a adição de H_2O_2 .

A degradação fotocatalítica foi associada à adição de óxido de prata (Ag_2O) para verificar a remoção dos micropoluentes (Tiwari *et al.*; 2018; Tomara et al., 2019). Enquanto Motuzas *et al.* (2018) utilizaram equipamento de espectroscopia de raio-x por dispersão de energia, Tiwari *et al.* (2018) e Tomara *et al.* (2019) utilizaram a MEV para a identificação de imagens e informações morfológicas nos estudos fotocatalíticos.

Quanto à Degradação Ultrassônica, seja com dosagem de nano-Fe (Mura *et al.*, 2018) seja por nano-Fe/ H_2O_2 (Ayanda *et al.*, 2018), ambos identificaram a remoção dos micropoluentes por meio da MEV, análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raio-x. Mura *et al.* (2018) verificaram o desempenho do estudo por meio de HPLC.

Pesquisadores que utilizaram a Filtração para obter remoção de micropoluentes, que fizeram parte do estudo, a exemplo de Zhang e Jiang (2021), Wanda *et al.* (2017) e Wanda *et al.* (2018) aprofundaram estudos em parceria da floculação e com membranas. Zhang e Jiang (2021) em estudo em escala de

bancada, utilizaram o *jar test* para simular o floculador, em dosagens destes para 10 µg/L e 100 µg/L, 1000 µg/L, ao passo a etapa de filtração foi por meio de membrana de celulose de 0.45 µm, filtrada a vácuo. Posteriormente utilizou-se cromatografia de fase reversa para detecção dos micropoluentes. Wanda *et al.* (2017; 2018) utilizaram membranas dopadas e misturadas com polietersulfona, respectivamente. Ambos os estudos foram desenvolvidos com coletada de água *in loco*. Wanda *et al.* (2017), por meio de membranas misturadas a nanotubos de carbono dopadas de nitrogênio e polietersulfona analisaram os estudos por meio de cromatografia gasosa bidimensional acoplada à espectrometria de massa, enquanto que Wanda *et al.* (2018) estudaram essas membranas enriquecidas de mistura de polietersulfona incorporadas à nanopartículas de sílica e dióxido de germânio utilizaram raio-X espectroscopia de fotoelétrons a 45 W para identificar a remoção. A composição elementar ocorreu na espectroscopia de raio-x por dispersão de energia acoplada ao MEV.

A técnica de Fotocatalização foi utilizada em escala laboratorial, seja por meio de nanocompósitos enriquecido de ouro e óxido de titânio (Pronina *et al.*, 2016; Nil *et al.*, 2018), seja por meio do uso do fosfato de prata imobilizado (Petala *et al.*, 2019) em estudo com fluxo contínuo, também em escala laboratorial. Pronina *et al.* (2016) baseou-se em reator fotocatalítico protegido da irradiação UVA com leito suspenso em escala laboratorial usando grânulos de argila expandida revestidos por sol-gel de TiO₂ como material de leito.

A utilização da Oxidação como técnica de remoção foi explorada por pesquisadores por diversos caminhos. Dentre estes, a indução por radiação ultravioleta (UVA) estudada por Kattel *et al.* (2017) por meio dos processos UVA/H₂O₂/Fe²⁺ e UVA/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ para degradar dentre outras matrizes, água subterrânea, através do tempo de degradação e mineralização de 75 µM e determinação da concentração dos micropoluentes quantificada em HPLC. Russo *et al.* (2016) também quantificaram os micropoluentes em HPLC, porém utilizaram a fotólise direta com radiação UV em 254 nm e o processo de oxidação avançada (POA) com a mesma radiação UV.

O emprego da Ozonização também se destacou como fruto de artigo pertencentes ao portfólio bibliográfico, uma vez que a diversidade de caminhos combinados à Ozonização foi identificada. Estudo desenvolvido com dosagens de ozônio 0.69 ± 0.01, 0.85 ± 0.03 e 0.95 ± 0.06 mgO₃/L em sistema de semibatelada foi observado o ozônio residual por período de 60 a 100 segundos após a coleta da amostra. O sistema foi agitado a 85 rpm e acompanhamento de registro do pH (Goswami *et al.*, 2019). Em parceria com as membranas cerâmicas, Stylianou *et al.* (2015) utilizaram a ozonização para tratar compostos refratários, na qual as concentrações de ozônio na fase gasosa foram determinadas pelo método de iodeto, enquanto as concentrações de ozônio dissolvido foram mensuradas por método Indigo. Para Boucherie *et al.* (2010) após exposição do composto à ozonização-desozonização, primeira etapa da unidade piloto, o composto seguia para coluna de filtração GAC. A geometria do sistema piloto era um tanque retangular, com razão de eficiência hidráulica de 0.701 e tempo de residência hidráulica de 17 minutos para um fluxo médio

taxa de 12m³/h. As análises foram processadas em HPLC ou Cromatografia Gasosa (GC) métodos seguidos de fluorescência ou massa espectrometria ou detecção de UV.

Também se observou que estudos que geraram radicais de hidroxila por meio de sais de ferro e peróxido de hidrogênio, geralmente catalisados em radiação UV (processo Foto-Feton), foram abordados por Trapido *et al.* (2014) em sistema de batelada por meio de soluções não tamponada à temperatura período de 120 min. A reação de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) ocorreu por adição de peróxido de hidrogênio. O fluxo de fôtons de radiação UV incidente foi de $3.6 \pm 0.18 \mu$ Einstein s⁻¹ a 254 nm. A fotólise UV direta, UV/ H_2O_2 e a foto-Fenton ocorreram no mesmo reator utilizando as mesmas condições de tratamento que as utilizadas para os experimentos de Fenton com a lâmpada UV localizada dentro do reator.

Como não poderia faltar, Acero *et al.* (2010) utilizaram várias membranas comerciais de chapa plana, todas com área de superfície de 28cm², incluindo ultrafiltração (2000, 5000 e 20.000 Da) e nanofiltração na faixa de 150 a 300 Da. O sistema funcionou em recipiente de armazenamento pressurizado (500 cm³), com acoplamento de bomba para impulsionar o fluxo. A pressão transmembrana (TMP) foi aplicada por pressurização a base de nitrogênio, com variação da velocidade tangencial e constância da temperatura (T).

Diante da diversidade de técnicas aplicadas para a remoção de micropoluentes emergentes supracitadas observou-se que, em virtude do grau de sensibilidade dos mesmos, utiliza-se para detecção caminhos considerados não convencionais, o que mostra viabilidade de aplicação pela importância da necessidade de remoção dos micropoluentes da água em estudo.

Com base nas informações apresentadas no Quadro 2 e Quadro 3, correlacionou-os para obtenção do resultado exposto no Quadro 4 (MPE x técnica de remoção), agrupados em função do uso. Assim, este quadro relaciona o grupo do MPE (G), em qual trabalho foi citado e qual a técnica de remoção utilizada naquele grupo dos compostos. Deste quadro, destacou-se os grupos mais representativos (quantitativamente) nos artigos do PB: antibióticos, antiinflamatórios, herbicidas e xenoestrogênios.

Os antiinflamatórios (G14) presentes na análise de 14 artigos do PB foi avaliado em 15 técnicas de remoção em oito MPE, com realce para as técnicas de fotólise, adsorção, ozonização e oxidação, o que resultou em 87.5% de todas análises do grupo G14, com taxa de remoção superior a 90% (Piai *et al.*, 2020; Thiebault *et al.*, 2016; Mojiri *et al.*, 2019; Pronina *et al.*, 2016; Trapido *et al.*, 2014; Mura *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2020; Iovino *et al.*, 2016; Chang *et al.*, 2017; Boucherie *et al.*, 2010; Shu *et al.*, 2013; Nagy *et al.*, 2014; Acero *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2019).

Quadro 4. Grupos dos compostos dos micropoluentes emergentes, trabalho em que foi citado e técnica de tratamento aplicada.

Grupos	Código Grupo	Trabalho(os)	Técnica(as)
Aditivo para combustível	G01	22	T32
Adoçante Artificial	G02	23	T33
Agente de contraste	G03	2	T3;T7
Agente Hipolipemiante	G04	24	T39
Almíscar sintético	G05	1;20	T16;T17
Analgésico	G06	4;24;31	T5;T39;T44
Antibacteriano	G07	24	T39
Antibiótico	G08	3;6;7;14;18;19; 24;26;28;31;32;33	T4;T9;T18-T21;T24;T26;T28; T29;T39-T41; T43;T44
Anticonvulsivante	G09	21	T37
Antidiabético	G10	2	T3;T7
Antiepiléptico	G11	1;4;15;20;24;27;32	T5;T15-T17;T39;T35;T43
Antifúngico	G12	24	T39
Anti-hipertensivo	G13	24	T39
Antiinflamatório	G14	2;4;5;6;7;10;11;13; 17;24;27;29;31;32	T3-T6;T14;T23;T25;T26;T29; T31;T35;T36;T39-T41;T43;T44
Antilipêmico	G15	4;15;27	T5;T15;T35
Antisséptico	G16	18	T19;T28
Biocida	G17	31	T44
Bloqueador	G18	24;31	T39;T44
Composto Aromático	G19	2	T3
Composto Orgânico	G20	2;3;24	T3;T18;T39
Corante	G21	1;11;20;35	T1;T16;T17;T31
Diurético	G22	32	T43
Estimulante	G23	1;8;16;20;27;31	T8;T16;T17;T27;T35;T42;T44
Fármaco Semissintético	G24	24	T39
Fungicida	G25	24	T39
Herbicida	G26	7;12;21;22;24; 25;27;30;31	T2;T22;T26;T29;T30; T35;T37-T41;T44
Hormônios	G27	29	T14
Indicador de pH	G28	34	T10-T13
Inibidor de Corrosão	G29	2	T3
Inibidor de Proteína	G30	35	T1
Inseticida	G31	22	T38
Lipídio	G32	29	T14
Metabólico	G33	2	T3
Pesticidas	G34	3;24;30;31	T18;T30;T39;T44
Proteína	G35	2	T3
Regulador lipídico	G36	24;32	T39;T43
Subproduto da biodegradação de herbicidas	G37	24	T39
Subproduto da biodegradação de metformina	G38	2	T3;T7
Xenoestrogênios	G39	1;7;9;14;20;29;35	T1;T14;T16;T17;T20; T26;T29;T 34;T40;T41

Observou-se que os antibióticos (G08) foram aplicados em 16 técnicas de remoção em estudo de 16 MPE, com registro em 55% desses estudos e taxa de eficiência $\geq 90\%$, com destaque para a ozonização e fotólise (Zhang e Jiang, 2021 Pronina *et al.*, 2016; Trapido *et al.*, 2014; Petala *et al.*, 2019; Nil *et al.*, 2018; Tiwari *et al.*, 2018; Boucherie *et al.*, 2010; Tomara *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2016; Acero *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2019; Sturini *et al.*, 2015).

Sendo estudado em nove artigos do PB, 12 técnicas foram aplicadas para obtenção de eficiência, os herbicidas (G26), englobaram 27 MPE com média $\geq 90\%$ em 48.5% das análises e predominância para a técnica de ozonização (Trapido *et al.*, 2014; Brito *et al.*, 2020; Goswami *et al.*, 2019; Stylianou *et al.*, 2015; Boucherie *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2017; Shu *et al.*, 2013; Sanches *et al.*, 2013; Acero *et al.*, 2010).

Outro grupo representativo foram os xenoestrogênios (G39) citados em MPE, analisados em dez técnicas diferentes de remoção, dispostos em sete trabalhos distintos (Wanda *et al.*, 2018; Trapido *et al.*, 2014; Bekris *et al.*, 2017; Petala *et al.*, 2019; Wanda *et al.*, 2017; Nagy *et al.*, 2014; Mpatani, *et al.*, 2020), representado em 84.5% das análises realizadas por todas técnicas aplicadas no grupo G39 e com remoção $\geq 90\%$, e ênfase para as técnicas de fotólise e filtração.

Diante da gama de informações encontradas, elaborou-se o compilado denominado de ábaco (Apêndice A) com informações dos MPE e técnicas estudados para o tratamento com remoção dos contaminantes. Para melhor entendimento do ábaco, elaborou-se o Quadro 5 como guia para entendimento do mesmo, denominado de legenda do ábaco: primeira linha corresponde ao nome do MP com o código do grupo ao qual pertence, segunda linha é o número do artigo estudado, na terceira linha é apresentado o código da técnica de tratamento utilizada e, por fim, a remoção (%), ilustrado como maior valor inteiro.

Quadro 5. Legenda adotada por micropoluente inserido no ábaco.

Micropoluente (Código Grupo)
Código Trabalho
Código Técnica
Remoção (%)

Observou-se que sete MP se destacam no ábaco. O Sulfametoxazol (MP100), citado em 20% dos artigos do PB, removidos em 11 técnicas distintas, das quais a Sorção seguida de degradação assistida por microondas (T43) e a Fotocatalização com nanocompósito Au NP/TiO₂ (T9) foram estudados por Liu, Nielsen e Vollertsen (2019) e Tomara *et al.* (2019), obtiveram remoção de aproximadamente 100% e 99%, respectivamente, se destacaram.

O MPE Diclofenaco (MP42) foi citado em oito artigos, que utilizaram 11 técnicas, alcançaram remoção de 99% nos artigos 4 e 10, para as técnicas de Adsorção com argila montmorilonita (T5) e Oxidação associada a cromatografia líquida (T36), estudados pelos autores Thiebault *et al.* (2016) e Mura *et al.* (2018), respectivamente. De forma semelhante, para a remoção obtida no artigo 4, a Carbamazepina (MP25) esteve presente em 20% dos estudos, submetidos a sete técnicas para remoção, com destaque para a Adsorção com argila montmorilonita SWy-2 como elemento geoabsorvente (T5), aplicado no estudo de Thiebault *et al.* (2016).

O MP Bisfenol-A (MP21) foi estudado em cinco trabalhos, analisado em cinco técnicas de remoção distintas, com destaque para remoção em 98% no trabalho 19 (Tiwari *et al.*, 2018) por meio da técnica Filtração por membrana N-CNT/PES (T16). Comportamento semelhante de remoção no trabalho 8, para estudo com cafeína (MPE24), desenvolvido por Motuzas *et al.* (2018), no uso da técnica Degradação catalítica com incorporação de zeólitas Fe-MFI (T8).

Estudos desenvolvidos por Piai *et al.* (2020) nas técnicas de remoção Adsorção por GAC (T3) e Biodegradação por GAC ativado biologicamente (T7) identificaram 10 MPE para a remoção de 99%.

O estudo do MP Naproxen (MP83) foi identificado em cinco trabalhos, através de cinco técnicas de remoção diferentes. As remoções mais expressivas superaram eficiência de 98%, obtida por meio de técnicas Adsorção com argila montmorilonita SWy-2 como geoabsorvente (T5) e Sorção associada à degradação assistida por microondas (T43), estudadas nos trabalhos 4 e 32, respectivamente, idealizados por Thiebault *et al.* (2016) e Liu, Nielsen, Vollertsen (2019).

Com cinco MP objeto de estudo, o trabalho 32, citado por Liu Nielsen e Vollertsen (2019), utilizou a técnica de remoção Sorção associada à degradação assistida por microondas (T43). Como resposta, dois dos cinco MP apresentaram remoção < 60%, enquanto os outros três MP indicaram remoção > 90%, com destaque para o Sulfametoxazol (MP100), com remoção de 99%.

Observa-se que as diversas técnicas aplicadas nos artigos do PB são pertinentes às análises individuais em alguns periódicos necessitam de atenção para alguma particularidade.

Conclusão

A revisão sistemática desenvolvida contabilizou no portfólio bibliográfico 35 publicações embasadas na utilização de 44 técnicas de remoção de micropoluentes emergentes na matriz água (predominância da adsorção, filtração, ozonização, oxidação e fotólise), agrupados em 39 tipos de substâncias, o que totalizou 109 micropoluentes emergentes, cujo produto resultante desse compilado foi a sintetização do ábaco.

Esse quantitativo ilustrou que, apesar do tema ser estudado há 50 anos, ainda é pertinente, principalmente no tocante à remoção de micropoluentes emergentes da água destinada ao consumo humano, razão pela qual adicionou-se o termo emergente.

Dante da presença dos micropoluentes emergentes na água ainda na natureza, têm-se significativas preocupações na atualidade. Assim, tendo em vista a ampliação das possibilidades de detecção nos mananciais (superficiais e subterrâneos) e também nas águas para abastecimento humano, o conhecimento e aplicação de técnicas efetivas na remoção dos

micropoluentes emergentes deve fazer parte do arcabouço técnico-científico para o tratamento de água. Desse modo, o estudo se torna útil aos pesquisadores da área, além de mostrar lacunas de pesquisas voltadas para as diversas técnicas realizadas e remoções obtidas.

Referências bibliográficas

- Acero, J.L., Benitez, F.J., Teva, F., Leal, A.I. (2010) Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, **163**(3), 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.060>
- Ayanda, O.S., Nelana, S.M. and Naidoo, E.B. (2018) Ultrasonic degradation of aqueous phenolsulfonphthalein (PSP) in the presence of nano-Fe/H₂O₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, **47**: 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.04.012>
- Bekris, L., Frontistis, Z., Trakakis, G., Sygellou, L., Galiotis, C., Mantzavinos D. (2017). Graphene: A new activator of sodium persulfate for the advanced oxidation of parabens in water. *Water Research*, **126**: 111-121. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.020>
- Bila, D.M., Dezotti, M. (2007) Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, **30**(3), 651–666. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027>
- Borrull, J., Colom, A., Fabregas, J., Borrull, F., Pocurull, E. (2021) Presence, behaviour and removal of selected organic micropollutants through drinking water treatment. *Chemosphere*, **276**, 130023. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130023>
- Boucherie, C., Lecarpentier, C., Fauchon, N., Djafer, M., Heim, V. (2010) “Ozone” and “GAC filtration” synergy for removal of emerging micropollutants in a drinking water treatment plant? *Water Supply*, **10**(5), 860–868. <https://doi.org/10.2166/ws.2010.837>
- Brito, G. M., Roldi, L.L., Schetino Jr, M.A., Freitas, J.C.C., Coelho, E.R.C. (2020) High-performance of activated biocarbon based on agricultural biomass waste applied for 2,4-D herbicide removing from water: adsorption, kinetic and thermodynamic assessments. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Foodcontaminants and Agricultural Wastes*. **55**: 767-782. <https://doi.org/10.1080/03601234.2020.1783178>
- Chang, J.S., Tan, J.k., Shah, C.N., Mateblowski, A., Pahik, J.S. (2017) Morphological tunable three-dimensional flower-like zinc oxides with high photoactivity for targeted environmental Remediation: Degradation of emerging micropollutant and radicals trapping experiments. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **81**:206-217. <https://doi.org/10.1016/j.jitec.2017.10.030>
- Chen, S., Li, Y., Lu, R., Wang, P. (2013) Preparation, Characterization of C/Fe-Bi₂WO₆ Nanosheet Composite and Degradation Application of Norfloxacin in Water. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**(5): 5624-5630. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7486>
- Chen, P., Wang, F., Zhang, Q., Su, Y., Shen, L., Yao, K., Chen, Z., Liu, Y., Cai, Z., Lv, W., Liu, G. (2017) Photocatalytic degradation of clofibric acid by g-C₃N₄/P25 composites under simulated sunlight irradiation: The significant effects of reactive species. *Chemosphere*, **172**: 193-200. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.015>
- Goswami, A., Jiang, J.Q., Petri, M. (2019) Non-Parametric Regression Analysis of Diuron and Gabapentin Degradation in Lake Constance Water by Ozonation and Their Toxicity Assessment. *Water*, **11**(4): 852. <https://doi.org/10.3390/w11040852>
- Guillon, A., Videloup, C., Leroux, C., Bertin, H., Philibert, M., Baudin, I., Bruchet, A., ESPERANZA, M. (2019) Occurrence and fate of 27 triazines and metabolites within French drinking water treatment plants. *Water Supply*, **19**(2), 463–471. <http://dx.doi.org/10.2166/ws.2018.091>
- Hernández, M., Gilbert, O., Bernant, X., Valhondo, C., Köck-Schulmeyer, M., Fontanella, M.H., MV, C. (2014) Innovative reactive layer to enhance soil aquifer treatment: Successful installation in the Ilobregat aquifer (Catalonia, ne Spain). *Boletín Geológico y Minero*, **125**(2): 157-172.

- Iovino, P., Chianese, S., Canzano, S., Prisciandaro, M., Musmarra, D. (2016) Ibuprofen photodegradation in aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**(22), 22993–23004. <http://doi.org/10.1007/s11356-016-7339-0>
- Kattel, E., Trapido, M., Dulova, N. (2017) Oxidative degradation of emerging micropollutant acesulfame in aqueous matrices by UVA-induced H₂O₂/Fe₂₊ and S₂O₈/Fe₂₊ processes. *Chemosphere*, **171**: 528-536. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.104>
- Kumar, P., Pérez, J.A.E., Cledon, M., Brar, S.K., Duy, S.V., Sauvé, S., Knystautas, É. (2020) Removal of microcystin-LR and other water pollutants using sand coated with bio-optimized carbon submicron particles: Graphene oxide and reduced graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, **397**, 125398. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.125398>
- Liu, F., Nielsen, A., Vollertsen, J. (2019) Sorption and Degradation Potential of Pharmaceuticals in Sediments from a Stormwater Retention Pond. *Water*, **11**(3), 526. <http://dx.doi.org/10.3390/w11030526>
- Mojiri, A., Kazeroon, R.A., Gholami, A. (2019) Cross-Linked Magnetic Chitosan/Activated Biochar for Removal of Emerging Micropollutants from Water: Optimization by the Artificial Neural Network. *Water*, **11**(3): 551. <https://doi.org/10.3390/w11030551>
- Montagner, C.C., Vidal, C., Acyabu, R. D. (2017) Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*. **40**(9), 1094-1110. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>
- Motuzas, J., Drobek, M., Martens, D.L., Vallicari, C., Julbe, A., Diniz Da Costa, J.C. (2018) Environmental mineralization of caffeine micro-pollutant by Fe-MFI zeolites. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**(4), 3628–3635. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-017-0530-0>.
- Mpatani, F.M., Aryee, A.A., Kani, A.N., Gui, Q., Dovi, E., Qu, L., Li, Z., Han, R. (2020) Uptake of micropollutant-bisphenol A, methylene blue and neutral red onto a novel bagasse-beta-cyclodextrin polymer by adsorption process. *Chemosphere*, **259**: 127439. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127439>
- Mura, S., Jiang, Y., Vassalini, I., Gianoncelli, A., Alessandri, I., Granozzi, G., Calvillo, L., Senes, N., Enzo, S., Innocenzi, P., Malfatti, L. (2018) Graphene Oxide/Iron Oxide Nanocomposites for Water Remediation. *ACS Applied Nano Materials*, **1**(12), 6724–6732. <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.8b0154>
- Nagy, Z.M., Molnár, M., Fekete-Kertész, I., Molnár-Perl, I., Fenyvesi, É., Gruiz, K. (2014) Removal of emerging micropollutants from water using cyclodextrin. *Science of The Total Environment*, **485–486**: 711–719. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.003>
- Nil, L., Tiwari, A., Shukla, A., Tiwari, D., Lee, S. M. (2018) Nanocomposite Au NP/TiO₂ thin film in the efficient remediation of aqueous solutions contaminated with emerging micro-pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, **25**(20): 20125–20140.
- Petala, A., Spyrou, D., Frontistis, Z., Mantzavinos, D., Kondarides, D. I. (2019) Immobilized Ag₃PO₄ photocatalyst for micro-pollutants removal in a continuous flow annular photoreactor. *Catalysis Today*, **328**: 223–229.
- Piai, L., Blokland, M., Wal, A. V. D., Langenhoff, A. (2020) Biodegradation and adsorption of micropollutants by biological activated carbon from a drinking water production plant. *Journal of Hazardous Materials*, **388**, 122028. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122028>
- Pronina, N., Klauson, D., Rudenko, T., Künnis-Beres, K., Kamenev, I., Kamenev, S., Moiseev, A., Deubener, J., Krichevskaya, M. (2016) Elimination of persistent emerging micropollutants in a suspended-bed photocatalytic reactor: influence of operating conditions and combination with aerobic biological treatment. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **15**(12): 1492–1502. <https://doi.org/10.1039/c6pp00319b>
- Ramakrishnan, A., Blaney, L., Kao, J., Tyagi, R.D., Zhang, T.C., Surampalli, R. Y. (2015) Emerging contaminants in landfill leachate and their sustainable management. *Environmental Earth Sciences*, **73**(3), 1357–1368. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-014-3489-x>.
- Russo, D., Spasiano, D., Vaccaro, M., Cochran, K.H., Richardson, s., Andreozzi, R., Puma, G.L., Reis, N.M., Marotta, R. (2016) Investigation on the removal of the major cocaine metabolite(benzoylecgone) in water matrices by UV254/H₂O₂ process by using a flow microcapillary film array photoreactor as an efficient experimental tool. *Water Research*, **1**(89): 375-383. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.059>

- Sanches, S., Penetra, A., Rodrigues, A., Cardoso, A.A., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Barreto Crespo, M.T., Crespo, J.G., Pereira, V.J. (2013) Removal of pesticides from water combining low pressure UV photolysis with nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, **115**: 73-82. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.044>
- Shu, Z., Bolton, J.R., Mohamed, M.B., Din, E. (2013) Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process. *Water Research*, **47**(8): 2881-2889. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.045>
- Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Rivagli, E., Pretali, L., Malavasi, L., Profumo, A., and Albini, A. (2015) Sunlight photodegradation of marbofloxacin and enrofloxacin adsorbed on clay minerals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **299**: 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.11.015>
- Stylianou, S., Szymanska, K., Katsoyiannis, I., Zouboulis, A. (2015) Novel Water Treatment Processes Based on Hybrid Membrane-Ozonation Systems: A Novel Ceramic Membrane Contactor for Bubbleless Ozonation of Emerging Micropollutants. *Journal of Chemistry*, **2015**:1-12. <https://doi.org/10.1155/2015/214927>
- Thiebault, T., Boussafir, M., LE Forestier, L., LE Milbeau, C., Monnin, L., Guégan, R. (2016) Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral. *RSC Advances*, **6**(69), 65257-65265. <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA10655B>
- Tiwari, A., Shukla, A., Lalliansanga, Tiwari, D., Mok Lee, S. (2018) Nanocomposite thin films Ag₀(NP)/TiO₂ in the efficient removal of micro-pollutants from aqueous solutions: A case study of tetracycline and sulfamethoxazole removal. *Journal of Environmental Management*, **220**, 96–108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.019>
- Tomara, T., Frontistis, Z., Petala, A., Mantzavinos, D. (2019) Photocatalytic performance of Ag₂O towards sulfamethoxazole degradation in environmental samples. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**(3), 103177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103177>
- Trapido, M., Epold, I., Bolobajev, J., Dulova, N. (2014) Emerging micropollutants in water/wastewater: growing demand on removal technologies. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**(21): 12217–12222. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3020-7>
- Tröger, R., Ren, H., Yin, D., Postigo, C., Nguyen, P. D., Baduel, C., Golovko, O., Been, F., Joerss, H., Boleda, M. R., Polesello, S., Roncoroni, M., Taniyasu, S., Menger, F., Ahrens, L., Yin Lai, F., Wiberg K. (2021) What's in the water? - Target and suspect screening of contaminants of emerging concern in raw water and drinking water from Europe and Asia. *Water Research*, **198**, 117099. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2021.117099>
- Vettorello, G., Brandt, V.V., Dallazen, M.C., Kuhn, D., Etgeton, H.P., Spellmeyer, J.G., Carlesso, W.M., Hoehne, L. (2017) Micropoluentes em água – O novo desafio emergente. *Revista Caderno Pedagógico*, **14**(1), 72-83. <http://dx.doi.org/10.22410/issn.1983-0882.v14i1a2017.1410>
- Wanda, E.M.M., Mamba, B.B., Msagati, T.A.M. (2017) Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes/Polyether sulfone Blend Membranes for Removing Emerging Micropollutants. *Clean-Soil Air Water*. **45**(4): 1500889. <https://doi.org/10.1002/clen.201500889>
- Wanda, E.M.M., Nyoni, H., Mamba, B.B., Msagati, T.A.M. (2018) Application of silica and germanium dioxide nanoparticles/polyether sulfone blend membranes for removal of emerging micropollutants from water. *Physics and Chemistry of the Earth*, **108**: 28-47. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2018.08.004>
- Wang, X., Li, Y., Yu, H., Yang, F., Tang, C., Quan, X., Dong, Y. (2020) High-flux robust ceramic membranes functionally decorated with nanocatalyst for emerging micro-pollutant removal from water. *Journal of Membrane Materials*, **611**: 118281. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118281>
- Zhang, S., Jiang, J.Q. (2021) Comparative removal of imidacloprid, bisphenol-S, and azithromycin with ferrate and FeCl₃ and assessment of the resulting toxicity. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **96**(1): 99-112. <https://doi.org/10.1002/jctb.6515>

Apêndice A. Ábaco explicativo dos micropoluentes emergentes estudados, artigos, grupos, técnicas de remoção e eficiências alcançadas.

Sulfametoxazol (G08)		Carbamazepina (G11)		Naproxen (G14)		Isoproturon (G34)		Galaxolide (G05)		Benzolecgonina (G23)	Propoxicarbazona Sódica (G26)	Cloridazona (G26)	Dimetachlore (G26)	Hidroxiapatrina (G34)	Propanolol (G13)	Desphenyl-chloridazon (G33)	Doxiciclina (G08)	Eter metil terc-butílico (G01)	Etillestradiol (G27)	Enrofloxacina (G08)	
24	7	24	1	4	5	24	30	1	20	16	7	24	24	24	2	6	22	29	33		
T39	T26;T29;T40;T41	T39	T17	T5	T6	T39	T30	T17	T16	T27;T42	T26;T29;T40;T41	T39	T39	T39	T39	T4	T32	T14	T24		
98%	90%	98%	91%	98%	95%	96%	95%	98%	99%	70%;95%	90%	93%	73%	27%	95%	99%	98%	65%	97%	85%	
14	18;19	4	15	27	29	31	-	Mecoprop (G26)		Guanilureia (G38)	Fenolsulfonftaleína (G28)	Clortoluron (G26)	Eritromicina (G07)	Imazamethabenz-metil (G34)	Propazina (G34)	Hexametenotetramina (G20)	Prednisolona (G14)	Acessulfame (G02)	17B-estradiol (G27)	Marbofloxacina (G08)	
T20	T19;T28	T5	T15	T35	T14	T44	-	24	27	2	34	24	24	24	2	6	23	29	33		
75%	75%;30%;57%;18%	99%	85%	90%	85%	83%	-	T39	T35	T3;T7	T10;T11;T12;T13	T39	T39	T39	T39	T3	T4	T33	T14	T24	
26	31	20	27	32	-	Gemfibrozil (G15)		67%	90%	77%;79%	11%;42%;72%;96%	91%	95%	33%	30%	23%	57%	100%	99%	85%	
T9	T44	T16	T35	T43	-	4	15	Metformina (G10)		Acetocloro (G26)	Benzafibrito (G04)	Deetilatrazina (G26)	Espiramicina (G08)	Isoproturon (G34)	Roxitromicina (G24)	Melanina (G35)	Sulfametizol (G08)	Ácido clofibrico (G26)	Clofervinfos (G34)	Azul Metileno (G30)	
100%	97%	88%	90%	98%	-	T5	T15	2	-	24	24	24	24	24	24	2	7	25	30	35	
32	-	32	-	Atrazina (G26)		96%	60%	T3;T7	-	T39	T39	T39	T39	T39	T39	T3	T4	T22	T30	T1	
T43	-	T43	-	24	22	27	-	30%;99%	-	71%	99%	-	94%	96%	93%	94%	8%	85%	99%	99%	
99%	-	64%	-	T39	T38	T35	-	Propilparabeno (G39)		Ácido acético (G26)	Bromuconazol (G26)	Deetildeisopropilatrazina (G26)	Etofumesato (G26)	Metazachlore (G34)	Sulfacloropiridazina (G09)	Pirazol (G19)	Azul metila (G21)	Ácido 2,4-diclorofenoxyacético (G26)	Iopamidol (G03)	Triclosan (G16)	
Diclofenaco (G14)		Bisfenol A (G39)		38%	<50%	90%	-	Diuron (G26)		9	14	24	24	24	24	2	12	27	3	18	
24	2	1	14	30	31	T30	T44	24	21	T34	T20	T39	T39	T39	T39	T39	T31	T35	T3;T7	T19;T28	
T39	T3	T17	T20	99%	91%	99%	91%	95%		61%	-	65%	85%	99%	51%	99%	90%	90%;68%	71%;25%		
98%	97%	95%	65%	Alacloro (G26)		96%		Tonalide (G21)		Aminometilfosfórico (G37)	Carbendazine (G25)	Deetilterburmetone (G26)	Fenazona (G14)	Metolachlore (G34)	Sulfamerazina (G08)	Azitromicina (G08)	Diclorofenoxyacético (G26)	2,4-Diclorofenol (G26)	Antipireno (G06)	Cetorolaco (G14)	
4	5	20	29	24	30	30	-	1	20	24	24	24	24	24	3	12	27	31	31		
T5	T6	T16	T14	T39	T30	T30	-	T17	T16	T39	T39	T39	T39	T39	T18	T2	T35	T44	T44		
99%	96%	98%	94%	94%	98%	98%	-	94%	88%	95%	16%	96%	63%	95%	95%	99%	90%	88%	95%		
10	7	35	-	88%	99%	97%	-	Vermelho Neutro (G21)		Amitrol (G20)	Carbetamida (G34)	Deisopropilatrazina (G26)	Fluquiconazol (G26)	Ofoxacino (G08)	Tilosina (G08)	Bisfenol-S (G20)	Tetraciclina (G08)	Norfloxacina (G08)	Flumequina (G08)		
T36	T26;T29;T40;T41	T1	-	90%	-	Ácido salíclico (G14)		35	31	24	24	24	24	24	3	19	28	31			
99%	90%	90%	-	Paracetomol (G06)		T1	T44	24	4	T39	T39	T39	T39	T39	T39	T18	T19;T28	T21	T44		
27	31	Cafeína (G23)		4	17	24	4	99%	83%	91%	80%	20%	86%	83%	99%	74%;32%	97%	94%			
T35	T44	1	9	97%	97%	99%	99%	Isoproturon (G34)		Azoxistrobina (G25)	Carbofurano (G34)	Dicloroprop (G26)	Flusinazol (G12)	Piclorame (G26)	3,4-diclorofenil-metilureia (G26)	Imidacloprida (G34)	Gabapentina (G09)	Tetraclicina (G08)	Norfloxacina (G08)	Hidroxibenil (G17)	
90%	99%	T17	T8	90%	98%	Cetoprofeno (G14)		31	-	30	31	24	24	24	24	3	21	29	31		
Nonilfenol (G39)		Metoprolol (G18)		24	4	T44	T5	34%	-	95%	83%	91%	98%	45%	40%	45%	78%	100%	75%	100%	
1	7	20	27	70%	99%	T39	T5	Iopromida (G03)		Bentazone (G26)	Ciproflexacina (G08)	Difenconazol (G26)	Glifosato (G26)	Prochloraze (G25)	Benzotriazol (G29)	Amoxicilina (G08)	Endosulfan (G31)	Estriol (G27)	Furosemida (G22)	LEGENDA	
T17	T26;T29;T40;T41	T16	T35	87%	90%	Fenofibrato (G36)		24	31	2	-	24	24	24	24	2	7	22	29	32	Micropoluento (Grupo)
97%	90%	87%	90%	Metoprolol (G18)		T39	T43	92%	100%	93%;92%	-	92%	82%	79%	91%	86%	99%	32%	T43	Cód. Trabalho	
20	-	31	-	24	32	T39	T43	92%	100%	93%;92%	-	92%	82%	79%	91%	86%	99%	100%	94%	66%	Cód. Técnica
T16	-	T44	-	85%	-	72%	96%	72%		96%		96%		96%		96%		96%		% Remoção	

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

COMPARISON OF CONTAMINANTS REMOVAL EFFICIENCIES IN WASTEWATER USING CONSTRUCTED WETLANDS OF SINGLE AND TWO STAGES

* Jorge I. Cifuentes ^{1,2}

Paris Rivera ¹

Jennyfer Paiz ^{1,2}

José Cortéz ^{1,2}

Andrea Barrera ^{1,2}

Recibido el 11 de septiembre de 2022. Aceptado el 1 de febrero de 2023

Abstract

Constructed wetlands are green technologies, nature-based solutions, that use phytoremediation for the treatment of wastewater studied in domestic, industrial, and agricultural uses and products such as hydrocarbons and some emerging pollutants. The objective is to analyze the efficiency of the constructed wetlands for the removal of heavy metals, nutrients such as phosphorus, and nitrogen in wastewater treatment. This study presents the results of contaminant removal from two types of constructed wetlands; single-stage and two-stage, which determine their efficiency. The removal of COD, BOD, phosphorus, fats, nitrogen, solids and others, showed similar efficiencies for each plant, with removal ranges between 16% and 95% relative to each pollutant analyzed. As a complement, the concentration of heavy chromium VI, cadmium, and total iron were reduced and analyzed through the UV-VIS spectrophotometric method, which from three absorbance measurements for each metal, with wavelengths of 540 nm, 228 nm, 8 nm, and 510 nm, respectively, efficiencies of 62% and 85% were found for chromium VI removal; 43% and 53% removal for cadmium; 37% and 53% removal for total iron, results according to single-stage and two-stage plants.

Keywords: heavy metals, phytoremediation, spectrophotometry, water contamination.

¹ University of San Carlos of Guatemala, Guatemala.

² Research Laboratory of the School of Mechanical Engineering, University of San Carlos of Guatemala, Guatemala.

* Corresponding author: Research Laboratory of the School of Mechanical Engineering, University of San Carlos of Guatemala, 01012, zip code: +502 4422 0831, Guatemala city. Email: 2402770580101@ingenieria.usac.edu.gt / researchnano20@gmail.com

Introduction

A polluting element (organic or inorganic) is one whose levels are above any natural environmental parameter. High concentrations of heavy metals in untreated wastewater, such as iron, chrome, nickel, mercury, zinc, vanadium, and cadmium, give rise to reactive radicals, especially superoxides, lipid peroxides, and hydrogen peroxides that damage DNA by forming toxic compounds with proteins and amino acids (Briffa, Sinagra *et al*, 2020). Polluting elements accumulate in biological beings through absorption by dermal contact and ingestion and inhalation by water or food. If the sewage is not properly relined, it is a potential risk to aquifers and vegetables near the area; uncontrolled leachate runoff creates a potential risk to the environment (Ahmad *et al*, 2021). So any organism made up of cells can be affected at the DNA level with direct consequences on the mitochondria, lysosomes, membranes and enzymes that are inhibitory mechanisms for cell repair. The most common contamination by metallic elements, specifically those with a density greater than 5-6 g/cm³, are elements with high density and atomic mass; the real danger is that even at low concentrations these are not biodegradable (Zaynab *et al*, 2022; Pabón *et al.*, 2020). *Given the toxic and carcinogenic effects, chromium and cadmium are of most concern.*

Some of the existing bacterial removal mechanisms, such as physical retention, predation, oxygen release into the rhizosphere, the activity of attached bacteria in the macrophyte roots, or the ability of some helophytes to create root exudates that inhibit bacterial growth, have been studied before (Ravindra *et al.*, 2021). In free-water systems with surface flow, the hydraulic conductivity, of both the gravel bed and the rhizosphere zone, is negligible (Shingare *et al.*, 2019), and the main role of macrophytes is to provide an extra surface for the development of the biofilm on the plant submerged parts (Zhang *et al.*, 2022). In those systems with sub-surface water flow, the hydraulic conductivity of the substrate is an important design parameter to consider.

Compared with constructed wetlands, algae-based systems have been widely studied with regard to bacteria removal (Donde *et al.*, 2020). The processes involved in bacterial decay for this type of systems are completely different of those that show up in wetlands.

The polluting elements that come from wastewater, such as fats and sludge, can produce negative effects on the flora and fauna; decreased germination and enzyme activity, inhibition of photosynthesis, reduction of chlorophyll production and death by lead. In aquatic species, they reduce the number of living organisms, causing biological alterations due to the non-metabolization of metals. Wastewater contamination in aquifers produces a high concentration of biochemical oxygen demand (BOD), ammonia and hydrogen sulfide (Suchowska-Kisielewicz & Nowogoński, 2021). Most countries in the world have contamination of wastewater by fecal viruses, added to that; it is accompanied by endocrine descriptors, pharmaceutical products and pathogens. When nature and wastewater meet, biological beings are severely affected

(Wear *et al*, 2020). Emerging contaminants such as synthetic detergents high in sodium dedecyl sulfate, widely used in cleaning and disinfection, which are highly toxic elements and can be treated by aquatic plants and microbial elements (Yasin, M. *et al*, 2021); Similarly, medications such as acetaminophen can receive similar treatment (Yang, C.W. *et al*, 2020). Factors affecting bacterial elimination in constructed wetlands include filtration, adsorption, aggregation, and metabolic activity of biofilm microorganisms and macrophytes (Kataki *et al.*, 2021). However, the main mechanisms involved in bacterial elimination in algae-based systems comprise sunlight exposure (Chambonniere *et al.*, 2021), dissolved oxygen concentration, pH and light absorbing substances (Bea *et al.*, 2022). The objective of this study is to evaluate through a comparison of removal efficiencies which type of wetlands structure provides the greatest removal of residual water.

Phytoremediation

Constructed wetlands are processing plants based on the purification processes of natural wetlands, they have the ability to remove contaminants and nutrients present in the water. These plants are low in construction and maintenance costs, require less energy and can be implemented both on a small and large scale (Riva *et al*, 2020). Constructed wetlands carry out physicochemical and biological processes through the absorption and sedimentation of pollutants. The plants in their rhizospheric system create microbial communities used for the elimination of pollutants and the development of plants. Organisms and plants associate and even create endophytic systems (Vassallo *et al*, 2020).

In phytoremediation, plants break down contaminants through the roots, leaves, stomata, and cell walls. The most common phytoremediation is: rhizofiltration, phytostabilization, phytoextraction, phytovolitization, phytodepuration, phytodegradation and rhizodegradation; are the processes for the removal of contaminants in wastewater (Nugroho *et al*, 2021). The plants applied in constructed wetlands have the capacity to absorb contaminants in the roots, mobilize through xylem and sequester them in the rhizospheric part to be eliminated through plant residue (biomass); the main pathways are apoplastic and symplastic pathway; the filtration of contaminants occurs by adsorption and/or transport to intracellular spaces of plants. The plant must be of exponential growth, high biomass yield and ability to withstand toxicity; removals of up to 99% and a novel application of transgenic plants have been reported, more than 18 types of plants have been studied to remove heavy metals (Ali, S. *et al*, 2020). For the removal of heavy metals, there are specialized transporters or proteins with H⁺ between cell membranes that interact with metal ions present in the wastewater, the identified metal transporters, so far, have been classified into several families, such as ZIP, HMA, MTP and NRAMP (Yan *et al*, 2020). The role of microorganisms, of which more than 17 common types of bacteria growing in constructed wetlands for textile wastewater have been studied (Wei, F. *et al*, 2020). These favor the growth of the plant for which a granular soil is

important, endophytes, protobacteria, bacillus, pseudomonas, cyanobacteria, archaea and others have been found, in addition to the degradation of organic matter, specific bacteria favor the translocation of toxic metals (Shahid *et al*, 2020). The combination of bacteria and floating plants of phytoremediation has proven to be effective even in the elimination of oil-diesel and hydrocarbons from 50% to 70% in a period of 90 days (Fahid, M. *et al*, 2020).

In general terms, the contaminant removal rate of wastewater treatment plants can be around 200 to 2,000 million cubic meters per day. Given human development, there are various processes for this, among which can be mentioned: membrane filtration, electrodialysis, nanofiltration, ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange, activated carbon, chemical precipitation, electrofluctuation, precipitation by sulfides and hydroxides, photocatalysis (Ravindra *et al*, 2014). Wetlands, under natural conditions, provide significant removal of pollutants from stormwater, wastewater, and industrial effluents. The basic process is the oxidation of organic matter, sequestration of pollutants and transport from plants that grow and thrive in wetlands hydroponically. The removal efficiency of heavy metals by constructed wetlands has been reported as high as 100% and as high as 90% for organic pathogens (Salimi & Scholz., 2021). A critical drawback of these green technologies, and perhaps their greatest challenge, is their relatively large area required for wastewater flow control. Requires an impermeable floor basin with a slight slope for continuous flow control. Constructed wetlands and their designs have been used for the removal of both emerging contaminants in agriculture (pesticides, herbicides, pharmaceutical products) with reported efficiencies of up to 100% (Tang *et al*, 2021).

The study of constructed wetlands began in the 1950s with the initial work of Käthe Seidel. The most widely used plants are floating, submerged and emergent macrophytes. Commonly applied plants in constructed wetlands are known as saprophytes, given the conditions of their environment, this plant, like *Phragmites australis*, have the ability to thrive in saturated soils. Most of the wetlands in Europe use plants such as *Phragmites australis* and *Phalaris arundinacea*, *pseudacorus*, *Thypa* and *Cyperus* spp (Stefanakis, 2020).

Wetland systems respond to other divisions according to the type of construction: Surface flow (HFS), horizontal flow (HFSS), vertical flow (HFV) and hybrid systems (SH) (Rambabu *et al.*, 2020). The metal removal efficiency is ideal, data reported with removal rates for Zn, Cr, Ni and Pb are up to 97% (Saeed *et al.*, 2021), while COD, BOD and suspended solids were removed at a higher rate; rate between 70 and 80%. Within the wastewater of the textile industry, physicochemical aspects such as metals Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, and Pb were considerably reduced within the range of 70% to 90% using *Phragmites australis*, which maintained stability during 20 days of study (Nawaz, N. *et al*, 2020). Similarly, the removal of organic pathogens is extremely successful, with reports of up to a 57% reduction in total coliforms, 62% in fecal

coliforms (Shukla *et al*, 2021; Torrens *et al*, 2021). The objective is to analyze the efficiency of the constructed wetlands for the removal of heavy metals, nutrients such as phosphorus, and nitrogen in the treatment of wastewater.

Materials and methods

The heavy metals analysis was carried out in the laboratory of the Research Unit of the School of Mechanical Engineering of the University Of San Carlos Of Guatemala. The equipment used consists of a VW-R UV-Vis 1600PC spectrophotometer, 10 mm glass-quartz cuvettes, pipettes, test tubes, distilled water, reagents, and equipment in general. UV-absorbance was measured in triplicate samples on a UV-1600PC spectrophotometer (VW-R). The metals under study were hexavalent chromium, cadmium, and total iron. The analysis of physicochemical parameters analyzed elements was carried out by an external accredited laboratory, the parameters analyzed were appearance, color, turbidity, pH, temperature, electric conductivity, N-NH₃, N-NO₂, N-NO₃, total nitrogen, sedimentary solids, suspendeds solids, dissolved solids, hydroxides, carbonates, bicarbonates, total alkalinity.

For the quantification of heavy metals, reagents were used applying the specific methods of diphenyl carbohydrazide, cadion method reagent, and 1,10 phenanthroline method reagent; for chromium VI, cadmium, and total iron respectively. The standard for sample treatment and measurement belongs to the American Public Health Association (Baird *et al.*, 2017). For the determination of metal concentration in the sample, the techniques of the calibration curves were consulted according to previous tests strongly adapted to this study (Sanchez-Hachair & Hofmann, 2018), with the internal standard method at known concentrations. The selected wavelengths were 540 nm, 228.8 nm, and 510 nm for chromium VI, cadmium, and total iron, respectively. The samples were collected in polyethylene bottles for pH and conductivity analysis; glass and amber for the analysis of heavy metals, physicochemical (fats, oils, and others); plastic bottles for color analysis, BOD, COD, and solids.

Design and operating conditions

The study area is under the control of the Regional School of Sanitary Engineering and Hydraulic Resources (ERIS) of the University of San Carlos of Guatemala (USAC), in this area is located a pilot plant for the study and research of wastewater treatment systems, which stil operating to date, shown in figure 1. It is made up of independent systems such as trickling filters, up-flow anaerobic reactors, biological filters, settler, two facultative lagoons, clarifying biodigester, and two constructed wetlands of single and two stages. The ERIS pilot plant is located at 14° 34' 41.6" north latitude and 90° 32' 11.8" west longitude, between 1,520 and 1,550 meters above sea level. The relative humidity of the area varies from 85% to 64% during 24 hours.

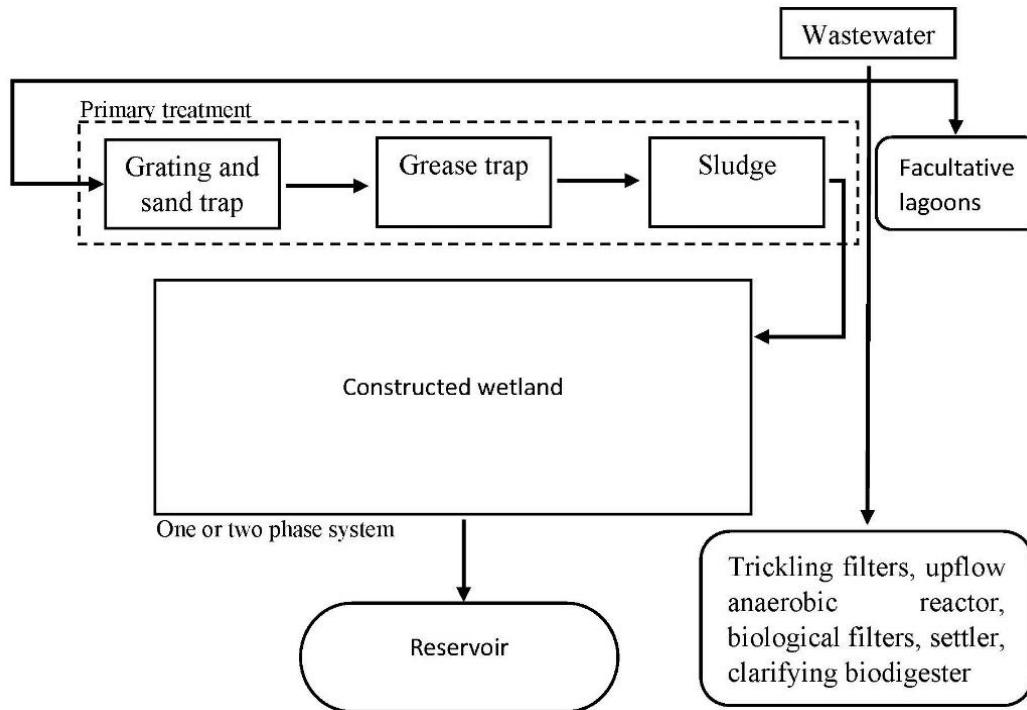


Figure 1. ERIS-USAC pilot plant flowchart

Both designs respond to an impermeable bottom, inlet channel, screens, sand trap, grease trap, and subsurface flow wetland units, with their filter media; they work under a surface and subsurface flow process, with a hydraulic retention period of 4 days. For phytoremediation, in the single-stage plant, as shown in figure 2, *Thypa* is used, which has been used in other studies under similar conditions of altitude and precipitation; In this study, the wetland system consisted of vertical subterranean flow lagoons with a size of 2mx1mx0.8m, used for the treatment of a pig farm with removals of up to 99% of solids, organic matter and nitrogen with a pretreatment of lagoon (Denisi, 2021). *Thypa* which rests on a stone bed with a diameter between 0.07 m and 0.1 m, the separation between the plants is 0.5 m. The two-stage plant has shown in figure 3 uses a combination of *Thypa* and *Eichhornia crassipes* that has been studied in domestic wastewater and textiles (Wei *et al.*, 2020). The design flow for both cases is 0.014 L/s, and the hydraulic gradient ranges from 0.5% to 1%, with a provision of 0.2 m³/inhabitant/day. Both plants, Figures 2 and 3 share in their entrances wastewater for residential use made up of around 200 houses.

Among the main phases is a pretreatment for the removal of coarse solids using a grid with an angle of inclination connected to a collection basket, the flow passes to a grit trap and later to the

grease trap. The primary treatment consists of an upward concave structure to improve the efficiency in the sedimentation of solids, with a height to settle sludge. The main treatment is the two subsurface flow and surface flow units of each plant.



Figure 2. Single-stage wetland plant.



Figure 3. Wetland plant; right entrance and a) stage 1, b) left stage 2.

Internal control analyzes of raw wastewater are established as shown in Table 1. Given the eating habit of the resident population, in accordance with the majority of the region, which is mainly based on foods high in iron, carbohydrates and others; the control of the input residual water according to physical and chemical parameters determines according to the data presented in Table 1. It should be noted that the analysis of heavy metals of the plant represents the first for treated and post-treatment residual water.

Results

The geographical position allows stable conditions in the constructed wetland. In situ pH measurements determined an increase from 7.14 to 7.36 for the single stage constructed wetland and from 7.19 to 7.58 for the double stage pilot plant, which represents increases in the acidity of the soil. Residual water in amounts of 3% and 5% respectively. In situ conductivity measurements showed decreases of up to 57%; from 18.7 kΩ to 10.2 kΩ for one stage constructed wetland and from 18.1 kΩ to 7.7 kΩ for two stages constructed wetland.

Table 1. Typical feed wastewater conditions for both constructed wetland.

Parameter	Measure	Value
BOD	mg/l	264
COD	mg/l	495
Total coliforms	NMP/100 ml	9.80E+14
Fecal coliforms	NMP/100 ml	1.00E+14
Appearance	Aspect	Muddy
Color	Pt-Co Units	104
Turbidity	UNT	107
pH	--	6.80
Temperature	°C	22.60
Electric conductivity	S/m	660
N-NH3	mg/l	43
N-NO2	mg/l	0.05
N-NO3	mg/l	10.80
Total nitrogen	mg/l	53.85
Sedimentary solids	cm ³ /l	5.00
Suspended solids	mg/l	30
Dissolved solids	mg/l	330
Hydroxides	mg/l	0
Carbonates	mg/l	0
Bicarbonates	mg/l	342
Total alkalinity	mg/l	342

Tables 2 and 3 show the physicochemical analysis results of the accredited laboratory carried out during the semester of the current year; for the single and the double stage constructed wetland respectively.

Table 2. Conditions at the inlet and outlet of wastewater single-stage constructed wetland

Analysis	Input	Output	Efficiency
Color (Platinum-Cobalt Units)	137	62	55%
Biochemical oxygen demand (mg/l)	140	14	90%
Chemical oxygen demand (mg/l)	339	36	89%
COD / BOD ratio	2.4	2.6	--
Total phosphorus (mg/l)	5.3	4.45	16%
Fats and oils (mg/l)	36	<6.94	81%
Floating matter	absent	absent	--
Total nitrogen (mg/l)	27.8	10.80	61%
Sedimentary solids (mg/l)	0.5	1.0	--
Suspended solids (mg/l)	55.00	7.33	87%

Table 3. Conditions at the inlet and outlet of wastewater, two-stage constructed wetland.

Analysis	Input	Output	Efficiency
Color (Platinum-Cobalt Units)	171	79	54%
Biochemical oxygen demand (mg/l)	139	18	87%
Chemical oxygen demand (mg/l)	367	48	87%
COD / BOD ratio	2.6	2.7	--
Total phosphorus (mg/l)	5.10	3.3	35%
Fats and oils (mg/l)	33	<6.94	79%
Floating matter	absent	absent	--
Total nitrogen (mg/l)	31.80	14.4	55%
Sedimentary solids (mg/l)	2.0	<0.1	95%
Suspended solids (mg/l)	61.25	<2.97	95%

The analysis of chromium VI, cadmium and total iron, the absorbance measurements were used in complement of calibration curves. The samples obtained were at the entrance and exit of each constructed wetland.

Figure 4 present the concentrations of each metal in inlet and outlet; the metals studied correspond to the domestic wastewater described above. The removal efficiency of each constructed wetland is also shown.

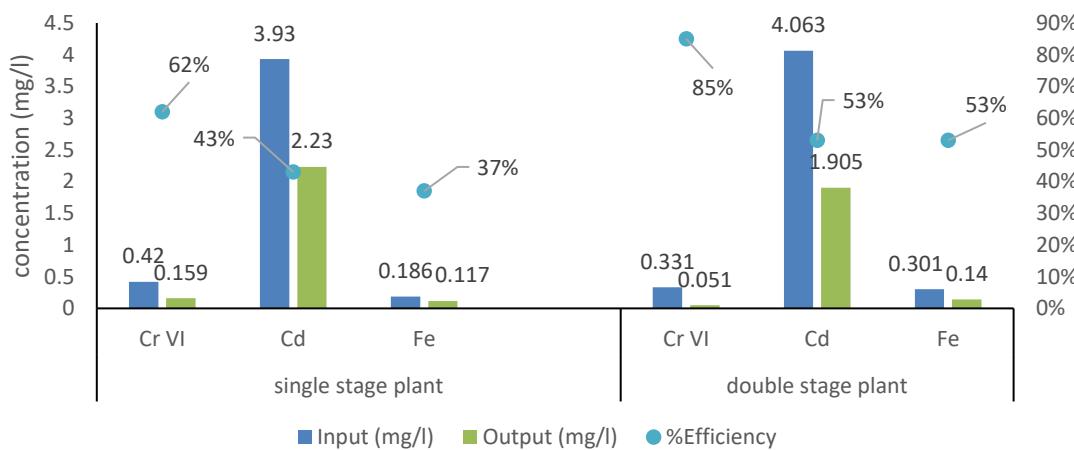


Figure 4. Comparison of the removal efficiencies of both constructed wetland.

Discussion

Even though the region has a large natural hydrological resource that makes it possible to supply the population in general, the lack of compliance with existing regulations for the protection of water has caused 90% of surface water to be contaminated with feces and other waste harmful to health (Chan and Peña, 2014). In recent years, monitoring and private studies have found that heavy metals are common in wastewater, recently detecting the presence of arsenic in the city's tap water (Chan and Peña, 2014). Drinking contaminated water increases cases of diarrheal diseases, and also has a great influence on the appearance of nutritional problems.

The fundamental role of contaminant removal efficiency, for both constructed wetland, is played by the plant species *Thypa* and *Eichhornia*, through the uptake and transport of contaminating elements in their rhizospheric system and cellular space; these elements are not consumed by the plant, but stored in its bio-residual system, also treated in the form of absorption, volatilization, filtration, and sedimentation, in addition, microorganisms also have an important influence on the efficiency of each wetland, although their analysis and characterization are outside the scope of this work. Plants and microorganisms have a symbiotic role.

The efficiency of constructed wetlands is satisfactory; studies before this one show that removal efficiencies exist in verifiable ranges; Denisi *et al.* (2021) reported removals of suspended solids, organic matter, and nitrogen in the range of 99%, 80% and 95% respectively, using *typha*. For the same three parameters, table 2 shows removals of between 61% and 87% for the single-stage constructed wetland and 55% to 95% for the two-stage contracted wetland. The results of this study describe that the combinations of *Thypa* and *Eichhornia* in a double stage contracted

wetland increase the efficiency of physicochemical removals by a maximum of 20% over the combination of a single stage constructed wetland. In the single-stage constructed wetland, an increase in sedimentary solids was detected, probably due to operational problems in the primary treatment.

The main objective of this work was to evaluate a second stage of the constructed wetland and since the conditions are relatively stable and the same for each them, the efficiencies of the single-stage constructed wetland seem to be barely surpassed by the two-stage plant, in physicochemical removals shows that the efficiency of the two-stage plant is within the range of 1% to 20% higher than the single-stage plant; while for the removal of heavy metals it is a maximum of 20% more for a two-stage constructed wetland about hexavalent chromium. Considering previous work, such as that of Zepei Tang *et al.* (2021) on the removal of up to 99% of emerging pollutants from agricultural wastewater, suggests that the efficiency of a constructed wetland does not depend so much on the inlet channel, instead it influences more factors such as primary treatment (use of grease trap, sludge removal, ponds, etc.), and the level that can affect weather conditions and the maintenance given. On the other hand, the conditions of the feed wastewater and the number of stages seem to have little influence on the efficiency of the removal of metallic and physicochemical elements. The plants and microorganisms are also an impact factor in the removal, the *Eichhornia* used in the two-stage plant for Cd and Cr; Ali *et al.* (2020) reported removal efficiencies of 82% and 80% respectively, which is an indicator that the best efficiency of the two-stage plant comes from the combination of *Thypa* and *Eichhornia* and does not depend as much on a second stage, although a deeper analysis of the microbial elements is required to confirm it.

In the removal of heavy metals, Cd, Cr VI, and Fe, the removal percentage is identical to the one previously described, with an efficiency improvement of between 10% and 23% for the two-stage constructed wetland. Both share the same operating conditions.

Given that the constructed wetlands share the input of residual water, the conditions at the beginning of each one vary considerably, in this sense it is to be assumed that the treatment conditions before phytoremediation, referring to the grease trap and mud trap, are important. For the proper functioning of the constructed wetlands, even though they share similar designs, the physical conditions of the two-stage constructed wetland are in better condition. It can be summarized that the detection of contaminants is relatively consistent in both, although during the measurement it was not considered where to find the maximum possible concentrations, as occurs in the accumulation of sludge. The two-stage constructed wetland has the best efficiencies for contaminant removal, with up to 85% removal of hexavalent chromium compared to 62% for the single-stage constructed wetland.

The application of green technologies such as constructed wetlands in small communities can represent a significant improvement in preservation, especially of aquatic resources; given that the contaminant removals, of an organic or inorganic nature, are presented in percentages of up to 99%; Although it is a technology that requires a large area for its operation, its automated operation, maintenance costs, and construction costs make it attractive for its application. Long-term performance and operational sustainability are the great challenges of constructed wetlands, where operational times, hydraulic retention, flow mode, and pretreatment design all affect plant stability.

Acknowledgments

To the National Secretary of Science, Technology, and Innovation (SENACYT) for the financing granted through the InterCTI 01-2021 project.

References

- Ahmad, W., Alharthy, R. D., Zubair, M., Ahmed, M., Hameed, A., Rafique, S. (2021). Toxic and heavy metals contamination assessment in soil and water to evaluate human health risk. *Sci Rep*, **11**, 17006. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94616-4>
- Ali, S., Abbas, Z., Rizwan, M., Zaheer, I.E., Yavaş, İ., Ünay, A., Abdel-DAIM, M.M., Bin-Jumah, M., Hasanuzzaman, M., Kalderis, D. (2020). Application of Floating Aquatic Plants in Phytoremediation of Heavy Metals Polluted Water: A Review. *Sustainability*, **1927**. <https://doi.org/10.3390/su12051927>
- Bae, Y., Crompton, N. M., Sharma, N., Yuan, Y., Catalano, J. G., Giannar, D. E. (2022). Impact of dissolved oxygen and pH on the removal of selenium from water by iron electrocoagulation. *Water Research*, **213**, 118159.
- Baird, R., Rice, E., Eaton, A. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC. American Public Health Association. 23 Ed.
- Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R. (2020) Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon Journal 8*, **6**(9), e04691. <https://doi.org/10.1016/J.HELION.2020.E04691>
- Chan, M., Peña, W. (2014). Evaluación de la calidad de agua superficial con potencial para consumo humano en la cuenca de Alta del Sis, Icán. *UNED Research Journal*, **7**, 19-23.
- Chambonniere, P., Bronlund, J., Guieysse, B. (2021). Pathogen removal in high-rate algae pond: state of the art and opportunities. *Journal of Applied Phycology*, **33**(3), 1501-1511.
- Denisi, P., Biondo, N., Bombino, G., Folino, A., Zema, D.A., Zimbone, S.M. (2021). A Combined System Using Lagoons and Constructed Wetlands for Swine Wastewater Treatment. *Sustainability*, **13**, 12390. <https://doi.org/10.3390/su132212390>
- Donde, O. O., Makindi, S. M., Tian, C., Tian, Y., Hong, P., Cai, Q., Xiao, B. (2020). A novel integrative performance evaluation of constructed wetland on removal of viable bacterial cells and related pathogenic, virulent and multi-drug resistant genes from wastewater systems. *Journal of Water Process Engineering*, **33**, 101060
- Fahid, M., Ali, S., Shabir, G., Rashid Ahmad, S., Yasmeen, T., Afzal, M., Ahmad, P. (2020). Cyperus laevigatus L. Enhances Diesel Oil Remediation in Synergism with Bacterial Inoculation in Floating Treatment Wetlands. *Sustainability*, **12**, 2353; <https://doi.org/10.3390/su12062353>
- Kataki, S., Chatterjee, S., Vairale, M. G., Sharma, S., Dwivedi, S. K., Gupta, D. K. (2021). Constructed wetland, an eco-technology for wastewater treatment: A review on various aspects of microbial fuel cell integration, low

temperature strategies and life cycle impact of the technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **148**, 111261.

Nawaz, N., Ali, S., Shabir, G., Rizwan, M., Shakoor, M. B., Shahid, M. J., Ahmad, P. (2020). Bacterial Augmented Floating Treatment Wetlands for Efficient Treatment of Synthetic Textile Dye Wastewater. *Sustainability*, **12**, 3731. <https://doi.org/10.3390/su12093731>

Nugroho, A. P., Butar, E. S. B., Priantoro, E. A., Sriwuryandari, L., Pratiwi, Z. B., Sembiring, T. (2021) Phytoremediation of electroplating wastewater by vetiver grass (*Chrysopogon zizanoides* L.). *Sci Rep.*, **11**, 14482. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93923-0>

Pabón, S. E., Benítez R., Sarria-Villa, R.A., Gallo, J.A. (2021). Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión. *Entre Ciencia e Ingeniería Journal*, **14**(27), 9-18. <https://doi.org/10.31908/19098367.1734>

Rambabu, K., Banat, F., Pham, Q. M., Ho, S. H., Ren, N. Q., Show, P. L. (2020). Biological remediation of acid mine drainage: Review of past trends and current Outlook. *Environmental Science and Ecotechnology*, **2**, 100024. <https://doi.org/10.1016/j.ese.2020.100024>

Ravindra, K., Mahiya, S., Sharma, S. K., Mahesh, C. (2014). Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity, and Technologies for Remediation. *Royal Society of Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/9781782620174-00001>

Riva, V., Riva, F., Vergani L., Crotti, E., Borin, S., Mapelli, F. (2020). Microbial assisted phytodepuration for water reclamation: Environmental benefits and threat. *Chemosphere Journal*, **24**, 124843. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124843>

Saeed, T., Alam, K., Miah, M. J., Majed, N. (2021). Removal of heavy metals in subsurface flow constructed wetlands: Application of effluent recirculation. *Environmental and Sustainability Indicators*, **12**, 100146. <https://doi.org/10.1016/j.indic.2021.100146>

Salimi, S., Scholz, M. (2021). Impact of future climate scenarios on peatland and constructed wetland water quality: A mesocosm experiment within climate chambers. *Journal of Environmental Management*, **289**, 112459. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112459>

Sanchez-Hachair, A., Hofmann, A. (2018). Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV visible spectrometry with 1,5-diphenylcarbazidecolorimetry. *Comptes Rendus Chimie*, **21**, 809. 399 <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.05.002>

Shahid, M. J., AL-surhanee, A. A., Kouadri, F., Ali, S., Nawaz, N., Afzal, M., Soliman, M. H. (2020). Role of microorganisms in the Remediation of wastewater in floating treatment wetlands: A Review. *Sustainability*, **12**, 5559. <https://doi.org/10.3390/su1214559>

Sharma, R., Vymazal, J., Malaviya, P. (2021). Application of floating treatment wetlands for stormwater runoff: A critical review of the recent developments with emphasis on heavy metals and nutrient removal. *Science of The Total Environment*, **777**, 146044.

Shingare, R. P., Thawale, P. R., Raghunathan, K., Mishra, A., Kumar, S. (2019). Constructed wetland for wastewater reuse: Role and efficiency in removing enteric pathogens. *Journal of environmental management*, **246**, 444-461

Shukla, R., Gupta, D., Singh, G., Kumar M.V. (2021). Performance of horizontal flow constructed wetland for secondary treatment of domestic wastewater in a remote tribal area of Central India. *Sustain Environ Res*, **31**, 13(2021). <https://doi.org/10.1186/s42834-021-00087-7>

Stefanakis, A. I. (2020). Constructed Wetlands for Sustainable Wastewater Treatment in Hot and Arid Climates: Opportunities, Challenges and Case Studies in the Middle East. *Water*, **12**(6), 1665. <https://doi.org/10.3390/w12061665>

Suchowska-Kisielewicz, M., Nowogoński, I. (2021). Influence of storms on the emission of pollutants from sewage into waters. *Sci Rep*, **11**, 18788. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97536-5>

- Tang, Z., Wood, J., Smith, D., Thapa, A., Aryal, N. (2021). A Review on Constructed Treatment Wetlands for Removal of Pollutants in the Agricultural Runoff. *Sustainability*, **13**, 13578. <https://doi.org/10.3390/su132413578>
- Torreens, A., Folch, M., Salgot, M. (2021). Design and Performance of an Innovative Hybrid Constructed Wetland for Sustainable Pig Slurry Treatment in Small Farms. *Front. Environ. Sci.*, **8**, 577186. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.577186>
- Vassallo, A., Miceli, E., Fagorzi, C., Castronovo, L., Del Duca1, S. et al. (2020). Temporal Evolution of Bacterial Endophytes Associated to the Roots of Phragmites australis Exploited in Phytodepuration of Wastewater. *Front. Microbiol.*, **11**, 1652. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.01652>
- Wear, S.L., Acuña V., McDonald, R., & Font C. (2020). Sewage pollution, declining ecosystem health, and cross-sector collaboration. *Biological Conservation Journal*, **255**, 109010. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2021.109010>
- Wei, F., Shahid, M. J., Ghalia S. H., et al. (2020). Implementation of Floating Treatment Wetlands for Textile Wastewater Management: A Review. *Sustainability*, **12**, 5801; <https://doi.org/10.3390/su12145801>
- Yan, A., Wang, Y., Ngin Tan, S., Mohamed, M. L., Ghosh, S., & Chen, Z. (2020) Phytoremediation: A Promising Approach for Revegetation of Heavy Metal-Polluted Land. *Front. Plant Sci.*, **11**(359). <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00359>
- Yang, C.W., Chen Y.E., & Chang, B.V. (2020). Microbial Communities Associated with Acetaminophen Biodegradation from Mangrove Sediment. *Sustainability*, **12**, 5410. <https://doi.org/10.3390/su12135410>
- Yasin, M., Tauseef, M., Zafar, Z., Rahman, M., Islam, E., Iqbal, S. & Afzal, M. (2021). Plant-Microbe Synergism in Floating Treatment Wetlands for the Enhanced Removal of Sodium Dodecyl Sulphate from Water. *Sustainability*, **13**, 2883. <https://doi.org/10.3390/su13052883>
- Zaynab, M., Al-Yahyai R., Ameen, A., Sharif, Y. et al. (2022). Health and environmental effects of heavy metals. *Journal of King Saud University – Science*, **34**(1) 101653. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101653>
- Zhang, H., Ge, Z., Li, Y., Huang, S., Zhang, J., Zheng, Z. (2022). Response of submerged macrophytes and leaf biofilms to different concentrations of oxytetracycline and sulfadiazine. *Chemosphere*, **308**, 136098.

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

DATA ENVELOPMENT ANALYSIS APPLIED TO SOLID WASTE MANAGEMENT IN THE 21ST CENTURY: A BIBLIOMETRIC ANALYSIS

* Viviane Jin Hee Kim ¹
Samara Avelino de Souza França ¹
Raphael Tobias de Vasconcelos Barros ¹

Recibido el 22 de septiembre de 2022. Aceptado el 20 de febrero de 2023

Abstract

The increase in solid waste generation and the necessity for more efficient management are issues of modern society. Nonetheless, its multifactorial nature makes this problem complex and searching for solutions not simple. In this way, this type of study requires tools that allow simultaneous incorporation of multiple variables. Data Envelopment Analysis (DEA) is a multivariate and non-parametric technique that analyzes a unit's efficiency by comparison. The bibliography indicates that this technique applied to solid waste management systems is already a reality. However, there has been no bibliometric reports on current and future research trends about the theme. Thus, this paper aims to fill this gap through a bibliometric analysis, using the literature from the Scopus database, considering articles from journals and conferences published until February 2022. The results indicate that this topic research began in the 21st century, with an expressive rise since 2016, highlighting the topic's relevance and potential for future research application. In addition, China, Spain, Italy, and the USA are the most productive countries, but cooperation is still weak. Hence, there is a potential to disseminate this research field and promote greater interinstitutional cooperation. Moreover, the findings reveal that DEA is an adequate tool to analyze solid waste management systems. Lastly, this study offers some future research suggestions, based on the results obtained through the bibliometric analysis.

Keywords: bibliometric analysis, data envelopment analysis, solid waste, waste management.

¹ Department of Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Minas Gerais, Brazil.

*Corresponding author: Department of Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Minas Gerais. Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. CEP 31270-901. Email: vkim@ufmg.br

Introduction

The search for maximizing the efficiency of engineering systems is a modern problem, especially when considering the lower availability of resources and the increase in society's demands. Thus, the concept of efficiency must be understood, which in the simplest case is defined by the ratio between outputs and inputs (Boussofiane *et al.*, 1991). However, to portray the reality we must incorporate as many relevant factors as possible simultaneously.

Data Envelopment Analysis (DEA) is a multifactorial, non-parametric, and deterministic technique. For this reason, it is adequate to resolve this type of problem. DEA analyzes each production unit's efficiencies by comparing them with other units of the set evaluated (Araújo, 2017). The tool was introduced by Charnes, Cooper, and Rhodes in 1978 (CCR model), and an extension of the model was developed by Banker, Charnes, and Cooper in 1984 (BCC model). The difference between these models is the return to scale of the outputs. The CCR model considers a constant return, meaning that the increase in outputs will be proportional to the increase in inputs (COOPER *et al.*, 2011). Meanwhile, the BCC model considers variable returns in scale. Zhou *et al.* (2018) list the diversity of models and applications of this technique, such as studies focused on industry, energy, transport, logistics, and agriculture problems.

As Pereira and Marques (2022) pointed out, seeking more sustainable management of water and sanitation for all is an admirable Sustainable Development Goal. In the solid waste management (SWM) case, data points to the current critical context with projections that are not positive if there is no behavioral change in society (Kaza *et al.*, 2018; Kaza *et al.*, 2021). In this way, DEA is considered relevant since sustainable SWM encompasses society's different sector and depends on combination of factors and individual parameters such as technology, service users, institutional units, governance and strategic policy framework (Iyamu *et al.*, 2020). Several studies have already illustrated the feasibility of applying DEA in the SWM field. Yeh (2020) showed the solid waste incineration plants' efficiency, aiming to analyze the revenue generated by electricity sale in Taiwan. Arsu and Umarusman (2020) applied the technique to verify the efficiency of 14 sorting and collection units for recyclable packaging in Turkey. And Clercq *et al.* (2019) explored the determinants of efficiency on an industrial scale of anaerobic organic waste co-digestion units.

In this way, this article aims to present a portrait of this research area through a bibliometric analysis to answer the following question: what is the article's profile available in Scopus that applied Data Envelopment Analysis on Solid Waste Management? The main contribution of this analysis lies in being a recent research field and still poorly explored by the scientific literature in recent decades. In addition, it will provide a qualitative and quantitative overview and a global notion of hotspots, indicating potential future research directions.

The structure of this paper is as follows. The introduction presents an overview of DEA and its applications in the SWM context. The next section presents the methodology used to select the papers and extract the sample's bibliometric information. The Results and Discussion section first presents authors, year of publication, sources, and countries, followed by a section discussing the content of these papers, as keywords, titles, and theme of the study case (only of the ten more relevant). The last section concludes this paper.

Methodology

Data sources and search strategy

Bibliometric data was collected from the Scopus database on February 10, 2022, covering articles and conference papers without time limitations. The string used for the search was: TITLE-ABS-KEY ("data envelopment analysis" AND "solid waste" OR "waste management") AND (LIMIT-TO (LANGUAGE, "English")), resulting in 150 documents. Citation and bibliographic information were exported as a BIB file for further analysis. It is noteworthy that a step of document content analysis was not carried out, aiming to verify whether such terms were adequate for the search and whether they would be sufficient to direct bibliographic research on the subject.

Bibliometric Analysis

R Studio software (bibliometrix package and biblioshiny interface) is used, it allows visualization of numerical data such as the number of publications per year, the number of authors, most relevant journals, and country scientific production (Aria and Cuccurullo, 2017). Furthermore, the VOSviewer version 1.6.16, developed by the Center for Science and Technology Studies (from Leiden University of the Netherlands), was used for bibliometric mapping, based on the abstracts' content, authors' keywords, and co-authorship network (Van Eck and Waltman, 2007).

Review of the ten most relevant articles

After identifying the most relevant articles according to the number of citations, their content was analyzed and grouped considering the type of study and theme. These ten papers were compared to each other to identify the similarities between the methodology, data source, and application most used by the authors was verified.

Results and discussion

Evolution of the research on DEA and SWM

The quantitative distribution of publications on DEA and SWM by year reflects the development status, knowledge accumulation, and this field's maturity. Although the initial search did not limit the period of interest, this research area began in 2000, indicating it is a recent field of study.

Thus, Figure 1 shows that the number of publications increases over time, with a growth rate of 6.82% per year between 2000 and 2022. In the first decade, the number of publications increased slightly and fluctuated, representing 14% of the entire sample. Therefore, 2010 can be regarded as a crucial year in the efficiency analysis of SWM through the DEA technique. Since 2011, 129 papers were published, 83 out of which between 2017 and 2021. This research domain has been on focus since the past decade, and the creation of the Sustainable Development Goals in 2016 (United Nations, 2022) may be responsible for the growth rate after 2017, considering it is based on economic growth, social inclusion, and environmental protection.

Sarkis (2000) made the earliest publication in the collected data, entitled “Comparative analysis of DEA as a discrete alternative multiple criteria decision tool”. Despite this article’s focus on the tool rather than on the efficiency of SWM per se, it is the third most cited paper in this sample (132 citations). The author concluded that DEA seemed to perform well as a discrete alternative to the Multicriteria Decision Making tool and was necessary to promote more research in this area.

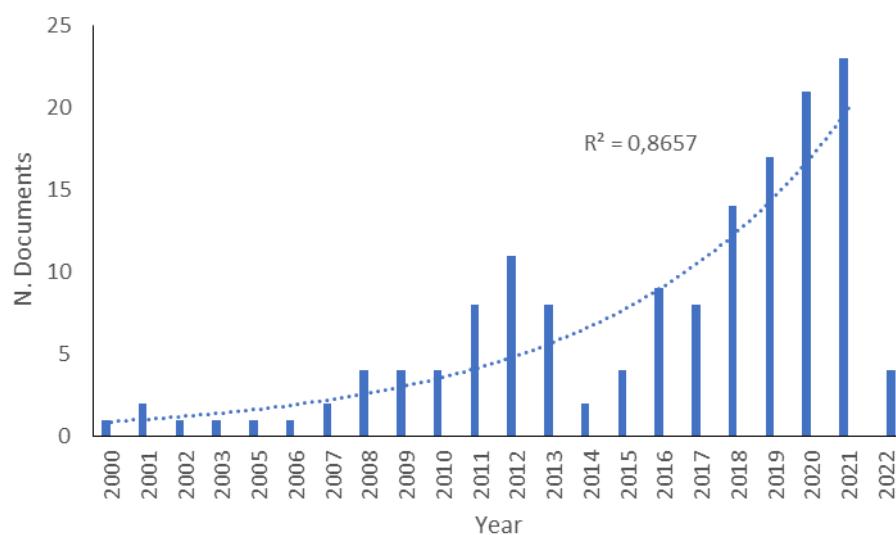


Figure 1. The annual number of research articles on DEA and SWM from 2000 to 2022 (till February), the dashed line is an adjusted exponential function to illustrate the growth tendency of publications from 2000 to 2021.

The data collection was realized considering publications till February 2022, which explains the small number of articles published this year (data for 2022 was not considered during the fit of the exponential curve shown in Figure 1). The fitted curve suggests an exponential increase over the years, expecting 50 publications by 2027. However, the R^2 value, which shows how well a fitted curve represents the data, is not entirely satisfactory because it is

lower than 0.9 (0.8657). It is associated with the small number of publications in 2014 and 2015. The publications' increase in the following years is expected because the concern about environmental quality and the need to promote sustainable SWM increases, considering the growing solid waste generation scenario.

Author Performances

In Table 1, out of the 150 documents, 136 were articles, and 14 were conference papers. Only 18 documents (around 10%) have a single author, demonstrating a network of multi-author publications (n=335) in investigations about the application of DEA in Solid Waste Management studies.

Table 1. Quantitative summary of the bibliometric survey.

Text characteristics		Quantity
Document types (150)	Article	136
	Conference Paper	14
Authorship	Single	18
	Multiple	335

Despite the quantity of multi-authored documents, Figure 2, obtained through VOSviewer, by considering the authors with at least three publications, shows a small co-authorship network. The software identified 17 authors, and some of these were not connected or have only one connection. The largest group with connected nodes summed 6 authors. Each node represents an author and the links between them indicate cooperation. The linearity of the largest group shows that there is still low interaction among researchers, most of whom have recent publications. It highlights the potential to spread this network, developing studies with more heterogeneous solutions and interpretations. It would also contribute to increasing technical-scientific knowledge through information sharing, which is one of the objectives of scientific cooperation.

Figure 3 shows the production through the time of the ten most relevant authors in the analyzed sample, according to the number of publications. Except for Sarkis, the other most relevant authors began to publish articles after 2009, and the majority after 2010. It strengthens the previous result and the hypothesis that the subject under analysis is recent, relevant, and has potential for future research. In this way, the results demonstrate that the research field is still limited to a small group of researchers, showing the need for more research with a preference for cooperation among researchers.

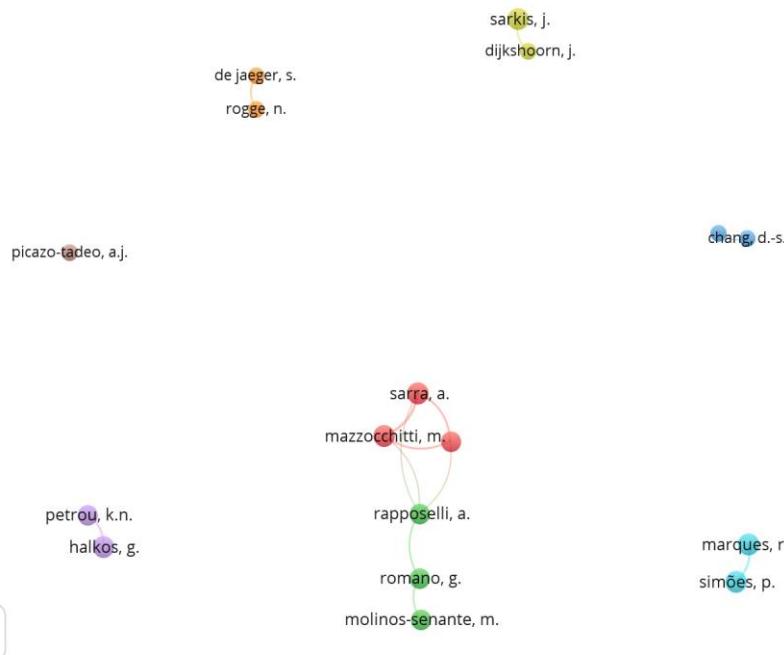


Figure 2. Co-authorship network (minimum 3 articles per author – VOSviewer).

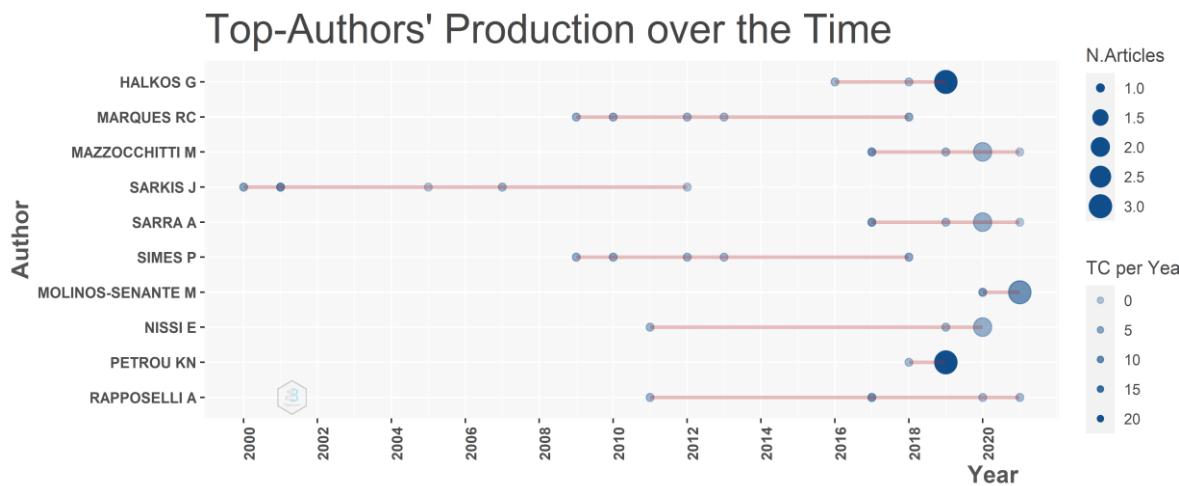


Figure 3. Top ten authors' production over time (biblioshiny).

The four top authors published five articles each. Marques R. C. also had the highest H-index score, indicating that he was an outstanding researcher focusing on the DEA applied to SWM. Despite Romano, G. not being among the top ten authors, she had the highest number of citations (48 citations and four articles published in the past two years). It allows us to infer that the subject studied by Romano has received attention from other researchers. Based on the title of her articles, she focuses on recent concepts, such as eco-efficiency and circular economy.

Sources and countries

Figure 4 shows the list of ten journals with more publications on the subject. The first four journals published almost 30% of the papers in the data, and the “Waste Management” journal published more than 10%. This journal focuses on research that discusses solid waste management solutions, being indexed in 22 international databases and with an increasing impact factor in the last decade. In addition, it is noteworthy that the first three journals represent around 25% of publications (38 articles) and have a high impact factor, ranking among the top 30 journals on Environmental Sciences in the World. They are indexed to several international databases, such as ScienceDirect, Web of Science, Scopus, and INSPEC, facilitating access and citation by researchers across the planet. We highlight that all top five journals’ publications were dated after 2010, suggesting a current relevance of the theme.

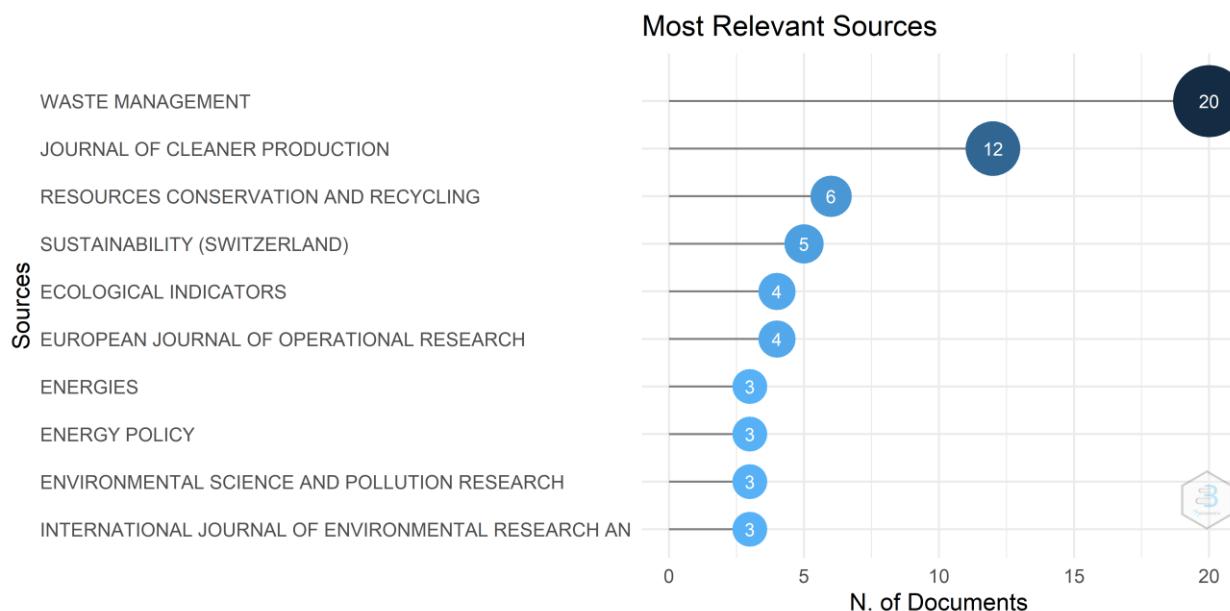


Figure 4. Most relevant sources according to the number of publications (biblioshiny).

A subject analysis of the journals (obtained directly from Scopus) indicates that DEA and SWM are not only in environmental sciences and engineering but also in studies of economics, management, business, marketing, energy, social sciences, decision sciences, and computer science, among others. For this reason, the interdisciplinarity of articles studying Solid Waste Management with Data Envelopment Analysis was identified.

Table 2 and Figure 5 show that the leader with expressive production on the subject is China (101). In sequence, there are Spain (29), Italy (27), the United States (18), and Iran (16). China has significantly increased the number of its publications because of its economic development and higher insertion in the international economy. In this case, China's production is associated with its more developed waste management system compared to other nations, like Brazil (10th in this rank). In Brazil, there is a scenario of financial and operational challenges related to an increase in separate collection, recycling, and environmentally appropriate waste disposal (BRASIL, 2021), summed to issues associated with the application of the national policy itself.

Even though China is the most productive country, it must be mentioned that there is no Chinese author among the top ten most relevant authors. Their countries are Italy (4), Greece (2), Portugal (2), the USA (1), and Chile (1). The top ten countries contributed to 71.33% (107 articles) of the total publications. Among them, China published the most articles, 23.33% (35). Furthermore, the USA is the most cited country (1435), representing more than double China's citations (695).

Table 2. Frequency of author's publications per country.

Country	Frequency
China	101
Spain	29
Italy	27
USA	18
Iran	16
Portugal	14
Japan	11
Greece	9
Belgium	8
Brazil	8

Country Scientific Production

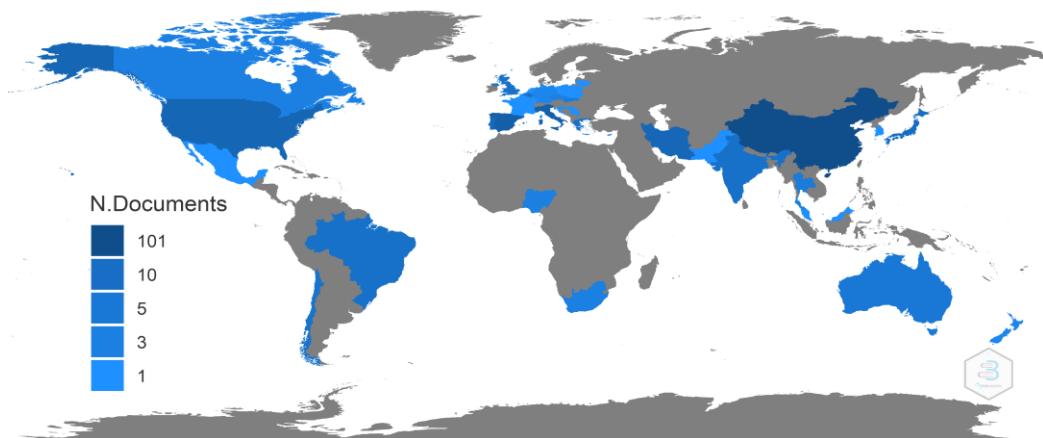


Figure 5. Map of country scientific production (biblioshiny).

Most relevant words, keywords, and abstracts contents

Regarding the ten keywords used by the authors, Figure 6 shows the most relevant ones: “Data Envelopment Analysis”, “efficiency”, and “waste management”, whose occurrences are related to the descriptors used in the Scopus platform to collect the documents. In addition, they show that data envelopment analysis has been used in the study of waste management at different scales, on aspects related to waste management, efficiency, eco-efficiency, and circular economy. The word “China” appeared because it was the study area of 27 out of 150 articles surveyed.

Figure 7 presents the keywords with occurrences equal to or higher than 10. It identifies the predominant terms that determine the central theme of this set of documents. The node size indicates that the main words were “efficiency”, “waste management”, and “data envelopment analysis”, belonging to the same cluster (red color in the Figure). It suggests that studies focus on analyzing SWM efficiency by applying the DEA tool, which is this bibliometric analysis in scope, which is relevant. The municipal solid waste and efficiency measurement nodes are highlighted because they are the biggest ones in blue and green clusters.

The distance between the nodes indicates the strength of the word’s relationship: the closer the nodes are to the three most used keywords, the stronger the relationship among them. For example, the blue cluster shows that “incineration” is less explored in the literature than “recycling”. Figure 7 also shows that the red cluster is more related to efficiency, the blue represents solid waste treatments or destinations, and the green incorporates study cases. In this way, Figure 7 indicates that DEA applied in waste management to analyze efficiency is a hotspot of this research area, until the present.

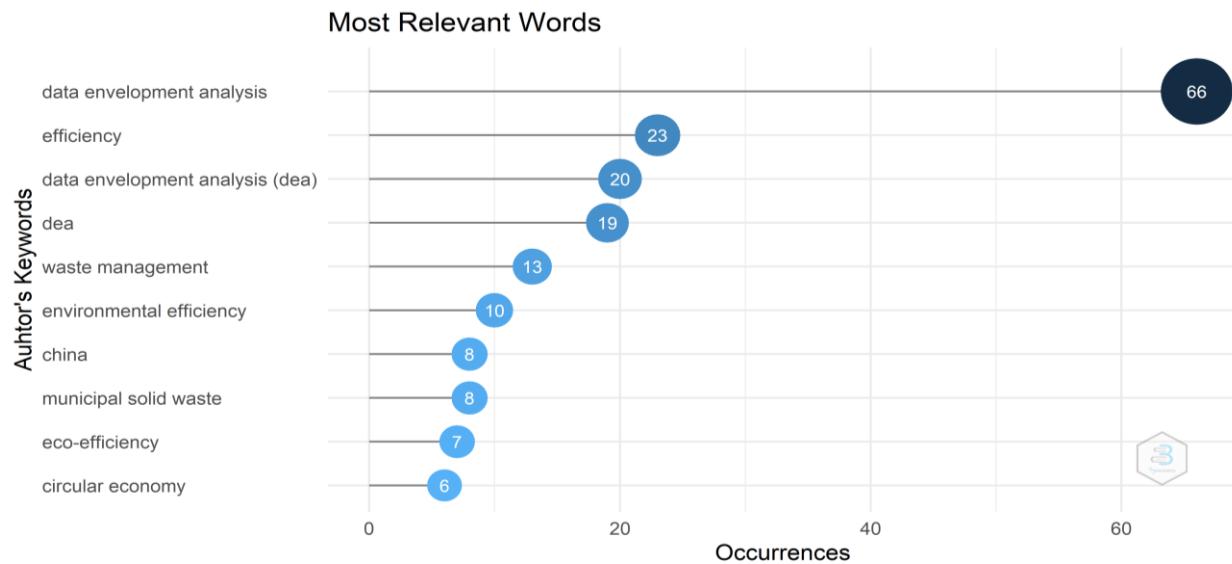


Figure 6. Most relevant author's keywords (biblioshiny).

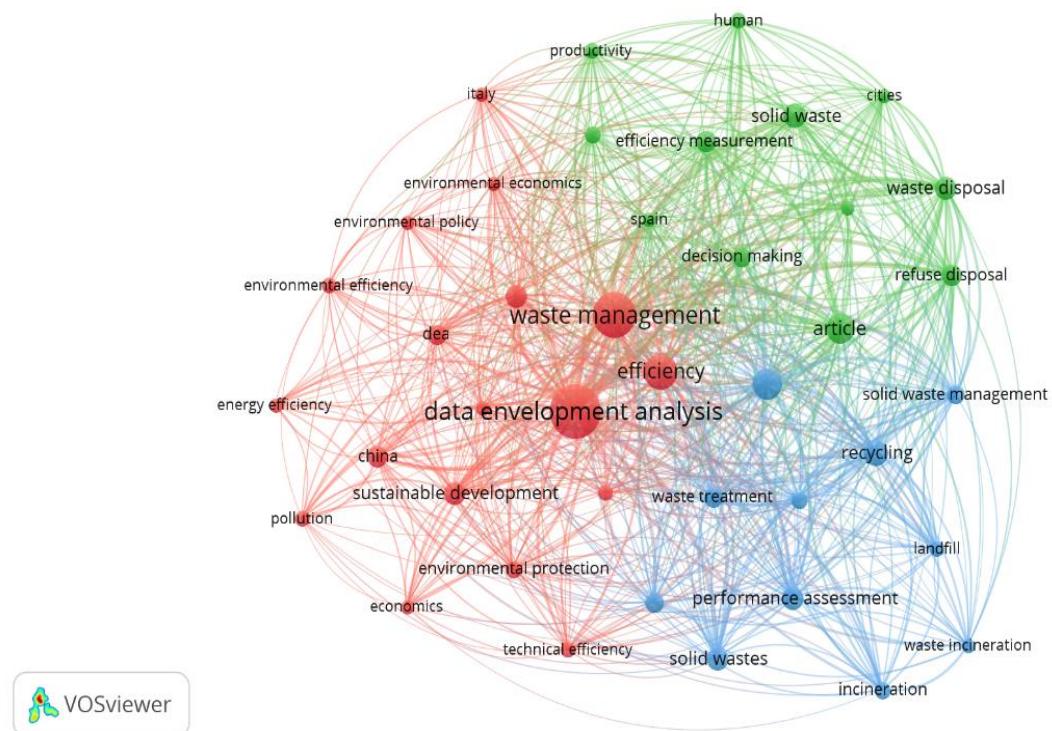


Figure 7. Author's keywords co-occurrence network (VOSviewer).

Finally, the content of the abstracts was analyzed using the VOSviewer software. The criteria were a minimum word occurrence equal to or greater than 20. In Figure 8, 2015 is the time series' first year, in which studies sought a better quality of the model's input and output data. Over the years, the topic began to be analyzed through case studies (cities, regions, and countries), focusing on measuring efficiency and improving solid waste management. More recently, studies related to eco-efficiency and municipal scale began to emerge. Regarding the size of the nodes, "efficiency", "management", and "municipality" are identified as the most used terms, which was the same result obtained previously regarding the authors' keywords.

As pointed out at the beginning of this article, the search for maximizing the efficiency of engineering systems is a modern problem. For this reason, estimating efficiency to improve it is considered a relevant type of study, justifying the node size for this word in Figure 8. Even though this result presents a modern term (eco-efficiency), it is a potential study field to promote research aiming at preventive solutions and with a more holistic point of view.

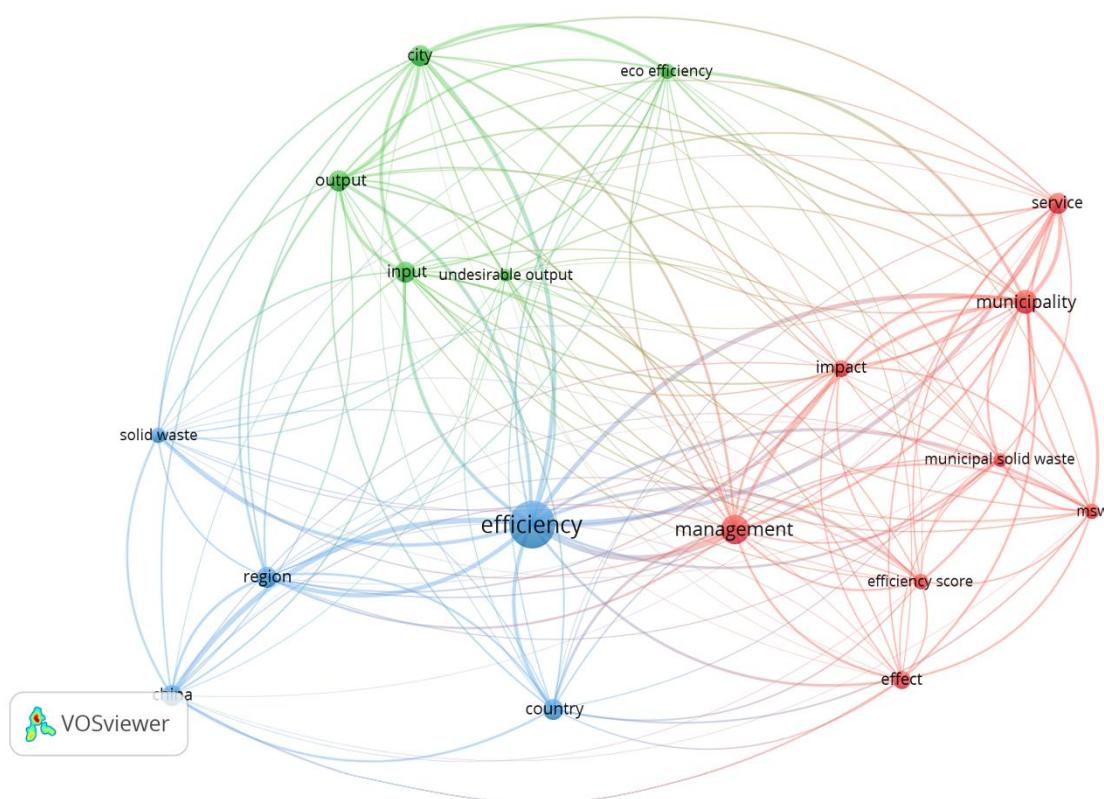


Figure 8. Main terms observed on abstracts' content analysis (VOSviewer).

Most Relevant Articles

Among the 150 articles, Table 3 presents the ten most relevant or most cited. The articles are organized in descending order of relevance, i.e., proportional to the number of citations. These ten papers will be detailed later according to the theme that each group studied.

Table 3. Top ten most cited articles grouped according to their subject. Font: Scopus.

Authors	Title	Year of publication	Number of citations	Group
Seiford L.M.; Zhu J.	Modeling undesirable factors in efficiency evaluation	2002	938	1
Sarkis J.; Cordeiro J.J.	An empirical evaluation of environmental efficiencies and firm performance: pollution prevention versus end-of-pipe practice	2001	224	2
Sarkis J.; Cordeiro J.J.	Comparative analysis of dea as a discrete alternative multiple criteria decision tool	2000	132	1
Worthington A.C.; Dollery B.E.	Measuring efficiency in local government: an analysis of new south wales municipalities' domestic waste management function	2001	89	3
Hernández-Sancho F.; Sala-Garrido R.	Technical efficiency and cost analysis in wastewater treatment processes: a dea approach	2009	83	2
Rogge N.; Jaeger S.	Evaluating the efficiency of municipalities in collecting and processing municipal solid waste: a shared input dea-model	2012	74	1
Rogge N.; Jaeger S.	Measuring and explaining the cost efficiency of municipal solid waste collection and processing services	2013	73	1
Simões P.; Witte K.; Marques R.C.	Regulatory structures and operational environment in the portuguese waste sector	2010	64	3
Halkos G.; Petrou K.N.	Assessing 28 eu member states' environmental efficiency in national waste generation with dea	2019	62	3
Marques R.C.; Simões P.	Incentive regulation and performance measurement of the portuguese solid waste management services	2009	61	3

Review of the most relevant papers

The proposed groups for discussing the contents of the articles were:

1. Articles focused on tool modeling and analysis.
2. Articles whose application of the DEA focused on topics outside the desired (management and management of solid waste).
3. Articles that evaluated the efficiency of solid waste management through the DEA tool.

Group 1, composed of four articles, presented research dedicated to the improvement of DEA models for decision making (Sarkis, 2000), the analysis of inputs to improve productive performance (Seiford and Zhu, 2002), and the evaluation of the efficiency of processes and costs (Rogge and Jaeger, 2012; Rogge and Jaeger, 2013).

All authors used secondary data, i.e., which was already analyzed by other researchers. Sarkis (2000) compared models obtained by DEA with models from Methods of Multicriteria Decision Support (MMDS). The author compared his results with Hokkanen and Salminen (1997), who analyzed the best location of a solid waste treatment facility in Oulu (Finland). He demonstrated that the main advantage of DEA models is the need to use less information from decision-makers to order the location alternatives.

Seiford and Zhu (2002) applied their method to paper mills, and the results were compared to the Färe *et al.* (1989), which had the same application and allowed the comparison of the results and supported their discussion about the new method of DEA proposed by Seiford and Zhu (2002). To improve the BCC model, they equalized the inputs and outputs through a DEA model that enabled the fulfillment of the proposed objective. The authors proposed a modification in the productive performance of paper to increase the desirable/good outputs (paper production) and reduce the undesirable/bad ones (ex: atmospheric pollutants).

Rogge and Jaeger (2012) and Rogge and Jaeger (2013) used the same input data to analyze municipal efficiency. It concerned the costs of collecting and processing municipal solid waste in the Flanders region (Belgium) in 2008. The first used costs as input and developed a DEA model with shared input. Meanwhile, Rogge and Jaeger (2013) demonstrated their application robustness considering new output data, such as geographic, demographic, and economic characteristics. Thus, both studies revealed that the municipalities of Flanders are, in general, inefficient in services for the collection and processing of their different portions of solid waste.

Group 2 comprises Sarkis and Cordeiro (2001) and Hernández-Sancho and Sala-Garrido (2009). In the first one, the authors compared the short-term financial performance between pollution

prevention and the application of “end-of-pipe” solutions by 482 North American companies in 1992. Hernández-Sancho and Sala-Garrido (2009) applied the DEA to analyze the efficiency of 338 sewage treatment plants in Valencia (Spain).

Sarkis and Cordeiro (2001) used two models, one for the prevention strategy and the other for the end-of-pipe. It demonstrated its negative correlation with the return on sales of companies, which is higher and more significant for those that adopted pollution prevention. However, they point out that the results do not necessarily indicate that environmentally proactive companies lose money in the long term, as their work is focused only on short-term assessment. They showed that the smaller the size of the stations, the lower their operational efficiency (therefore, there are improvements in scale), noting that maintenance costs and sewage sludge treatment are the factors that most influence efficiency. In addition, they ratify the usefulness and relevance of the DEA as a tool for sanitary sewage sector study.

Finally, group 3 indicates that the DEA technique applied to evaluate solid waste management efficiency is relevant and is not a brand-new study field, with articles from 2001, 2009, 2010, and 2019. Thus, a certain homogeneity regarding the orientation adopted for the technique application is observed. Most authors applied DEA with input orientation, arguing that local governments have more control over input variables, which relate to economic and financial factors (Worthington and Doller, 2001). In Portugal, all the operators must serve all the urban solid waste user and there is a demand minimization policy for this service (Simões *et al.*, 2010; Marques and Simões, 2009). Nonetheless, an output orientation appears acceptable once it is wanted to improve the service quality and provision, as determined in Brazil's National Solid Waste Policy.

Only Halkos and Petrou (2019) applied the tool with output orientation but did not present the justification for such a methodological choice. The case study aimed to analyze the efficiency of solid waste management in 28 European Union member countries, contrasting this result with the recycling rate and considering treatment options in search of the transition to the circular economy. Thus, it is inadequate to use an output-oriented technique once the objective is to maximize outputs without increasing inputs, with the output variables adopted: GDP, waste generation in tons, and atmospheric emissions (NOx, Sox, and GHG). In other words, from an environmental and circular economy point of view, as proposed by the authors, increasing the mass generated by waste and emissions is not coherent.

One of the common factors among the four articles is a complementary analysis beyond the results generated by the DEA. For example, Simões *et al.* (2010) and Halkos and Petrou (2019) applied the bootstrapping technique to the efficiencies obtained, intending to estimate the bias of the efficiencies and make statistical inferences about the DEA results. Another analysis

identified was the use of linear regression to identify relationships between the efficiencies and characteristics of the operational environments of each case study. All authors performed this last analysis, except Halkos and Petrou (2019). Figure 9 summarizes the methodology used by the four articles in group 3, highlighting that the study developed by Halkos and Petrou (2019) is the most divergent of the group.

This complementary analysis is also applied by other studies that were not listed in Table 3, suggesting that, despite the DEA being an adequate tool to support decision makers, there are other ways to improve the analysis and obtain better results. For example, Pereira *et al.* (2020) proposed a cutting-edge and original approach with an additive DEA model that considers criteria interactivity, determining their weights and decision-makers preference incorporation through an inference methodology by using the Choquet multiple criteria preference aggregation model.

Another similarity between the four papers of group 3 is the use of secondary data. The advantage is the facility to obtain data about a municipality or a country that is also official. Since the quality of this information and how it was collected is not controlled by the researchers, it can be a false reality portrait. This limitation is the case of Brazil, where the main source to obtain SWM data - the Sanitation National Information System - presents various missing data. Moreover, it can be unreliable because the municipalities' governments are responsible for data inclusion, and there is no one data verification procedure. However, there are solutions to this problem, as proposed by Pereira *et al.* (2021), by using the Monte Carlo simulation method.

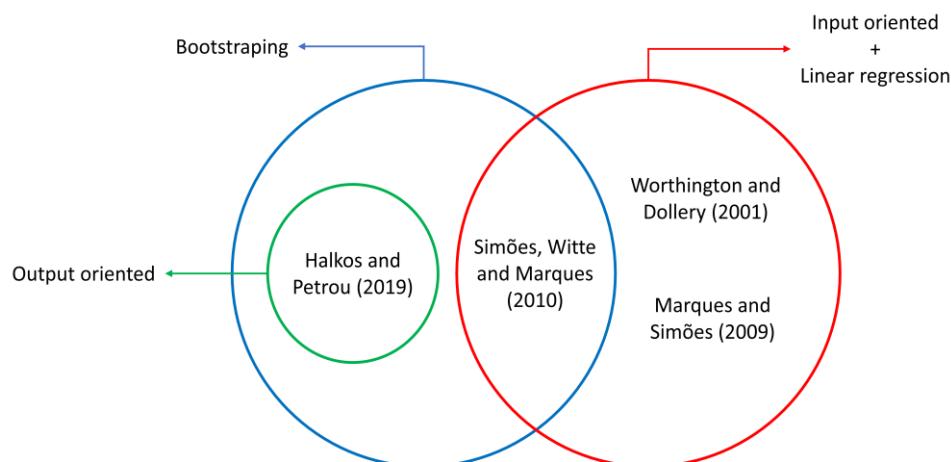


Figure 9. Summary of Group 3 Articles, according to the model orientation and complementary analysis.

Simões *et al.* (2010) and Marques and Simões (2009) are similar in the study area, data source, and methodology applied. The first paper aimed to identify the influence of operating environment factors on Portugal's waste management efficiency. Meanwhile, the second associated the performance with the country's regulatory model. Both articles presented the exact cost reduction estimate if the units operated efficiently. Interestingly, the savings in 2005 would almost double in 2007, considering the constant return to scale model. It collaborates with Halkos and Petrou (2019), who do not recommend comparing efficiencies obtained in different contexts or instants.

Halkos and Petrou (2019) are highlighted for bringing a more modern view of the problem and its solution. The authors considered circular economy premises, aiming for prevention actions. In addition, they include atmospheric emissions data, which is relevant to facing global warming and to the need for measures to control this scenario. There is a clear and urgent need to find ways to measure and improve environmental systems' efficiency, such as sanitation in general and specifically waste management. Mostly after World Bank reports publications (Kaza *et al.*, 2018; Kaza *et al.*, 2021), that presented alarming future scenarios if population's behaviors do not change, compromising the premise of sustainable development in guaranteeing the environmental quality to future generations.

Finally, the conclusion made by Worthington and Dollery (2001) was extremely important for the area, as they found it possible to build a uniform structure to measure the efficiency of local public services using the tool in the beginning of the century. Considering the sample of this study, other researchers were able to explore this area according to these authors' conclusions, suggesting improvements in methodology and waste management.

In this way, this paper allows the identification that the use of the DEA technique to evaluate the inefficiency reasons and suggest preventive actions, such as reducing generations or applying principles of circular economy, is a potential study field. Furthermore, there is a need to incorporate social aspects because an effective SWM system results in better environmental and health quality, more employment and income generation, and social inclusion. In addition, developing studies considering public policies are also suggested, integrating different society's sectors aiming at the sustainable development goals, as pointed out by Pereira and Marques (2022) for water and sanitation systems in Brazilian municipalities.

Conclusion

The main objective of the studies using DEA is to improve the efficiency of solid waste management seeking benefits for the environment and minimizing impacts resulting from the failure of efficiency. With the imposition of solid waste valorization, both by legal requirements and by economic (resources optimization) and market (image, responsibilities) imperatives, the need to improve its management will be greater.

The bibliometric results show that the number of studies on this topic has increased recently, and the subject is current and relevant. It gained notoriety in scientific production, given its importance in searching for better solid waste management scenarios. Therefore, this field of research is recent, with the first document surveyed dated 2000, with an accelerated increase in publications over time. The most relevant articles show that this tool is adequate to estimate solid waste management efficiencies and that DEA is a consolidated model. However, it is possible to improve the tool, as observed in the Group 3 review, which indicated the importance of complementary analysis to the DEA, such as bootstrapping or linear regression techniques.

However, there is potential to disseminate the studies around the world since a few regions of the map concentrate the scientific production, such as Asia and North America. Furthermore, despite the predominance of multi-author articles, insufficient global cooperation is observed, with few connections and too linear. The potential to promote cooperation between different authors and institutions aiming for science development is identified.

Through bibliometric and content analysis, the following research hotspots were identified: (1) to analyze SWM efficiencies aiming to propose preventive measures, (2) to incorporate social aspects, and (3) to integrate different society's sectors aiming the sustainable development goals. Finally, the main limitation of this paper is the search restriction to only one indexing base. For future research it is recommended to expand the consulted databases; to detail the content analysis of all articles and not just the most relevant ones; to identify which DEA model (BCC or CCR), guidance (input or output), and complementary analysis are mostly applied to the DEA technique when it comes to solid waste management ones; and consider more specific descriptors, or even that is only in the title, to avoid the appearance of papers that do not integrate the desired study theme.

Acknowledgement

The authors thank the Coordination for the Improvement of Higher-Level Personnel (CAPES) for granting the Doctorate Scholarship, as well as the Graduate Program in Sanitation, Environment and Water Resources of the Federal University of Minas Gerais (PPG-SMARH-UFMG).

References

- Araújo, L. P. (2017) *Análise da eficiência técnica da prestação dos serviços de coleta de resíduos sólidos urbanos nos municípios paraibanos*. Master Thesis (Master of Economy), Federal University of Paraíba, João Pessoa, 82 pp.
- Aria M., Cuccurullo C. (2017) bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. *Journal of informetrics*, **11** (4), 959-75. <https://doi.org/10.1016/j.joi.2017.08.007>

- Arsu, A. R. S. U. Umarusman, N. (2020) Global criterion approach for the solution of multiple criteria data envelopment analysis model: an application at packaging waste collection and separation facilities. *Alphanumeric Journal*, **8**(1), 79-96. <https://doi.org/10.17093/alphanumeric.625946>
- Banker, R.D., Charnes, A., Cooper, W.W. (1984) Some models for estimating technical and scale inefficiencies in data envelopment analysis. *Management Science*, **30**(9), 1078-1092. <https://doi.org/10.1287/mnsc.30.9.1078>
- Boussofiane, A., Dyson, R. G., Thanassoulis, E. (1991) Applied data envelopment analysis. *European journal of operational research*, **52**(1), 1-15. [https://doi.org/10.1016/0377-2217\(91\)90331-0](https://doi.org/10.1016/0377-2217(91)90331-0)
- Brasil (2021) Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento. SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Diagnóstico Temático Manejo de Resíduos Sólidos - Visão Geral ano de referência 2020. Brasília: SNS/MDR, 2021. <http://antigo.snis.gov.br/diagnostico-anual-residuos-sólidos>
- Charnes, A., Cooper, W.W., Rhodes, E. (1978) Measuring the efficiency of decision making units. *European journal of operational research*, **2**(6), 429-444. [https://doi.org/10.1016/0377-2217\(78\)90138-8](https://doi.org/10.1016/0377-2217(78)90138-8)
- Clercq, D. de, Wen, Z., Fei, F. (2019) Determinants of efficiency in anaerobic bio-waste co-digestion facilities: A data envelopment analysis and gradient boosting approach. *Applied Energy*, **253**, 113570. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113570>
- Cooper, W. W., Seiford, L.M., Zhu, J. (2011) *Handbook on Data Envelopment Analysis*, 2a ed., Springer, New York, 767 pp.
- Färe, R., Grosskopf, S., Lovell, C.A.K., Pasurka, C. (1989) Multilateral productivity comparisons when some outputs are undesirable: a nonparametric approach. *The Review of Economics and Statistics*, **71**(1), 90-98. <https://doi.org/10.2307/1928055>
- Haibo, Z., Yi, Y., Yao, C., Joe, Z. (2018) Data envelopment analysis application in sustainability: The origins, development and future directions. *European Journal of Operational Research*, **264**(1), 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2017.06.023>
- Halkos, G., Petrou, K.N. (2019) Assessing 28 EU member states' environmental efficiency in national waste generation with DEA. *Journal of Cleaner Production*, **208**, 509-521. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.145>
- Hernández-Sancho, F., Sala-Garrido, R. (2009) Technical efficiency and cost analysis in wastewater treatment processes: A DEA approach. *Desalination*, **249**(1), 230-234. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.029>
- Hokkanen, J., Salminen, P. (1997) Choosing a solid waste management system using multicriteria decision analysis. *European Journal of Operational Research*, **98**(1), 19-36. [https://doi.org/10.1016/0377-2217\(95\)00325-8](https://doi.org/10.1016/0377-2217(95)00325-8)
- Iyamu, H. O.; Anda, M.; Go, G. (2020) A review of municipal solid waste management in the BRIC and high-income countries: A thematic framework for low-income countries. *Habitat International*, **95**, 102097. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.habitatint.2019.102097>
- Kaza, S., Shrikanth, S., Chaudhary, S. (2021) *More Growth, Less Garbage, Urban Development Series*. World Bank: Washington DC. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/35998>
- Kaza, S., Yao, L. C., Bhada-Tata, P., Van Woerden, F. (2018) *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*, Urban Development, World Bank: Washington DC. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30317>
- Marques, R.C., Simões, P. (2009) Incentive regulation and performance measurement of the Portuguese solid waste management services. *Waste Management & Research*, **27**(2), 188-196. <https://doi.org/10.1177/0734242X08095>
- Rogge, N., Jaeger, S. de (2012) Evaluating the efficiency of municipalities in collecting and processing municipal solid waste: A shared input DEA-model. *Waste management*, **32**(10), 1968-1978. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.021>
- Pereira, M., Ferreira, D., Figueira, J., Marques, R. (2021) Measuring the efficiency of the Portuguese public hospitals: A value modelled network data envelopment analysis with simulation. *Expert Systems with Applications*, **181**(115169). <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2021.115169>
- Pereira, M., Marques, R. (2022) Technical and scale efficiency of the Brazilian municipalities' water and sanitation services: A two-stage data envelopment analysis. *Sustainability*, **14**(1) <https://doi.org/10.3390/su14010199>

- Pereira, M., Marques, R., Figueira, J. (2020) Using a Choquet integral-based approach for incorporating decision-maker's preference judgements in a data envelopment analysis model. *European Journal of Operational Research*. Elsevier. **284**(3), 1016-1030. <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2020.01.037>
- Rogge, N., Jaeger, S. de (2012) Evaluating the efficiency of municipalities in collecting and processing municipal solid waste: A shared input DEA-model. *Waste management*, **32**(10), 1968-1978
- Rogge, N., Jaeger, S. de (2013) Measuring and explaining the cost efficiency of municipal solid waste collection and processing services. *Omega*, **41**(4), 653-664. <https://doi.org/10.1016/j.omega.2012.09.006>
- Sarkis, J. (2000) A comparative analysis of DEA as a discrete alternative multiple criteria decision tool. *European journal of operational research*, **123**(3), 543-557. [https://doi.org/10.1016/S0377-2217\(99\)00099-5](https://doi.org/10.1016/S0377-2217(99)00099-5)
- Sarkis, J., Cordeiro, J. J. (2001) An empirical evaluation of environmental efficiencies and firm performance: pollution prevention versus end-of-pipe practice. *European Journal of Operational Research*, **135**(1), 102-113. [https://doi.org/10.1016/S0377-2217\(00\)00306-4](https://doi.org/10.1016/S0377-2217(00)00306-4)
- Seiford, L. M., Zhu, J. (2002) Modeling undesirable factors in efficiency evaluation. *European journal of operational research*, **142**(1), 16-20. [https://doi.org/10.1016/S0377-2217\(01\)00293-4](https://doi.org/10.1016/S0377-2217(01)00293-4)
- Simões, P., Witte, K. de, Marques, R.C. (2010) Regulatory structures and operational environment in the Portuguese waste sector. *Waste management*, **30**(6), 1130-1137. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.12.015>
- United Nations (2022) *Sustainable Development Goals*. Accessed 10 March 2022, available on <https://www.un.org/sustainabledevelopment>
- Van Eck, N.J., Waltman, L. (2007) VOS: a new method for visualizing similarities between objects. In H.-J. Lenz, & R. Decker (Eds.), *Advances in Data Analysis: Proceedings of the 30th Annual Conference of the German Classification Society Springer Science & Business Media*, Berlim, pp. 299-306.
- Worthington, A.C., Dollery, B.E. (2001) Measuring efficiency in local government: An analysis of New South Wales municipalities' domestic waste management function. *Policy Studies Journal*, **29**(2), 232-249. <https://doi.org/10.1111/j.1541-0072.2001.tb02088.x>
- Yeh, L. T. (2020) Analysis of the dynamic electricity revenue inefficiencies of Taiwan's municipal solid waste incineration plants using data envelopment analysis. *Waste Management*, **107**, 28-35. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.03.040>