

Águas residuais agroindustriais: um dos desafios do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6

Maiara Aparecida Pessoa Frigulio
Felipe André dos Santos
Juliane Cristina Forti

Como citar: FRIGULIO, Maiara Aparecida Pessoa; SANTOS, Felipe André dos; FORTI, Juliane Cristina. *Águas residuais agroindustriais: um dos desafios do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6*. In: LOURENZANI, Ana Elisa Bressan Smith; MORALES, Angélica Gois; SATOLO, Eduardo Guilherme; PIGATTO, Gessuir; MOREIRA, Fábio Mosso; MELO, Luana Fernandes (org.). **Agronegócio, desenvolvimento e a agenda 2030: contribuições interdisciplinares**. Marília: Oficina Universitária; São Paulo: Cultura Acadêmica, 2024. p. 77-96. DOI: <https://doi.org/10.36311/2024.978-65-5954-534-6.p77-96>



All the contents of this work, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 (CC BY-NC-ND 4.0).

Todo o conteúdo deste trabalho, exceto quando houver ressalva, é publicado sob a licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 (CC BY-NC-ND 4.0).

Todo el contenido de esta obra, excepto donde se indique lo contrario, está bajo licencia de la licencia Creative Commons Reconocimiento-No comercial-Sin derivados 4.0 (CC BY-NC-ND 4.0).

CAPÍTULO 3

Águas residuais agroindustriais: um dos desafios do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6

*Maiara Aparecida Pessoa FRIGULIO*¹

*Felipe André dos SANTOS*²

*Juliane Cristina FORTI*³

¹ Programa de Pós-Graduação em Agronegócio e Desenvolvimento (PGAD), Faculdade de Ciências e Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Tupã, São Paulo, Brasil, e-mail: ma.frigulio@unesp.br.

² Departamento de Engenharia de Biosistemas/Faculdade de Ciências e Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Tupã, São Paulo, Brasil, e-mail: felipe.andre@unesp.br.

³ Departamento de Engenharia de Biosistemas/Faculdade de Ciências e Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Tupã, São Paulo, Brasil, e-mail: juliane.forti@unesp.br.

O objetivo deste capítulo é apresentar uma breve contextualização sobre os usos da água e a geração de águas residuais relacionando-os com alguns indicadores e desafios do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 6: água potável e saneamento. Além disso, são apresentados parâmetros importantes para análises da água e proposição de tratamento oxidativo avançado.⁴

USOS DA ÁGUA

Discutir sobre segurança e proteção ambiental é extremamente importante, principalmente, devido à escassez de água em algumas regiões e o acelerado aumento populacional. Esses fatos vêm reduzindo de forma significativa os ecossistemas, dentre eles, o ecossistema aquático, onde encontramos nos últimos anos diversos novos poluentes químicos. Estes fatos têm alterado drasticamente o meio ambiente, por isso, precisamos entender mais a fundo e rapidamente a maneira como o ser humano se relaciona com a natureza.

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), apenas 2,5% dos recursos hídricos do planeta são de águas doces e grande parte são encontradas nas geleiras e mananciais. O Brasil possui a maior reserva de água doce do mundo, com aproximadamente 12% de água doce disponível (Brasil, 2021). Entretanto, não está igualmente distribuída pelo território brasileiro, sendo, 9,6% na região amazônica e 2,4% nas outras regiões, onde está presente 95% da população brasileira.

Atualmente o país enfrenta dificuldades estruturais na gestão política e administrativa dos recursos hídricos, tornando-se necessária a adoção de estratégias e normativas nacionais para disponibilizar não apenas o acesso à água potável de qualidade para o consumo, mas também para os diversos setores de economia produtiva (Brasil, 2021; Lima, 2018).

⁴ Este texto é baseado em: FRIGULIO, M. A. P. *Aplicação de pré-tratamento para redução de poluentes orgânicos em efluentes de uma agroindústria*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Engenharia, Tupá, 2023.

Nesse contexto, o relatório pleno “Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2021” (Brasil, 2021) descreveu que no ano de 2020, 1.947,55 m³/s de água foram retiradas e distribuídas nos seguintes setores: (a) irrigação 50%, (b) abastecimento urbano 25%, (c) indústria 9%, (d) animal 8%, (e) termelétricas 5%, (f) abastecimento rural 2% e (g) mineração 2%. Nas últimas décadas, ocorreu um aumento de 80% na utilização de água, bem como estima-se que até 2040 esse percentual aumentará 42%. Este histórico está relacionado, sobretudo, à expansão urbana, agrícola e econômica do país. No que concerne à expansão da indústria destacam-se quanto ao uso de água no Brasil em 2020, o setor de produção de açúcar e etanol com 40% de demanda industrial seguido pelas indústrias de celulose e papel, produção de carnes e de bebidas alcoólicas. Cabe ressaltar que o setor sucroenergético se destaca pelo reúso de seus efluentes na irrigação e na fertirrigação dos canaviais (Brasil, 2021).

Não obstante, até a década de 1990, a água utilizada pelo setor industrial era considerada um insumo irrelevante, tanto em relação ao aspecto econômico quanto à sua disponibilidade. Com efeito, o uso de recursos hídricos ocorria sem parcimônia e sem mecanismos adequados de controle, seja para o atendimento da demanda como para a disposição final de efluentes (Santos, 2009). Entretanto, atualmente, os diversos segmentos da economia, assim como a sociedade civil, estão efetivamente preocupados em adotar medidas concretas de redução de consumo de água e de geração de efluentes (águas residuais).

A produção de forma sustentável, isto é, produzir mitigando a degradação ambiental e com a utilização consciente dos recursos naturais limitados — dentre eles a água —, são os desafios vivenciados atualmente, não apenas pelas indústrias, mas por toda a sociedade. Estes desafios estão diretamente ligados aos ODS — estabelecidos pela Assembleia Geral das Nações Unidas em 2015 —, especificamente ao ODS 6: água potável e saneamento, assegurando a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos (ONU, 2016).

Por sua vez, o ODS 6 apresenta em suas diretrizes oito metas e onze indicadores, a serem alcançadas efetivamente até 2030 (ONU, 2016). E, no contexto deste capítulo, destaca-se a meta 6.3 da Organização das Nações Unidas (ONU, 2016), que relata:

Até 2030, melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando substancialmente a reciclagem e reutilização segura globalmente (ONU, 2016).

No Brasil, a meta foi adequada para

Até 2030, melhorar a qualidade da água nos corpos hídricos, reduzindo a poluição, eliminando despejos e minimizando o lançamento de materiais e substâncias perigosas, reduzindo pela metade a proporção do lançamento de efluentes não tratados e aumentando substancialmente o reciclo e reúso seguro localmente (Brasil, 2019).

O termo “corpos hídricos”, de acordo com o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA (Brasil, 2019), foi acrescido para identificar que a meta não trata apenas do uso da água, mas sim, da gestão de recursos hídricos, ao passo que os termos “liberação de produtos químicos e materiais perigosos”, “água residuais não tratadas” e “globalmente” foram alterados, respectivamente, para “lançamento de materiais e substâncias perigosas”, “efluentes não tratados” e “localmente”, pois, neste contexto, atendem de maneira específica aos termos utilizados nas legislações brasileiras.

Essa meta possui como fator de avaliação dois indicadores: (a) 6.3.1 “Proporção de águas residuárias tratadas de forma segura” e (b) 6.3.2 “Proporção de corpos hídricos com boa qualidade ambiental” (Brasil, 2019).

Entretanto, segundo a Agência Nacional de Águas, o indicador 6.3.1 ainda não possui dados sistematizados em âmbito nacional e regional de tratamento de efluentes industriais, visto que, para quantificação, este indicador abrange os dados de efluentes industriais, domésticos e totais. No Brasil, os dados utilizados para cálculo deste indicador são provenientes da pesquisa nacional realizada com prestadores de serviços de cada município, ou seja, que trata de (a) efluentes urbanos, (b) de atividades econômicas (serviços e comércio) e (c) de uma pequena parcela de indústrias localizadas no perímetro urbano (Brasil, 2022).

Estes dados, em conjunto com os dados de fossas sépticas não conectadas à rede pública de esgotos, são agregados e utilizados para cálculo (Brasil, 2022). Com isso, tem-se que, no ano de 2019, por exemplo, apenas 58,3% de efluentes eram tratados de forma segura no país, com uma evolução de 15,5% desde o ano de 2019 (Brasil, 2022), sendo assim, necessárias melhorias para o monitoramento de tratamento de efluentes do país.

Ainda em relação ao segundo indicador da meta 6.3 (item 6.3.2), observa-se que este possui estreita relação com o indicador anterior (6.3.1), tendo em vista que este monitora a qualidade da água e, ocorrendo descartes inadequados de efluentes sem o devido tratamento, levar-se-á ao impacto de seus corpos receptores. Entretanto, segundo a Agência Nacional de Águas (Brasil, 2022), no Brasil os dados do indicador 6.3.2 demonstram que, no ano de 2018, 77,45% dos corpos hídricos possuíam uma boa qualidade ambiental da água, ao passo, que o acompanhamento realizado entre os anos de 2010 e 2018 apontou, respectivamente, melhora de 12,11% no referido período.

A quarta meta do ODS 6, meta 6.4, corresponde:

Até 2030, aumentar substancialmente a eficiência do uso da água em todos os setores e assegurar retiradas sustentáveis e o abastecimento de água doce para enfrentar a escassez de água, e reduzir substancialmente o número de pessoas que sofrem com a escassez de água (ONU, 2016).

No que concerne ao Brasil, o texto da meta foi readequado apenas para simplificação e maior clareza, sem alterar o seu significado, retirando-se um dos termos escassez de água que estava repetido, e definido como: meta 6.4: “Até 2030, aumentar substancialmente a eficiência do uso da água em todos os setores, assegurando retiradas sustentáveis e o abastecimento de água doce para reduzir substancialmente o número de pessoas que sofrem com a escassez” (Brasil, 2019).

Os indicadores responsáveis pelo levantamento de dados desta meta são: (a) 6.4.1: “Alteração da eficiência no uso da água ao longo do tempo” e (b) 6.4.2 “Nível de stress hídrico: proporção das retiradas de água doce em relação ao total dos recursos de água doce disponíveis” (Brasil, 2019).

O indicador 6.4.1 visa avaliar a eficiência do uso da água dos seguintes setores usuários: serviços, agropecuária e indústria. E, tratando-se de um indicador econômico — uma maior eficiência repercute na redução ou aumento do Valor Agregado Bruto (VAB) — esta avaliação reflete até que ponto o crescimento de um país depende da utilização dos recursos hídricos. Neste ponto, de acordo com a Agência Nacional de Águas, entre 2010 e 2018 observou-se uma redução na eficiência do uso da água, com recuperação nos anos mais recentes, variando de 80,93 R\$/m³ em 2010 a 78,02 R\$/m³ em 2018 (Brasil, 2022).

Por sua vez, o segundo indicador da meta 6.4 (6.4.2) aponta uma estimativa da pressão de consumo pelos recursos hídricos do país, além de considerar a necessidade ambiental de água para a conservação dos ecossistemas aquáticos. E, entre os anos de 2006 e 2019, a evolução do nível de stress hídrico no Brasil variou de 1,33% a 1,72%, respectivamente, segundo estimativas da Agência Nacional de Águas (Brasil, 2022), resultados estes considerados como satisfatórios segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), que considera como tal percentual abaixo de 10%. Não obstante, é importante o acompanhamento contínuo efetivo, pois mudanças na intensidade das demandas ou balanços desfavoráveis podem gerar escassez e conflitos pelo uso em determinadas regiões.

ÁGUAS RESIDUAIS: PARÂMETROS IMPORTANTES

Para alcançar os desafios até aqui descritos, dever-se-á gerir com muita precisão e eficiência o uso dos recursos hídricos, antes, durante e após a produção agroindustrial, incluindo a produção da matéria prima até a consecução do produto final. Com efeito, os resíduos líquidos e sólidos gerados pelas indústrias de transformação precisam, necessariamente, antes de seu descarte final, serem classificados e identificados de acordo com suas especificidades levando em consideração as leis vigentes do país. E, tratando-se de efluentes industriais, a Resolução Federal do Conselho Nacional do Meio Ambiente — CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 — estabelece, em âmbito nacional, as condições e padrões de lançamentos de efluentes em corpos receptores de água. Adicionalmente, cada estado da federação tem a sua própria legislação que, normalmente, é mais restritiva do que a legislação federal.

No Estado de São Paulo, o Decreto nº 8.468 de 8 de setembro de 1976, atualizado pelo Decreto nº 54.487 de 26 de junho de 2009, dispõe parâmetros para o lançamento de efluentes tratados a serem despejados nos rios ou nas redes de esgoto, em especial os artigos 18 e 19 do Decreto nº 8.468/76, que abordam, especificadamente, cada caso. O decreto também define que, onde houver sistema público de esgotos em condições de atendimento, os efluentes de qualquer fonte poluidora deverão ser lançados nele e estabelece que, a Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e de Defesa do Meio Ambiente (CETESB), fiscalizará e definirá, assim como, quando for o caso, indicará ao empreendimento o meio adequado para realizar o lançamento de seu efluente (São Paulo, 1976).

Além das questões legais, é de se observar — no que concerne aos aspectos técnicos —, que os diversos componentes presentes nas águas residuais — que alteram o seu grau de pureza — são definidos e quantificados por meio de parâmetros que avaliam a sua qualidade. Estes são compreendidos como: (a) características físicas, (b) características químicas e (c) características biológicas. E, segundo Von Sperling (2005), os principais parâmetros a serem analisados em águas residuais brutas e tratadas estão apresentadas no Quadro 1.

Em relação à temperatura, esta deve ser inferior a 40 °C pelos padrões de emissão de efluentes (São Paulo, 1976), pois o aumento da temperatura provoca diminuição da viscosidade e da tensão superficial, enquanto a condutividade térmica e a pressão de vapor aumentam. A redução da tensão superficial do meio pode causar interferências nas taxas de aeração (reposição do O₂), fazendo com que as bolhas de ar permaneçam um menor tempo em contato com meio aquático. Além disso, a solubilidade de um gás em um líquido é inversamente proporcional à temperatura, portanto, o aumento da temperatura diminui a concentração de gases na água, dentre eles o oxigênio dissolvido na água, onde, de acordo com a Resolução CONAMA 430/2011, para a preservação da vida aquática faz-se necessário 5,0 mg/L de oxigênio dissolvido na água, visto que existe uma variação na tolerância de espécie para espécie (Metcalf; Eddy, 2016). A variação da temperatura também influencia organismos aquáticos pois esses possuem temperaturas ótimas para crescimento, migração, desova e incubação do ovo (Metcalf; Eddy, 2016). Mudanças na temperatura superficial dependem das estações do ano, do período do dia, da altitude e latitude, taxa de fluxo e profundidade, mas também é provocada por despejos de efluentes industriais.

Quadro 1 – Principais parâmetros a serem avaliados em águas residuais

Características	Parâmetros	Águas residuárias	
		Bruta	Tratada
Físicos	Temperatura (°C)	x	
Químicos	Potencial Hidrogeniônico (pH)	x	x**
	Alcalinidade	x	
	Nitrogênio	x	x
	Fósforo	x	x
	Oxigênio dissolvido (OD)		x**
	Matéria orgânica (DQO e DBO)	x	x

Biológicos	Organismos indicadores	x	x
	Algas (diversas)		x**
	Bactérias decomp. (diversas)		x**

Fonte: Von Sperling, 2005. Adaptado pelos autores. Notas: **controle de processo, durante o tratamento.

De se observar, ainda, que alterações no pH influenciam os ecossistemas aquáticos devido aos seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Embora cada organismo aquático tenha um pH ideal, é necessário, para a maioria, valores de pH entre 6,5 e 8,0 para crescimento, reprodução e sobrevivência (Parron; Muniz; Pereira, 2011). A resolução CONAMA 430/2011 estabelece valores de pH entre 6 e 9 como proteção à vida aquática para várias classes de águas naturais e valores de 5 a 9 para lançamento de efluentes. Além de afetar diretamente a fisiologia dos organismos aquáticos, aspectos adicionais da dinâmica dos lagos são influenciados pelo pH. O pH baixo pode causar a liberação de elementos e compostos tóxicos dos sedimentos na água, onde podem ser absorvidos por animais ou plantas aquáticas. Mudanças no pH também influenciam a disponibilidade de nutrientes para as plantas, como fosfato, amônia, ferro e metais tóxicos, na água (Addy; Green; Herron, 2004).

A alcalinidade é medida da capacidade que a água tem de neutralizar ácidos, isto é, a quantidade de substâncias na água que atuam como tampão, capacidade de resistir às mudanças de pH, sendo os principais constituintes os íons bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e os hidróxidos (OH^-). A alcalinidade vem de rochas e solos, sais, certas atividades vegetais e descargas de águas residuais industriais (detergentes e produtos à base de sabão são alcalinos). Se a geologia de uma área contém grandes quantidades de carbonato de cálcio (CaCO_3 , calcário), as massas de água tendem a ser mais alcalinas. A adição de cal como corretivo do solo para diminuir a acidez nos gramados domésticos pode escoar para as águas superficiais e aumentar a alcalinidade. Níveis mais elevados de alcalinidade nas águas superficiais amenizam a chuva ácida e outros resíduos ácidos, evitando alterações de pH. A alcalinidade também é im-

portante considerando o tratamento de águas residuais e água potável porque influencia processos de tratamento como a digestão anaeróbica e a coagulação (Metcalf; Eddy, 2016).

Ainda em relação aos parâmetros de características químicas tem-se nitrogênio, fósforo e potássio (N, P e K), que são nutrientes essenciais para o crescimento de plantas, mas quando descarregados em excesso no ambiente aquático podem causar a eutrofização, isto é, o excesso de nutrientes causa o crescimento excessivo de plantas aquáticas (plantônicas e aderidas) levando a deterioração da qualidade do corpo d'água por acúmulo de matéria orgânica em decomposição. Esse acúmulo dificulta a penetração da luz e diminui o oxigênio dissolvido, causando a morte de animais aquáticos. As fontes são esgotos, efluentes industriais e fertilizantes escoados pelas águas pluviais a partir de áreas agrícolas (Fugita, 2018).

Como já citado, o oxigênio dissolvido é essencial para manter as formas de vida e é fundamental para o controle da qualidade da água. Além da temperatura, a descarga de efluentes em um corpo d'água afeta diretamente o balanço de oxigênio no sistema. Este descarte causa diminuição de oxigênio dissolvido pelo consumo deste pelos microrganismos para degradar a matéria orgânica. Sendo assim, nas proximidades do ponto de descarte ocorre proliferação de bactérias, diminuição do oxigênio dissolvido, resultando em zonas de decomposição e séptica, onde há ausência de peixes. Com o processo de reaeração natural (oxigênio proveniente da atmosfera e da fotossíntese) e ausência de novos descartes de efluentes, o corpo d'água poderá recuperar suas condições iniciais de oxigênio dissolvido quilômetros após o ponto de descarte, processo este denominado de autodepuração (Manahan, 2013).

De maneira indireta duas análises são realizadas para a quantificação da matéria orgânica, sendo elas: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO). A DBO mede-se a quantidade de oxigênio que é utilizado pelos microrganismos durante a oxidação bioquímica da matéria orgânica: valores altos de DBO indicam poluição, pois é necessária uma grande quantidade de oxigênio para a bio-

degradação da matéria orgânica. De acordo com a resolução CONAMA 430/2011, para lançamento de efluentes a DBO máxima permitida é 120 mg/L, sendo que este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento com eficiência de remoção mínima de 60% de DBO (Brasil, 2011), mas no estado de São Paulo, pelo Decreto Estadual 8468/1976, tem-se 60 mg/L O₂ ou uma eficiência global mínima do processo de tratamento igual a 80% (São Paulo, 1976). A DQO é a quantidade de O₂ necessária para a oxidação da matéria orgânica por meio de um agente químico, quando a DQO é alta representa que é necessária uma grande quantidade de oxigênio para a degradação da matéria orgânica. Não há um Valor Máximo Permitido (VMP) para a DQO, mas essa é muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO.

POLUIÇÃO DAS ÁGUAS: COMPOSTOS ORGÂNICOS

A poluição das águas por compostos químicos orgânicos é ampla sendo esses os responsáveis pela grande parte das causas de poluição aquáticas, pois são de uso constante e estão presentes nos efluentes domésticos, industriais e agrícolas. Muitos são tóxicos, persistentes, apresentam alta DQO e não são tratados por métodos convencionais. Dentre os compostos orgânicos presentes nos efluentes tem-se os biodegradáveis e os recalcitrantes ou refratários.

Os compostos biodegradáveis são produtos químicos que, após determinado tempo, são decompostos pela ação de microrganismos. Como exemplo desses compostos tem-se: proteínas, carboidratos, lipídeos e sabões. Há dois tipos de rotas de biodegradação: (1) rota aeróbia: decomposição por microrganismos usando O₂ + fonte de carbono (glicose) e de nitrogênio (NH₃) + nutrientes essenciais (P, S, Fe) produzindo biomassa + CO₂ e H₂O; (2) rota anaeróbia: decomposição por microrganismos usando fonte de carbono (glicose) e de nitrogênio (NH₃) + nutrientes essenciais (P, S, Fe) + aceptores de elétrons (NO₃⁻, SO₄²⁻, Fe³⁺) produzindo biomassa + CH₄ e H₂O.

Os compostos orgânicos não biodegradáveis ou com taxa de biodegradação muito lenta são denominados de recalcitrantes ou refratários. Esses compostos estão presentes na maior parte dos efluentes agroindustriais. Em função da estrutura química complexa, muitos são estáveis (persistentes) e, no caso de exposições prolongadas a concentrações muito baixas (toxicidade crônica), alguns podem ser carcinogênicos, mutagênicos (alterações nos genes e cromossomos) ou teratogênicos (problemas em recém-nascidos), podendo ainda causar disfunções nos rins e fígado, esterilidade e problemas neurológicos. Além disso, podem atingir organismos não-alvos (gado, abelhas, humanos) e geralmente seus subprodutos de degradação parcial também são tóxicos e persistentes (Manahan, 2013).

Os compostos orgânicos chamados de micropoluentes ou contaminantes emergentes são substâncias que já vem sendo utilizadas há tempos e novas substâncias que fazem parte de nossa rotina diária, tais como: pesticidas, corantes, fármacos, produtos de higiene pessoal, cosméticos, produtos de limpeza, aditivos químicos e plásticos/microplásticos. A abordagem recente se deu pelo acesso a novas tecnologias capazes de detectar compostos em concentrações muito pequenas, da ordem de micro ($\mu\text{g/L}$) ou nanogramas (ng/L) e, assim, foi possível quantificar centenas de compostos em diferentes áreas ambientais. As principais técnicas analíticas que possibilitaram essas quantificações são as cromatografias, especialmente a cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas.

Muitos destes micropoluentes não estão inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental e não estão incluídos em programas de monitoramento de rotina pelos órgãos do meio ambiente e saúde. Em vista disso, há necessidade de estudos que visem o tratamento de moléculas orgânicas refratárias na água, uma vez que os métodos tradicionais de estações de tratamento de água e esgoto não mostram eficiência satisfatória para esses compostos que estão cada dia mais presentes em nossas águas.

ALTERNATIVA PARA TRATAMENTO

Dentre os diferentes processos disponíveis (físicos, químicos ou biológicos), os Processos de Oxidação Avançada (POAs) têm sido estudados com sucesso para a degradação de poluentes orgânicos tóxicos e persistentes. Os POAs são considerados uma tecnologia altamente competitiva no que diz respeito ao tratamento de águas para a remoção de poluentes orgânicos recalcitrantes não tratáveis por métodos convencionais (Wang; Zhuan, 2020). O desenvolvimento e pesquisas de tais aplicações de POA têm sido estimulados devido a poluição dos recursos hídricos através de atividades agrícolas e industriais e pela exigência de que a indústria cumpra os padrões de descarga de efluentes.

Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila (HO^\bullet), um oxidante forte ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) e não seletivo, que reage com a maioria dos compostos orgânicos de forma muito rápida, garantindo a eficácia dos POAs tanto na capacidade de oxidação quanto do ponto de vista cinético (Oturán; Aaron, 2014). Tais radicais atacam as cadeias carbônicas podendo degradá-las completamente em CO_2 , água e íons inorgânicos ou parcialmente, produzindo compostos menos tóxicos e mais degradáveis pelos processos convencionais. Nos POAs a geração do HO^\bullet pode ser realizada por método químico, eletroquímico, fotoquímico e os mais recentes sonoquímico e sonoeletroquímico. Se dividem em processos homogêneos e heterogêneos (que utilizam catalisadores sólidos, eletrodos), podendo ocorrer na presença ou na ausência de luz Ultravioleta (UV), que pode ser de origem artificial ou natural (solar).

A geração de HO^\bullet pode ser obtida pela reação entre íons de ferro e peróxido de hidrogênio, denominada de reação ou reagente de Fenton (Fenton, 1894). A aplicação clássica do reagente de Fenton é um sistema homogêneo, requerendo apenas da mistura dos reagentes à temperatura e pressão ambientes, não necessitando de equipamentos sofisticados. Por isso, é considerada segura para manuseio e tem baixo impacto para o meio ambiente (Oturán; Aaron, 2014).

As reações catalíticas de Fenton consistem basicamente na oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , produzindo HO^{\bullet} , o qual oxidará qualquer composto orgânico presente na solução. As reações do Reagente Fenton e deste com a molécula orgânica (R), de forma simplificada, estão mostradas na tabela 1.

Tabela 1 – Reações do Reagente de Fenton

Reação		
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet}$	(início da cadeia de reação)	(1)
$RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$		(2)
$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}$		(3)
$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	(final da reação)	(4)

Fonte: Moravia; Lange; Amaral, 2011. Onde: Fe^{2+} e Fe^{3+} representam moléculas hidratadas; R: molécula orgânica.

A eficiência da degradação dos poluentes orgânicos durante a aplicação do processo Fenton dependerá de alguns fatores de operação, como: concentração dos reagentes, pH de operação, temperatura e concentração de contaminantes da água residual (Zhang *et al.*, 2019).

A concentração molar da relação entre Fe^{2+}/H_2O_2 é extremamente importante, pois a eficiência da degradação dos compostos orgânicos dependerá desta razão. Se as concentrações de Fe^{2+}/H_2O_2 forem excessivas, haverá baixas concentrações de HO^{\bullet} para oxidar a matéria orgânica, pois reações indesejadas poderão ocorrer com excesso de um dos reagentes causando sua eliminação (Arslan-Alaton; Kabdaşli; Teksoy, 2007; Kallel *et al.*, 2009).

Apesar de inúmeras pesquisas, não existe um consenso da razão molar adequada para oxidação entre Fe^{2+}/H_2O_2 , pois a depender do tipo de efluente/composto a ser tratado esta razão pode variar. Arslan-Alaton; Kabdaşli e Teksoy (2007) relatam que para remoção da cor em efluentes contendo corantes apontam que a razão 1:3 foram eficientes, já Lange *et al.*, (2006) relatam que a faixa de concentração de Fe^{2+}/H_2O_2 pode variar

de 1:5 a 1:25. Araújo *et al.* (2016), concluem que esta razão varia de acordo com o tipo de efluente a ser tratado.

Em relação a faixa ótima de pH para aplicação desta técnica, estudos relatam valores de 2 a 4, pois com o aumento do pH o H_2O_2 se decompõe rapidamente em água e oxigênio e também pode ocorrer a precipitação do ferro, fatos esses que diminuem a produção dos HO· e, conseqüentemente, diminuem a eficiência do processo de oxidação (Zhang *et al.*, 2019; Ziembowicz; Kida, 2022). Bello, Raman e Asghar (2019) relatam que o pH acima de 3,5 proporciona a precipitação de Fe^{3+} na forma de hidróxido de ferro, o que diminui sua interação com o H_2O_2 e, conseqüentemente, diminui a produção de HO·. Além disso, grandes quantidades de produtos químicos são gastas para ajustar as águas residuais orgânicas em pH 2-4 antes da descontaminação, sendo uma desvantagem a ser avaliada e aperfeiçoada.

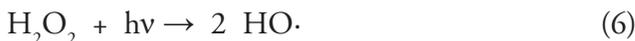
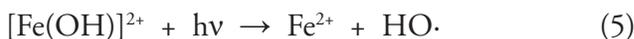
Estudos foram realizados com a aplicação do processo Fenton a diversos tipos de efluentes, como: de curtumes (Kalyanaraman *et al.*, 2012), de moinho de azeite (Lucas; Peres, 2009; Kallel *et al.*, 2009), de papel (Jamil *et al.*, 2011) e celulose (Catalkaya; Kargi, 2007), de fermento (Pala; Erden, 2005), de frigorífico (Almeida *et al.*, 2015), de águas com substâncias húmicas (Júlio *et al.*, 2006), de coque (Jiang *et al.*, 2011), de lixiviado de aterro sanitário (Lange *et al.*, 2006; Moravia; Lange; Amaral, 2011) e de pesticidas (Forti *et al.*, 2020; Tadayozzi *et al.*, 2021; Da Silva *et al.*, 2022). Em todas essas variedades o método aplicado em escala laboratorial foi eficiente apresentando redução de fitotoxicidade e redução de DQO. A redução também garantiu melhora em outros parâmetros como cor e DBO em todas as pesquisas.

A combinação do processo Fenton com o tratamento biológico foi aplicada e avaliada por Kalyanaraman *et al.*, (2012). O reagente Fenton foi aplicado como pré-tratamento de efluentes de curtumes antes do processo biológico e mostraram resultados satisfatórios após a tratabilidade desta combinação de métodos. O pré-tratamento melhorou a biodegradabilidade

de do efluente de curtumes, resultando na formação de hidrocarbonetos de cadeia curta, reduzindo também sua carga de DQO e DBO.

É grande a aplicação do processo Fenton em diversos tipos de efluentes industriais; sendo assim, o estudo e aprofundamento do POA pelo processo Fenton tem se tornado um tema de constante aperfeiçoamento e investigação, visto que sua fácil aplicabilidade e alto benefício, podendo tornar as indústrias mais competitivas, além melhorar a biodegradabilidade dos efluentes de difícil tratabilidade.

Uma das formas é aplicar o reagente de Fenton com adição de irradiação, chamado de foto-Fenton, com o objetivo de aumentar a produção dos HO·. v. Sob irradiação de luz, $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ sofre excitação regenerando Fe^{2+} que catalisa a decomposição de H_2O_2 e produzindo HO· que decompõe os poluentes orgânicos, de acordo com a reação 5. Além disso, fotólise direta de H_2O_2 também produz HO· (reação 6).



A essência do processo foto-Fenton é acelerar a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} usando a energia fornecida pela luz. Como o uso de luz artificial torna o processo oneroso, a utilização de luz solar pode remediar este inconveniente. A combinação de luz ultravioleta ou visível com Fenton convencional pode aumentar a eficiência de degradação de poluentes orgânicos, reduzindo a formação do lodo.

REFERÊNCIAS

ADDY, K.; GREEN, L.; HERRON, E. pH and Alkalinity. *URI Watershed Watch*. 2004. Disponível em: <https://web.uri.edu/wp-content/uploads/sites/1667/pHalkalinityFINAL.pdf>. Acesso em: 29 de out. de 2023.

- ALMEIDA, F. S. C.; CAVALLI, A.; LENHARD, D. C.; GENENA, A. K. Determinação das condições operacionais para o tratamento terciário de efluente frigorífico pelo processo integrado Fenton Coagulação. *Revista Ambiente & Água*, Taubate, v. 10, p. 565-573, 2015. DOI: <https://doi.org/10.4136/%20ambi-agua.1627>.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente & Água*, Taubate, v. 11, p. 387-401, 2016. DOI: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>.
- ARSLAN-ALATON, I.; KABDAŞLI, I.; TEKSOY, S. Effect of Fenton's treatment on the biodegradability of chromium-complex azo dyes. *Water science and technology*, London, v. 55, n. 12, p. 107-112, 2007. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2007.388>.
- BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, London, v. 126, p. 119-140, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>.
- BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). *Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2021*: Relatório pleno. Brasília: ANA, 2021. Disponível em: <https://relatorio-conjuntura-ana-2021.webflow.io/>. Acesso em: 25 de out. 2023.
- BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). *ODS 6 no Brasil: Visão da ANA sobre os indicadores*. 2. ed. Brasília: ANA, 2022. Disponível em: https://metadados.snirh.gov.br/geonetwork/srv/api/records/c93c5670-f4a7-4de6-85cf-c295c3a15204/attachments/ODS6_Brasil_ANA_2ed_digital_simples.pdf. Acesso em: 22 maio 2023.
- BRASIL. INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). *ODS 6: Água potável e saneamento*. Brasília: IPEA, 2019. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/ods/ods6.html>. Acesso em: 21 maio 2023.
- BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). *Resolução nº430, de 13 de maio de 2011*, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em: 02 maio 2022.
- CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 139, n. 2, p. 244-253, mar. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.023>.

DA SILVA, V. E.; TADAYOZZI, Y. S.; PUTTI, F. F.; SANTOS, F. A.; FORTI, J. C. Degradation of commercial glyphosate-based herbicide via advanced oxidative processes in aqueous media and phytotoxicity evaluation using maize seeds. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 840, 156656, set. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156656>.

FENTON, H. J. H. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *Journal of the Chemical Society Transactions*, Cambridge, v. 65, p. 899-910, 1894. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1894/ct/ct8946500899/unauth>. Acesso em: 29 out. 2023.

FORTI, J. C.; LORETTI, G. H.; TADAYOZZI, Y. S.; ANDRADE, A. R. de. A phytotoxicity assessment of the efficiency 2, 4-D degradation by different oxidative processes. *Journal of Environmental Management*, Amsterdam, v. 266, p. 110588, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110588>.

FUGITA, S. R. *Fundamentos do controle de poluição das águas*. São Paulo: CETESB, 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/33/2018/11/Apostila-Fundamentos-do-Controle-de-Poluicao-das-Aguas-T3.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2023.

JAMIL, T. S.; GHALY, M. Y.; EL-SEESY, I.; SOUAYA, E. R.; NASR, R. A. A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. *Journal of hazardous materials*, Amsterdam, v. 185, n. 1, p. 353-358, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.041>.

JIANG, W.; ZHANG, W.; LI, B. J.; DUAN, J.; LV, Y.; LIU, W. D.; YING, W. C. Combined Fenton oxidation and biological activated carbon process for recycling of coking plant effluent. *Journal of hazardous materials*, Amsterdam, v. 189, n. 1-2, p. 308-314, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.037>.

JÚLIO, M.; NEVES, E. F. A.; TROFINO, J. C.; BERNARDO, L. D. Emprego do reagente de Fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 11, p. 260-268, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522006000300009>.

KALLEL, M.; BELAID, C.; BOUSSAHED, R.; KSIBI, M.; MONTIEL, A.; ELLEUCH, B. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous materials*, Amsterdam, v. 163, n. 2-3, p. 550-554, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.006>.

KALYANARAMAN, C.; KANCHINADHAM, S. B. K.; DEVI, L. V.; PORSELVAM, S.; RAO, J. R. Combined advanced oxidation processes and aerobic biological treatment for synthetic fatliquor used in tanneries. *Industrial & engineering chemistry research*, Washington, v. 51, n. 50, p. 16171-16181, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie301904g>.

- LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JÚNIOR, W. R. de. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 11, p. 175-183, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522006000200011>.
- LIMA, E. P. C. *Água e Indústria: experiências e desafios*. Brasília: Infinita Imagem, 2018. Disponível em: https://www.gov.br/produtividade-e-comercio-exterior/pt-br/imagens/a_guaa_ea_Inda_striaa_-a_Expecta_nciasta_ea_Desafios.pdf. Acesso em: 21 out. 2023.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of hazardous materials*, Amsterdam, v. 168, n. 2-3, p. 1253-1259, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.002>.
- MANAHAN, S. E. *Química ambiental*. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- METCALF, L.; EDDY, H. P. *Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos*. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.
- MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 16, p. 379-386, 2011. DOI <https://doi.org/10.1590/S1413-41522011000400009>.
- ONU BR – NAÇÕES UNIDAS BRASIL. *Objetivos de Desenvolvimento Sustentável/ Água potável e saneamento*. 2016. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/6>. Acesso em: 18 set. 2022.
- OTURAN, Mehmet A.; AARON, Jean-Jacques. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, New York, v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.
- PALA, A.; ERDEN, G. Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation. *Journal of hazardous materials*, Amsterdam, v. 127, n. 1-3, p. 141-148, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.033>.
- PARRON, L. M.; MUNIZ, H. de F.; PEREIRA, C. M. *Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água*. Colombo: Embrapa Florestas, 2011. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/57612/1/Doc232ultima-versao.pdf>. Acesso em: 02 nov. 2023.
- SANTOS, D. R. Consumo Zero: um olhar qualitativo sobre oportunidades de redução de consumo de água em estabelecimentos industriais. *Cadernos UniFOA*, Volta Redonda, v. 4, n. 1, p. 11-21, 2009. Disponível em: <https://revistas.unifoa.edu.br/cadernos/article/download/1194/1097>. Acesso em: 24 out. 2023.

SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. São Paulo, 1976. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>. Acesso em: 18 maio 2022.

TADAYOZZI, Y. S.; SANTOS, F. A. D.; VICENTE, E. F.; FORTI, J. C. Application of oxidative process to degrade paraquat present in the commercial herbicide. *Journal of Environmental Science and Health: Part B*, New York, v. 56, n. 7, p. 670-674, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1080/03601234.2021.1936991>.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. Disponível em: https://www.google.com.br/books/edition/Introdu%C3%A7%C3%A3o_%C3%A0_qualidade_das_%C3%A1guas_e_a/1pxhLVxVFHoC?hl=pt-BR&gbpv=1. Acesso em: 29 maio 2022.

WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 701, p. 135023, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>.

ZHANG, M.H.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D.X.; MENG, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 670, p. 110-121, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.

ZIEMBOWICZ, S.; KIDA, M. Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere*, Oxford, v. 296, p. 134041, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134041>.