

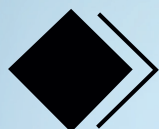
Clecia Simone Gonçalves Rosa Pacheco
Reinaldo Pacheco Santos
(Orgs.)

CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DAS ÁGUAS

INOVAÇÕES E AVANÇOS EM PESQUISA



VOL.2



editora
científica digital



EDITORA CIENTÍFICA DIGITAL LTDA

Guarujá - São Paulo - Brasil

www.editoracientifica.com.br - contato@editoracientifica.com.br

Diagramação e Arte	Edição © 2023 Editora Científica Digital
Equipe Editorial	Texto © 2023 Os Autores
Imagens da Capa	1ª Edição - 2023
Adobe Stock - 2023	Acesso Livre - Open Access
Revisão	
Os Autores	

© COPYRIGHT DIREITOS RESERVADOS. A editora detém os direitos autorais pela edição e projeto gráfico. Os autores detêm os direitos autorais dos seus respectivos textos. Esta obra foi licenciada com uma Licença de Atribuição Creative Commons – Atribuição 4.0 Internacional, permitindo o download e compartilhamento integral ou em partes, desde que seja citada a fonte, com os créditos atribuídos aos autores e obrigatoriamente no formato Acesso Livre (Open Access) e sem a possibilidade de alteração de nenhuma forma. É proibida a catalogação em plataformas com acesso restrito e/ou com fins comerciais.



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C569 Ciências e tecnologia das águas: inovações e avanços em pesquisa: volume 2 / Organizadores Clecia Simone Gonçalves Rosa Pacheco, Reinaldo Pacheco dos Santos. – Guarujá-SP: Científica Digital, 2023.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui Bibliografia

ISBN 978-65-5360-441-4

DOI 10.37885/978-65-5360-441-4

1. Água. 2. Tecnologia. I. Pacheco, Clecia Simone Gonçalves Rosa (Organizadora). II. Santos, Reinaldo Pacheco dos (Organizador). III. Título.

CDD 628.35

Elaborado por Janaina Ramos – CRB-8/9166

Índice para catálogo sistemático:

I. Água

E-BOOK

ACESSO LIVRE ON LINE - IMPRESSÃO PROIBIDA

2023

Clecia Simone Gonçalves Rosa Pacheco
Reinaldo Pacheco dos Santos
(Orgs.)

Ciências e Tecnologia das Águas: inovações e avanços em pesquisa

Volume 2

1ª EDIÇÃO



científica digital

2023 - GUARUJÁ - SP

CONSELHO EDITORIAL

Prof. Dr. André Cutrim Carvalho
Prof. Dr. Antônio Marcos Mota Miranda
Profª. Ma. Auristela Correa Castro
Prof. Dr. Carlos Alberto Martins Cordeiro
Prof. Dr. Carlos Alexandre Oelke
Profª. Dra. Caroline Nóbrega de Almeida
Profª. Dra. Clara Mockdece Neves
Profª. Dra. Claudia Maria Rinhel-Silva
Profª. Dra. Clecia Simone Gonçalves Rosa Pacheco
Prof. Dr. Cristiano Marins
Profª. Dra. Cristina Berger Fadel
Prof. Dr. Daniel Luciano Gevehr
Prof. Dr. Diogo da Silva Cardoso
Prof. Dr. Ernane Rosa Martins
Prof. Dr. Everaldo dos Santos Mendes
Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves
Profª. Dra. Fernanda Rezende
Prof. Dr. Flávio Aparecido de Almeida
Profª. Dra. Francine Náthalie Ferraresi Queluz
Profª. Dra. Geuciane Felipe Guerim Fernandes

Prof. Dr. Humberto Costa
Prof. Dr. Joachin Melo Azevedo Neto
Prof. Dr. Jónata Ferreira de Moura
Prof. Dr. José Aderval Aragão
Prof. Me. Julianno Pizzano Ayoub
Prof. Dr. Leonardo Augusto Couto Finelli
Prof. Dr. Luiz Gonzaga Lapa Junior
Prof. Me. Marcelo da Fonseca Ferreira da Silva
Profª. Dra. Maria Cristina Zago
Profª. Dra. Maria Otília Zangão
Prof. Dr. Mário Henrique Gomes
Prof. Dr. Nelson J. Almeida
Prof. Dr. Octávio Barbosa Neto
Prof. Dr. Pedro Afonso Cortez
Prof. Dr. Reinaldo Pacheco dos Santos
Prof. Dr. Rogério de Melo Grillo
Profª. Dra. Rosenery Pimentel Nascimento
Prof. Dr. Rossano Sartori Dal Molin
Prof. Me. Silvio Almeida Junior
Profª. Dra. Thays Zigante Furlan Ribeiro
Prof. Dr. Wescley Viana Evangelista
Prof. Dr. Willian Carboni Viana
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme

Acesse a lista completa dos Membros do Conselho Editorial em www.editoracientifica.com.br/conselho

Parecer e revisão por pares

Os textos que compõem esta obra foram submetidos para avaliação do Conselho Editorial da Editora Científica Digital, sendo aprovados na revisão por pares e indicados para publicação.

Nota: Esta obra é uma produção colaborativa, tornando-se uma coletânea com reservas de direitos autorais para os autores. Alguns capítulos podem ser derivados de outros trabalhos já apresentados em eventos acadêmicos, todavia, os autores foram instruídos ao cuidado com o autoplágio. A responsabilidade pelo conteúdo de cada capítulo é exclusiva dos/as respectivos/as autores/as, não representando, necessariamente, a opinião da editora, tampouco dos organizadores e membros do conselho editorial.

APRESENTAÇÃO

A água é o bem mais valioso deste século, mas que está comprometido pelo crescimento populacional, pela desflorestação e pela utilização indevida dos sistemas ecossistêmicos. Além disso, a água foi considerada uma mercadoria infinita, e hoje é tida como um bem insuficiente e de elevado valor econômico, que necessita de acurada conservação no seu uso e na sua distribuição. A Declaração Final da Conferência Rio+20 perfilhou que o uso racional da água é indispensável para as questões de desenvolvimento sustentável, enfatizando o papel crucial que os ecossistemas desempenham na manutenção da quantidade e a qualidade da água para o sustento da sociedade.

Provavelmente, a água seja o único recurso natural mais intrínseco em todos os aspectos da civilização humana, desde o desenvolvimento da agricultura e da indústria, até aos valores culturais e religiosos incorporados na sociedade. É um recurso natural imperativo aos organismos vivos, sendo basilar para a vida de diversas espécies de plantas e animais, como elemento representativo de valores socioculturais, e ainda, como fator de produção de diversos produtos intermediários e finais.

Um estudo realizado em 10 países de baixo e médio rendimento concluiu que 56% dos subsídios vão para a conta dos 20% mais ricos, enquanto, em média, apenas 6% dos subsídios se destinam para os 20% mais pobres. O Relatório Mundial sobre o Desenvolvimento da Água de 2019 discorre que as pessoas, em pleno século XXI, ainda vivem em assentamentos informais e normalmente pagam de 10 a 20 vezes mais caro pela água de fornecedores que negociam a água (WWAP, 2019). Mediante tal realidade, o Volume I da obra ***Ciências e Tecnologia das Águas: inovações e avanços em pesquisa - Vol.2***, objetivou trazer à baila discussões acerca da ciência e da tecnologia as águas, e seu múltiplos valores, seja econômico, ambiental e sociocultural.

Deste modo, este estudo tem sua gênese no processo colaborativo entre pesquisadores, professores e alunos, essencialmente graduandos e pós-graduandos, que buscam qualificar as discussões nesta temática. Procede também de movimentos e ações interinstitucionais de promoção de ensino, pesquisa e expansão, reunindo pesquisadores de diversas instituições de ensino superior públicas e privadas, das mais distintas áreas do conhecimento e de abrangência nacional e internacional.

Neste volume se aborda temas como: os fatores interferentes nos processos adsorptivos aplicados à desfluoretação da água subterrânea; aplicação de

APRESENTAÇÃO

TIO₂ CE em métodos de descontaminação de águas residuais por meio de processos conjugados; aplicación de solución mineral para la biodegradación sobre efluentes en una laguna de oxidación; qualidade de Gérbera produzida em substratos orgânicos e sob manejo de irrigação; biodegradación de drenaje ácido de mina con bacterias fotosintéticas, ácido lácticas y levaduras; condições hidroquímicas do lago Guaíba e proposição de medidas de recuperação ambiental; qualidade ambiental do Lago Guaíba - Porto Alegre/RS; adsorción de iones de plomo en aguas residuales con piedra puzolanica comparando modelos isotérmicos.

Apresentamos, portanto, nosso agradecimento à dedicação, interesse e contribuição dos autores para o desenvolvimento e produção deste trabalho. Esperamos que este segundo volume seja de interesse de estudantes, professores, agricultores, aquicultores, comunidades rurais e movimentos socioecológicos, bem como, de todos os interessados nos temas aqui abordados, como um retrato do desenvolvimento do ensino, da pesquisa e da extensão. Esperamos que esta obra seja uma ferramenta basilar para os leitores.

Clecia Simone Gonçalves Rosa Pacheco
Reinaldo Pacheco dos Santos

SUMÁRIO

Capítulo 01

ADSORCIÓN DE IONES DE PLOMO EN AGUAS RESIDUALES CON PIEDRA PUZOLANICA COMPARANDO MODELOS ISOTÉRMICOS

Madylin Mamani Llanos; Américo Arizaca Avalos; Emmanuel Hernán Tumy Gómez; Fidel Huisa Mamani; Jorge Gabriel Durant Broden; Samuel Gallegos Copa; Félix Abelardo Arizaca Torreblanca; Owal Alfredo Velásquez Viza; Wilber Pastor Contreras; Mishell Julisa Mamani Flores

 10.37885/230914274 9

Capítulo 02

APLICAÇÃO DE TIO₂:CE EM MÉTODOS DE DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS POR MEIO DE PROCESSOS CONJUGADOS

Cláudio Roberto de Souza; Yagly Grasielle dos Santos Gomes; Rívia Aparecida Reinalda Arruda; Kamila Pereira de Amorim; Mario Godinho Júnior; Leonardo Santos Andrade; Rosana de Fátima Gonçalves; Maria Rita de Cássia Santos; Maria Fernanda do Carmo Gurgel

 10.37885/230713879 28

Capítulo 03

APLICACIÓN DE SOLUCIÓN MINERAL PARA LA BIODEGRADACIÓN SOBRE EFLUENTES EN UNA LAGUNA DE OXIDACIÓN

Yuber Romario Layme Vilcapaza; Americo Arizaca Avalos; Emmanuel Hernán Tumy Gómez; Fidel Huisa Mamani; Félix Abelardo Arizaca Torreblanca; Owal Alfredo Velásquez Viza; Pastor Contreras Wilber

 10.37885/230813968 50

Capítulo 04

BIODEGRADACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA CON BACTERIAS FOTOSINTÉTICAS, ÁCIDO LÁCTICAS Y LEVADURAS

Fidel Huisa Mamani; Luis Uber Montreuil Lázaro; Américo Arizaca Avalos; Emmanuel Hernán Tumy Gómez; Jorge Gabriel Durant Broden; Samuel Gallegos Copa; Félix Abelardo Arizaca Torreblanca; Owal Alfredo Velásquez Viza; Pastor Contreras Wilber; Mishell Julisa Mamani Flores

 10.37885/230814157 64

Capítulo 05

CONDIÇÕES HIDROQUÍMICAS DO LAGO GUAÍBA E PROPOSIÇÃO DE MEDIDAS DE RECUPERAÇÃO AMBIENTAL

Laura Martins Bueno; Eduardo Luceiro Santana; Idel Cristiana Bigliardi Milani

 10.37885/230814165 79

Capítulo 06

QUALIDADE AMBIENTAL DO LAGO GUAÍBA - PORTO ALEGRE/RS

Laura Martins Bueno; Eduardo Luceiro Santana; Idel Cristiana Bigliardi Milani

 10.37885/230814164 101

Capítulo 07

QUALIDADE DE GÉRBERA PRODUZIDA EM SUBSTRATOS ORGÂNICOS E SOB MANEJO DE IRRIGAÇÃO

Jamerson da Silva e Silva; Pedro Henrique Máximo de Souza Carvalho; Sérgio Oliveira Pinto de Queiroz

 10.37885/230814054 122

Capítulo 08

REVISÃO SOBRE OS FATORES INTERFERENTES NOS PROCESSOS ADSORTIVOS APLICADOS À DESFLUORETAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Robson Alves de Oliveira; Roziane Sobreira dos Santos

 10.37885/230613440 135

SOBRE OS ORGANIZADORES 169

ÍNDICE REMISSIVO 170

ADSORCIÓN DE IONES DE PLOMO EN AGUAS RESIDUALES CON PIEDRA PUZOLANICA COMPARANDO MODELOS ISOTÉRMICOS

Madylin Mamani Llanos

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Américo Arizaca Avalos

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Emmanuel Hernán Tumy Gómez

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Fidel Huisa Mamani

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Jorge Gabriel Durant Broden

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Samuel Gallegos Copa

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Félix Abelardo Arizaca Torreblanca

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Owal Alfredo Velásquez Viza

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Wilber Pastor Contreras

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Mishell Julisa Mamani Flores

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

RESUMEN

Las ciudades que se encuentra en el entorno del Lago Titicaca se caracterizan por no tener sistemas apropiados de tratamiento de aguas residuales; al no ser tratadas adecuadamente se conducen al lago impactando a las fuentes de aguas que contienen materia orgánica y una alta composición de iones inorgánicos metálicos y no metálicos. **Objetivo:** Determinar la capacidad de adsorción de iones plomo y su isoterma de adsorción con piedra puzolánica de las aguas residuales de la ciudad de Puno. **Métodos:** Se recolectaron un total de 6 muestras con presencia de plomo ($Pb = 0,120 \text{ mg/L}$) que se sometió 500 rpm de agitación magnética, con pH de 7,19 a 10,26 con un tiempo que varía de 10 a 60 y una concentración de puzolana activada de 0.5277 mg/L . las muestras se trabajaron con un pH básico. **Resultados:** Las propiedades físicas y químicas de las aguas residuales fueron caracterizadas y superan los límites máximos permisibles de $0,0025 \text{ mg/L}$ (ECA), después del proceso de agitación magnética con puzolana activada, los resultados fueron que se recuperó $0,0128 \text{ mg/L}$ de plomo equivalente al 89,31% de recuperación. El modelo matemático definió el coeficiente de correlación de $R^2 = 88,51\%$. **Conclusión:** La adsorción con puzolana resulta ser efectivo aplicando la agitación magnética y los modelos de isotermas de Langmuir con un $R^2=0,9547$ y para la isoterma de Freundlich $R^2=0,9666$, siendo este último más eficiente.

Palabras-clave: Adsorción, Agitación Magnética, Isotermas, Plomo, Puzolana Activada.

INTRODUCCIÓN

La mala gestión de los recursos hídricos y los impactos negativos en cuerpos de agua, como el lago Titicaca, preocupan debido a sus efectos en las poblaciones cercanas. Puno, una ciudad con más de 130,000 habitantes, que se encuentra en las riberas, enfrenta desafíos en el tratamiento de aguas residuales, lo que afecta la salud y el medio ambiente.

Contaminación por aguas residuales en cuerpos de agua.

La gestión de aguas residuales ha sido un desafío constante desde tiempos antiguos; la investigación en este campo ha crecido exponencialmente en décadas recientes, abordando nuevos desafíos y técnicas (VILLARÍN; MEREL, 2020). En Etiopía, revelaron que las concentraciones de diversos parámetros fisicoquímicos en el agua del río LAR superan los estándares recomendados; se detectaron concentraciones elevadas de metales pesados como cromo (Cr), cadmio (Cd) y plomo (Pb) (MEKURIA; KASSENE; ASFAW, 2021). La presencia de nitrógeno inorgánico en las aguas superficiales puede tener consecuencias adversas tanto para la salud de las personas como para el entorno natural (FULAZZAKY; ABDULLAH; MOHD YUSOFF; PAUL, 2015).

En Estados Unidos, se ha identificado una vía de entrada de micro plásticos en cuerpos de agua a través de efluentes de aguas residuales municipales; se llevaron a cabo análisis en plantas de tratamiento; de un total de 90 muestras recopiladas de 17 instalaciones analizadas, se encontró una presencia promedio de aproximadamente $0,05 \pm 0,024$ micropartículas por litro de efluente (MASON; GARNEAU; SUTTON; CHU *et al.*, 2016). Por otro lado es muy común el uso de aguas residuales tratadas para el riego de cultivos; en un estudio de tres años se evaluó el impacto de tres tipos de aguas residuales municipales tratadas utilizadas en el riego por goteo en cultivos de hortalizas en Italia sin mayores consecuencias de contaminación (LONIGRO; RUBINO; LACASELLA; MONTEMURRO, 2016).

Diversas investigaciones sobre el tratamiento de agua en parques industriales de China, Taihu y Haihe; se encontró que las concentraciones de contaminantes en las plantas de tratamiento de aguas residuales son similares;

alcanzado solo a una reducción de contaminantes del 28% en aguas residuales (LONG; ZHAO; SHI; LI *et al.*, 2018). Esta situación en el saneamiento deficiente contribuye a la contaminación en países en desarrollo, ya que los sistemas de tratamiento de aguas residuales municipales no utilizan las mejores tecnologías disponibles, requiriendo evaluar plantas de referencia en términos de eliminación de contaminantes, costos y aceptabilidad social (STARKL; ANTHONY; AYMERICH; BRUNNER *et al.*, 2018).

Tratamiento de aguas residuales municipales.

Existen diferentes metodologías que se han implementado e investigado en el tratamiento de aguas residuales desde las más económicas hasta las más complejas y costosas HUAGUANG; WENYI; ZILONG; HONGJIE *et al.* (2023) nos plantea la oxidación anaeróbica de amoníaco (anammox) como opción prometedora para eliminar nitrógeno en aguas residuales municipales; considerando estrategias de regulación, modelos técnicos y un nuevo proceso para mejorar la eliminación de nitrógeno. existiendo opciones como la fabricación de ladrillos livianos de alta resistencia utilizando caolín y desechos de lodos depurados reciclados considerando ciertas propiedades como la temperatura de sinterización, porosidad y resistencia (YU; ZHANG; ZHANG; MAO *et al.*, 2023).

Otras opciones en el tratamiento de aguas residuales es considerar mecanismos de modelamiento con la finalidad de optimizar procesos de lodos activados en una planta de tratamiento de aguas residuales municipales; se utilizaron métodos de optimización comparando tres algoritmos que ayudaron a mejorar la calidad del efluente en varios parámetros (DAI; WANG; ZHAO; JIA *et al.*, 2023). En otras investigaciones se analizó la oxidación de lodos de depuradoras municipales (MSS), pollo (CM) y cerdo (SM); la eliminación de carbono orgánico aumentó en el orden CM < MSS < SM, relacionado con el suministro de oxígeno; el aumento en la temperatura y duración de la oxidación afectó la composición de los productos líquidos (FEDYAEVA; ARTAMONOV; VOSTRIKOV, 2022).

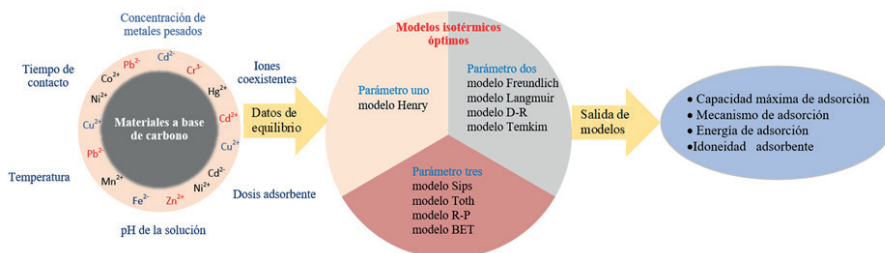
Piedra puzolánica en la remediación ambiental.

De manera experimental se utilizó puzolana natural y microesferas de vidrio (MP) para crear membranas cerámicas de microfiltración (MF) económicas, la adición de MP redujo el tamaño de poro sin afectar la porosidad, mejorando así la selectividad y permeabilidad de la membrana óptima (BEQQOUR; ACHIOU; BOUAZIZI; OUADDARI *et al.*, 2019)2019. En otra investigación, se logró sintetizar una membrana compuesta con polipirrol sobre un soporte de geomaterial natural; la resultante demostró ser efectiva en la eliminación de tintes textiles en efluentes (DEROUICH; ALAMI YOUNSSI; BENNAZHA; CODY *et al.*, 2020). Así mismo la inmovilización de metales pesados en relaves de plomo y zinc utilizando residuos sólidos como escoria de horno y ceniza de cáscara de arroz, demostraron ser efectivas en Pb, Cr y Cd (WANG; JU; ZHOU; CHEN *et al.*, 2022).

Isotermas de adsorción de metales pesados y modelo.

La adsorción es un proceso superficial en el que las sustancias se desplazan desde la fase líquida hacia una superficie sólida, alcanzando la separación de componentes de medios acuosos; elementos que se adhieren se conocen como adsorbatos, y la fase donde ocurre se llama adsorbente; dividiéndose en física (fisisorción) y química (quimisorción) (SIMS; HARMER; QUINTON, 2019). La adsorción es clave en la remoción de metales pesados del agua por su eficacia y bajo impacto ambiental; por su parte las isotermas de adsorción modelan su comportamiento y desempeño en la tecnología (CHEN; HOS-SAIN; DUAN; LU *et al.*, 2022). La Figura 1 nos muestra estos modelos que se están estudiando.

Figura 1. Modelos isotérmicos que se están estudiando para el tratamiento de aguas.



Fuente: CHEN; HOSSAIN; DUAN; LU *et al.* (2022).

LOHRENTZ; BHAUMIK e BRINK (2023); muestra que PANI-NSA@NiO (nanocompuesto de polianilina dopada con ácido 2-naftalenosulfónico) es un adsorbente altamente eficiente, elimina cromo hexavalente en efluentes sintéticos con 100% de eficacia a pH 3 y 0,6 g/; el modelo predice una capacidad de adsorción de 820,5 mg/g. Además, se adapta un modelo Langmuir a datos de adsorción de metano en esquisto, destacando la influencia de la temperatura en esquistos con bajo contenido de carbono orgánico. (TOC) (YE; CHEN; PAN; ZHANG *et al.*, 2016).

Utilizando un nanocompuesto de bentonita con papel reciclado (NCC) se evaluó su capacidad de adsorción para eliminar Pb (II) y Hg (II) en soluciones simples y binarias; aplicando modelos de Langmuir y Freundlich para describir las isotermas de adsorción; el modelo de Langmuir fue más adecuado, y la capacidad de adsorción para el plomo fue mayor que para el mercurio (PUTRO; SANTOSO; ISMADJI; JU, 2017). Por su parte WIBOWO; SAFITRI; RAMADAN e SUDIBYO (2022), alcanzo la eliminación de hierro (Fe) y manganeso (Mn) en el drenaje ácido de mina (AMD) mediante adsorción utilizando biocarbón ultrafino derivado de carbón, turba y cáscara de coco; el biocarbón logró eliminar eficazmente >90% de Fe y 80% de Mn, similar al CaO puro, estos materiales son prometedores para abordar la contaminación por metales pesados.

FARRO; REYES; DÍAZ; MENDOZA *et al.* (2015), sintetizó la zeolita a partir de ceniza de palma pretratada, utilizando fusión alcalina a diferentes proporciones NaOH/CVP; la zeolita se regeneró con NaCl al 5% y se usó para eliminar eficazmente Cu²⁺ y Pb²⁺ de soluciones, alcanzando altas tasas de remoción, logrando con 2,0 g, remover el 99,9% del Pb²⁺ contenido en 100 mL

de su solución. Por su parte RODRÍGUEZ (2017) en pruebas con cationes (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) mostraron que la zeolita natural tenía una mayor afinidad por el Pb^{2+} . Después de una transformación hidrotermal, la zeolita sintética NaP1 resultante tenía alta capacidad de intercambio catiónico (400meq/100g) y era eficiente para Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y NH_4^+ .

MÉTODOS

Características del área de estudio.

El estudio se realizó en la bahía interior de Lago Titicaca que se encuentra a 3810 msnm ubicado en el distrito y provincia de Puno; la bahía interior del lago tiene una superficie de 564 km² y una profundidad máxima de 30 m; las características físico químicas varían con las estaciones del año, mientras que sus aguas se consideran como salobres, con una salinidad de 1 000 mg/L, pH de 8,6; cloro 260 mg/L; sulfato 284 mg/L, calcio 66 mg/L, magnesio 34 mg/L, oxígeno disuelto de 6,02 mg/L. las temperaturas varían 11,25 y 14,35°C siendo las más bajas en agosto y las más elevadas en marzo. Los niveles de contaminación en la bahía de Puno son altas debido a que no tiene un tratamiento eficaz de las aguas servidas que ingresan al interior del lago (RNT, 2002).

Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Control de Calidad de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano de Puno. Los equipos que se utilizaron son: balanza analítica, mufla eléctrica, agitador magnético, cronómetro y pH metro Hanna HI 931 con sensibilidad de 0,1, mientras que los materiales están compuestos de muestra de aguas residuales y piedra puzolana molida.

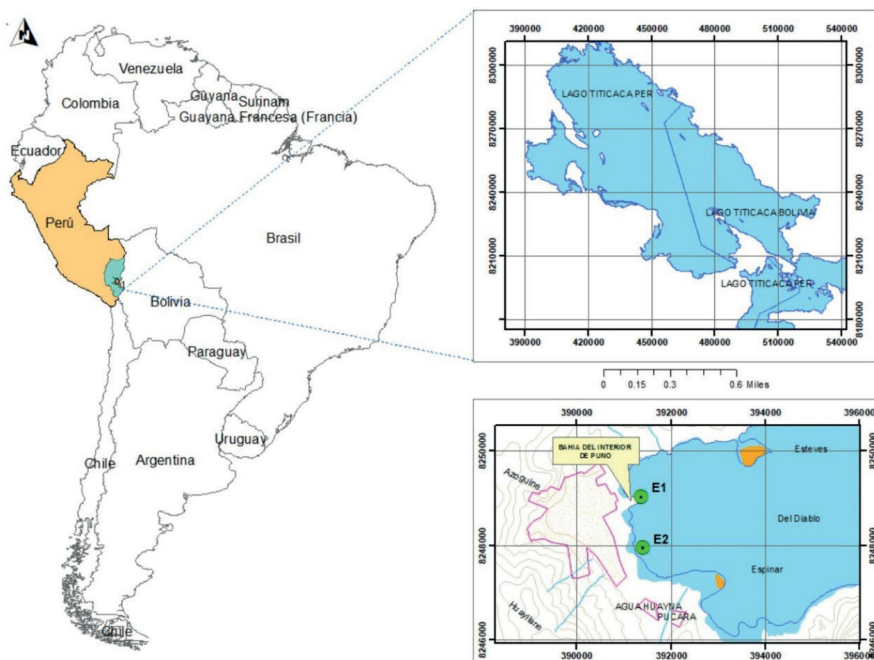
Muestreo de aguas residuales

Se recolectaron seis muestras de aguas residuales de dos lugares diferentes en recipientes de polietileno, cada una con 200 cm³ de agua; las muestras se mantuvieron refrigeradas para su análisis químico en el laboratorio, la Tabla 1 y la Figura 2 muestra la ubicación del área de estudio.

Tabla 1. Ubicación geográfica de las estaciones de muestreo.

Estación	Descripción
E-1	Bahía Interior de Puno en el Lago Titicaca, a en dirección salida de lanchas a las islas (puerto muelle). Con coordenadas 15°50'06''S 70°00'52''O/-15.835079,-70.014443.
E-2	Bahía Interior de Puno en el Lago Titicaca, (Puerto Luis Banchero Rosi). Con coordenadas -15.845174892740143, -70.01518886547493

Figura 2. Ubicación del área de estudio en la bahía interior del lago Titicaca.



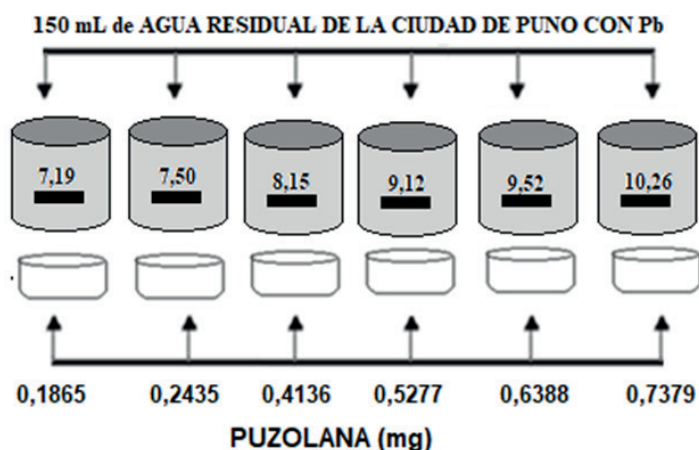
De acuerdo al D.S. 004-2017-MINAM los límites máximos permisibles (LMP) para descarga en ríos y lagos es de 0,0025 mg/L comparando con el análisis previo de las aguas residuales se tiene una concentración de 0,120 mg/L de Pb que representa de alto riesgo para la salud y el medio ambiente.

Parámetros óptimos del pH y concentración de puzolana para la adsorción de plomo de las aguas residuales de la ciudad de Puno, por el método de agitación magnética

El proceso experimental se dividió en dos etapas clave: activación de la puzolana y agitación magnética. La activación implicó calentar la puzolana a 800 °C, lavarla con HCl y enjuagarla con agua destilada para aumentar su porosidad y superficie de adsorción. Luego, se prepararon 6 muestras de agua residual de la bahía de Puno con plomo y se les añadió puzolana activada para ajustar el pH con NaOH y favorecer la solubilidad del plomo.

Se evaluó la concentración de plomo en muestras de agua de 150 ml mezclándose con puzolana activada en frascos de Erlenmeyer con agitación constante a pH variable (7.19 a 10.26) durante 10 a 60 minutos con agitación magnética. Luego, las muestras se filtraron con papel filtro Whatman N°40 y se determinaron las concentraciones de plomo mediante absorción atómica en un laboratorio certificado RH LAB S.A.C. como se muestra en la Figura 3.

Figura 3. Concentraciones de plomo mediante el proceso de adsorción.



Modelo matemático para el proceso de adsorción de plomo con puzolana activada por el proceso de agitación magnética y sus isothermas de adsorción.

Para el desarrollo del modelo matemático y su proceso de adsorción se ha utilizado el programa estadístico Statgraphics Centurión XVI, y el método estadístico (ANOVA). Para determinar la significancia de cada una de las variables, siendo tres factores que condicionan el experimento requerimos un numero de $N = 2k = 2 \times 2 = 4$ experimentos cuya ecuación será:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_1X_2$$

Y = Variable de respuesta rendimiento

X_1, X_2 = Variables codificadas de entrada; pH y tiempo de adsorción

X_1X_2 = Interacciones entre las dos variables principales

Primero se hallan los valores de X_1 y X_2 en función a las variables de entrada del proceso y luego los valores de B_0, B_1, B_2, B_3 (estimadores de los coeficientes de regresión) en función a la variable respuesta (Y). Así mismo se identificó los rangos de trabajo más adecuados; enfocándose en la cantidad de puzolana como coagulante y el pH, para determinar la adsorción de zinc utilizando carbón activado. Estos factores se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2. Identificación de variables y niveles de operación.

FACTOR	VARIABLES	UNIDAD	NIVEL INFERIOR (-)	NIVEL SUPERIOR (+)
pH	X_1	Escalar	7,19	10,26
Cantidad de puzolana	X_2	mg	0,1865	0,7379

Rendimiento de recuperación de plomo (Pb)

Para determinar la variable respuesta del diseño factorial se procede a cuantificar el porcentaje de rendimiento de plomo recuperado de la siguiente manera:

$$\% \text{ RENDIMIENTO} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \%$$

Dónde:

%R = Rendimiento de Pb

W1 = Peso inicial de Pb

W2 = Peso final de Pb

Determinación de la isoterma de adsorción de los iones según la isoterma de Langmuir

$$\text{Ecuación de Langmuir} \quad \frac{C_e}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{KV_m} + \frac{C_e}{V_m}$$

$$\text{Forma lineal} \quad \frac{C_e}{q} = \frac{1}{b} C_e + \frac{1}{kb}$$

$$q = \frac{x}{m}$$

$$X = Co - Ce$$

Donde:

Co=Concentración de referencia

Ce= Concentración en el fluido

x/m= Carga

m= Masa del adsorbente

x=Masa del adsorbato

q= Cantidad adsorbida

Con el objetivo de determinar la isoterma según Langmuir, se utilizaron los datos que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Cantidad de puzolana y adsorción de Pb de las aguas residuales Isotherma de Langmuir.

Masa puzolana activada (mg/L) Co	Concentración en el equilibrio (mg/L) Ce	X=Co-Ce	q=X/m	Eje X Ce	Eje Y Ce/q	1/Ce	1/q
0,1865	0,0145	0,172	0,1147	0,0145	0,1270	68,63	8,72
0,2435	0,0145	0,229	0,1144	0,0145	0,1275	68,59	8,74
0,4136	0,0146	0,399	0,1140	0,0146	0,1285	68,26	8,77
0,5277	0,0147	0,513	0,1140	0,0147	0,1290	68,03	8,78
0,6388	0,0148	0,624	0,1134	0,0148	0,1305	67,57	8,82
0,7379	0,0149	0,723	0,1113	0,0149	0,1339	67,11	8,99

q = Concentración del adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

Ce = Concentración de iones plomo en el equilibrio presentes en la solución.

Determinación de la isoterma de adsorción de los iones Pb^{2+} según Freundlich

Ecuación lineal de Freundlich: $\text{Log } q = \frac{1}{n} \text{Log } C + \text{Log } K_d$ Tabla 4.

Tabla 4. Valores para la Isotherma de Freundlich.

q=x/m	C	Eje X Log C	Eje Y Log q
0,1147	0,1865	0,1760	-0,7542
0,1144	0,2435	0,3010	-0,5213
0,1140	0,4136	0,5440	-0,2643
0,1140	0,5277	0,6532	-0,1849
0,1134	0,6388	0,7403	-0,1305
0,1113	0,7379	0,8129	-0,0899

RESULTADOS

Parámetros óptimos de pH y concentración de puzolana para la adsorción de plomo por agitación magnética.

La adsorción depende del pH y la concentración de puzolana activada. Estos factores son cruciales, ya que influyen en los equilibrios de hidrólisis tras la adición de un catión metálico. Además, el pH aumenta con la dosis de puzolana, lo que afecta a la alcalinidad del agua.

La cantidad inicial de plomo existente en las aguas residuales de la Bahía interior de la ciudad de Puno (W1), de igual manera se observa las diferentes cantidades del rendimiento del proceso (%) y el cual queda reflejada en la cantidad resultante de plomo luego del proceso (W2). Del mismo modelo se determinó el número de pruebas experimentales a realizar combinando los valores máximo y mínimo.

Para analizar la influencia del pH en la adsorción de plomo en aguas residuales de Puno, se realizó un modelo matemático en un experimento con un pH de 10,26, agitación a 500 rpm durante 40 minutos, con un R² de 88,51%. Los resultados se indican en la Tabla 5, utilizando 0,5277 mg de puzolana, se logró una recuperación de plomo del 89,3163% con un pH de 10,26. Esto equivale a una recuperación de 0,0128 mg de plomo.

Tabla 5. Concentración de Pb recuperado con puzolana activada.

N° de Pruebas	pH	Puzolana Activada (mg/L)	Concentración de Pb inicial (mg/L)	Concentración de Pb recuperado (mg/L)	% RENDIMIENTO
1	7,19	0,1865	0,12	0,0130	89,107
2	10,26	0,2435	0,12	0,0137	88,581
3	7,19	0,4136	0,12	0,0126	89,452
4	10,26	0,5277	0,12	0,0128	89,316
5	8,72	0,6388	0,12	0,0012	89,212
6	8,72	0,7379	0,12	0,0012	89,212

Modelo matemático para el proceso de adsorción de plomo con puzolana activada por agitación magnética y sus isotermas de adsorción.

El modelo matemático se ha demostrado a través de los resultados experimentales y de acuerdo al modelo estadístico Statgraphics Centurión XVI, se ha demostrado que la variable más importante es la concentración de puzolana activada, seguida del pH. El valor de la concentración de puzolana activada es de 0,5277 mg/L. El coeficiente de correlación obtenido ha sido $R^2 = 88,51\%$ y el modelo matemático hallado es:

$$Y = 89,6007 - 0,1077 \cdot \text{pH} + 0,108 \cdot \text{Concentración puzolana}$$

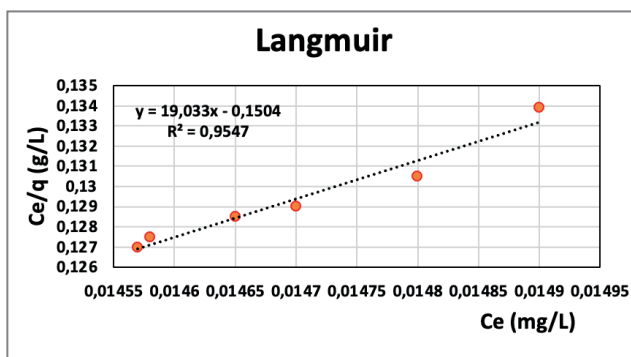
Se determinaron las isotermas de adsorción de los iones plomo siguiendo el modelo de Langmuir, y se obtuvieron valores para el metal plomo. A continuación, se presentan las curvas experimentales obtenidas tanto para la isoterma de Langmuir como para la de Freundlich en la Tabla 6, donde se destacan los resultados de la isoterma de Langmuir.

Tabla 6. Análisis estadístico de la isoterma de Langmuir C_e/q vs C_e .

Metal	q (promedio) (g)	b (L/mg)	R2	K
Plomo	0,1136	$5,25 \times 10^{-2,2}$	0,9547	-78,96

La Figura 4 nos muestra la ecuación de la recta para la isoterma de Langmuir.

Figura 4. Isoterma con puzolana según Langmuir Ce/q vs Ce.



$$Y = 19,033X - 0,1504$$

$$R^2 = 0,954$$

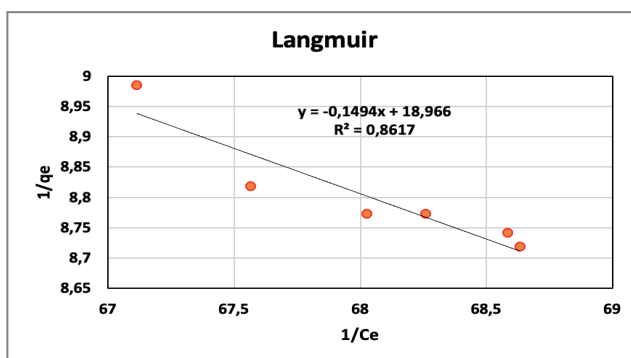
$$Y = mX + b$$

Donde: la pendiente es = 19,033; la ordenada = 0,1504 encontrándose el valor de $b = 5,25 \times 10^{-2}$; mientras que el valor de $k = -78,96$.

Tabla 7. Resultados del análisis estadístico de la isoterma de Langmuir $1/q_e$ Vs $1/C_e$

Metal	q (promedio) (g)	1/n (b) (L/mg)	R2	Kd
Plomo	0,1136	-0,6693	0,8617	$7,877 \times 10^{-3}$

Figura 5. Isoterma de Langmuir con la inversa de $1/q_e$ vs $1/C_e$.



La Figura 5 y la Tabla 7 corresponde al modelo de Langmuir, para lo cual se utilizó la ecuación siguiente:

Forma lineal de Langmuir $C/q = 1/b C + 1/kb$

$$q = X/m$$

$$X = C_0 - C_e$$

Donde: C_0 es la concentración de referencia y C_e es la concentración en el fluido, mientras que x/m = Carga y m = Masa del adsorbente; x = Masa del adsorbato y q = Cantidad adsorbida. Con el objetivo de determinar la isoterma según Langmuir, se utilizaron los siguientes datos:

Ecuación de la recta de acuerdo a la figura 6, isoterma de Langmuir

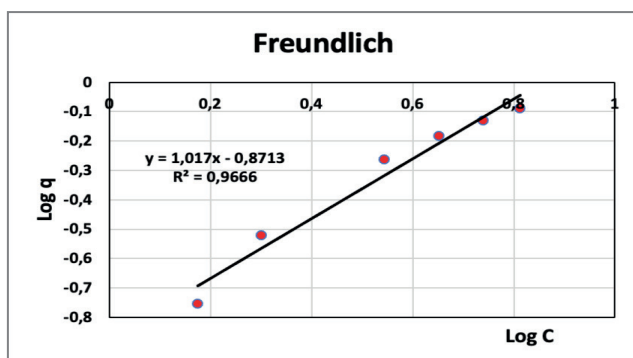
$$Y = -0,1494X + 18,966$$

Donde la pendiente es de 0,1494; la ordenada es de 18,966 y el valor de $b = -6,693$. Calculando el valor de k se tiene que $1/kb = 18,966$ de donde $k = 7,877 \times 10^{-3}$.

Determinación de la isoterma de adsorción de los iones según la isoterma de Freundlich

Ecuación lineal de Freundlich: $\text{Log } q = 1/n \text{ Log } C + \text{Log } K_d$

Figura 6. Isotherma según Freundlich.



Ecuación de la recta

$$\text{Log } q = 1/n \text{ Log } C + \text{Log } K_d$$

$$y = 1,017 X - 0,8713$$

Donde: q = Cantidad adsorbida; C=Ce=Cantidad de líquido, mientras que K_d = Fuerza de unión (Figura 6).

De acuerdo con la ecuación de la recta, la Pendiente es = 1,017; la Ordenada=-0,8713; para calcular el valor de n se tiene que $1/n = m$ de donde $n = 1/1,017$ siendo $n = 0,9832$. El valor de $K_d = -0,8713$ y $K_d = 0,1345$.

Tabla 8. Resultado del análisis estadístico de la isoterma de Freundlich Log q vs Log C.

Metal	q (promedio) (g)	1/n (b) (L/mg)	R ²	Kd
Plomo	0,1136	0,9832	0,9666	0,1345

Generalmente, la adsorción y movilidad de los metales pesados en sedimento se relaciona a través de un coeficiente de distribución (K_d) que se define por la distribución de las concentraciones del adsorbato Tabla 8.

$$K_d = C_s/C_e$$

K_d , es igual al inverso del intercepto de la ecuación de la isoterma de Langmuir, como un indicador de la extensión de la adsorción, o como una medida relativa de la afinidad del adsorbente por el adsorbato.

La isoterma de Freundlich, modelo empírico diseñado para ajustar los datos de adsorción que no se ajustan a los modelos teóricos de Langmuir, considera una relación exponencial entre la cantidad de adsorbato adsorbida (X) y la concentración en el equilibrio (C_e). La ecuación, en su forma linealizada es:

$$\log X = \log k + n \log C_e$$

Donde K_d y n son constantes empíricas. Una gráfica de log X vs log C_e da una línea recta.

Tabla 9. Resultados de los análisis estadísticos de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Modelo Isotérmico	q (promedio) (g)	1/n (b) (L/mg)	R ²	Kd
Langmuir	0,1136	$5,25 \times 10^{-2}$	0,9547	20,05
Freundlich	0,1136	0,9832	0,9666	0,1345

En el estudio, se compararon dos modelos de isothermas de adsorción (Tabla 9), para entender mejor la captación de iones de plomo por puzolana activada. El modelo de pseudo-segundo orden demostró ser el más adecuado, respaldado por altos valores de correlación. La Isotherma de Freundlich se ajustó mejor a los datos, indicando un comportamiento de pseudo-segundo orden. Estos resultados sugieren múltiples sitios activos en la puzolana y si comparamos ambos modelos para captar iones de plomo con puzolana activada; el modelo más adecuado, corresponde a la Isotherma de Freundlich se ajustó mejor, sugiriendo múltiples sitios activos en la puzolana.

DISCUSION

La contaminación y la presencia de metales pesados en cuerpos de agua, esta afectando seriamente los ecosistemas en todas partes, la bahía interior del lago Titicaca no ha escapado a esta realidad y muestra los efectos de una mala gestión de las aguas residuales que no son tratadas adecuadamente y que se esta multiplicando de manera exponencial en el tiempo (VILLARÍN; MEREL, 2020). Usar aguas residuales tratadas para la agricultura y otras actividades es muy común ya que no generan mayor riesgo cuando se modelan y aplican algoritmos en sus procesos (DAI; WANG; ZHAO; JIA *et al.*, 2023; LONIGRO; RUBINO; LACASELLA; MONTEMURRO, 2016). Sin embargo, su uso en las riberas del lago para riego en cultivos, alimento de animales e incluso para consumo humano ya es un riesgo alto; por tanto, eliminar o inmovilizar metales pesados como el plomo son tecnologías disponibles conjuntamente procesos de adsorción con modelos como Langmuir y Freundlich y otros que se ajustan a determinadas condiciones (CHEN; HOSSAIN; DUAN; LU *et al.*, 2022; PUTRO; SANTOSO; ISMADJI; JU, 2017).

CONCLUSIONES

Las pruebas de recuperación de plomo en aguas residuales de Puno utilizando puzolana activada lograron ser efectivas. Las seis muestras de agua tomadas en dos puntos de la bahía interior del lago Titicaca en la proximidad de la ciudad de Puno; tras ser sometidas a un proceso de adsorción, se alcanzó una

concentración máxima de 0,0128 mg/L de Pb recuperado con un rendimiento del 89,31%. El coeficiente de correlación fue del 88,51%, indicando la idoneidad de la adsorción de plomo con puzolana activada lográndose desarrollar un modelo matemático: $Y = 89,6007 - 0,1077pH + 0,108$ para la concentración de puzolana; comparando los dos modelos de isotermas de adsorción para captar iones de plomo con puzolana activada, el modelo pseudo-segundo orden fue más adecuado, es decir la Isoterma de Freundlich se ajustó mejor a los datos.

REFERENCIAS

BEQQOUR, D.; ACHIOU, B.; BOUAZIZI, A.; OUADDARI, H. *et al.* Enhancement of microfiltration performances of pozzolan membrane by incorporation of micronized phosphate and its application for industrial wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, n. 2, p. 102981, 2019/04/01/ 2019.

CHEN, X.; HOSSAIN, M. F.; DUAN, C.; LU, J. *et al.* Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. *Chemosphere*, 307, p. 135545, 2022/11/01/ 2022.

DAI, H.; WANG, Z.; ZHAO, J.; JIA, X. *et al.* Modeling and optimizing of an actual municipal sewage plant: A comparison of diverse multi-objective optimization methods. *Journal of Environmental Management*, 328, p. 116924, 2023/02/15/ 2023.

DEROUICH, G.; ALAMI YOUNSSI, S.; BENNAZHA, J.; CODY, J. A. *et al.* Development of low-cost polypyrrole/sintered pozzolan ultrafiltration membrane and its highly efficient performance for congo red dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, n. 3, p. 103809, 2020/06/01/ 2020.

FARRO, N.; REYES, W.; DÍAZ, J.; MENDOZA, J. *et al.* Influencia de la proporción de hidróxido de sodio a cenizas volantes en la obtención de zeolitas para purificar efluentes acuosos contaminados con metales pesados. *Revista Ciencia y Tecnología*, 11, n. 3, p. 127-140, 2015.

FEDYAEVA, O. N.; ARTAMONOV, D. O.; VOSTRIKOV, A. A. Oxidation of municipal sewage sludge, chicken and swine manure in the water-oxygen fluid flow under uniform heating. *The Journal of Supercritical Fluids*, 191, p. 105767, 2022/12/01/ 2022.

FULAZZAKY, M. A.; ABDULLAH, N. H.; MOHD YUSOFF, A. R.; PAUL, E. Conditioning the alternating aerobic-anoxic process to enhance the removal of inorganic nitrogen pollution from a municipal wastewater in France. *Journal of Cleaner Production*, 100, p. 195-201, 2015/08/01/ 2015.

HUAGUANG, L.; WENYI, D.; ZILONG, Z.; HONGJIE, W. *et al.* Anammox-based technologies for municipal sewage nitrogen removal: Advances in implementation strategies and existing obstacles. *Journal of Water Process Engineering*, 55, p. 104090, 2023/10/01/ 2023.

LOHRENTZ, L.; BHAUMIK, M.; BRINK, H. G. High-capacity adsorption of hexavalent chromium by a polyaniline-Ni(0) nanocomposite adsorbent: Expanding the Langmuir-Hinshelwood kinetic model. *Journal of Molecular Liquids*, 389, p. 122931, 2023/11/01/ 2023.

LONG, S.; ZHAO, L.; SHI, T.; LI, J. *et al.* Pollution control and cost analysis of wastewater treatment at industrial parks in Taihu and Haihe water basins, China. *Journal of Cleaner Production*, 172, p. 2435-2442, 2018/01/20/ 2018.

LONIGRO, A.; RUBINO, P.; LACASELLA, V.; MONTEMURRO, N. Faecal pollution on vegetables and soil drip irrigated with treated municipal wastewaters. *Agricultural Water Management*, 174, p. 66-73, 2016/08/01/ 2016.

MASON, S. A.; GARNEAU, D.; SUTTON, R.; CHU, Y. *et al.* Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environmental Pollution*, 218, p. 1045-1054, 2016/11/01/ 2016.

MEKURIA, D. M.; KASSEGNE, A. B.; ASFAW, S. L. Assessing pollution profiles along Little Akaki River receiving municipal and industrial wastewaters, Central Ethiopia: implications for environmental and public health safety. *Heliyon*, 7, n. 7, p. e07526, 2021/07/01/ 2021.

PUTRO, J. N.; SANTOSO, S. P.; ISMADJI, S.; JU, Y.-H. Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose – Bentonite nanocomposite: Improvement on extended Langmuir isotherm model. *Microporous and Mesoporous Materials*, 246, p. 166-177, 2017/07/01/ 2017.

RNT, R. N. d. T. Plan Maestro de la Reserva Nacional del Titicaca 2003-2007. 2002.

RODRÍGUEZ, V. M. Evaluacion de la capacidad de adsorción de NH_4^+ y metales pesados Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} empleando zeolitas naturales y sinteticas. 2017.

SIMS, R. A.; HARMER, S. L.; QUINTON, J. S. The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. *Polymers*, 11, n. 3, p. 410, 2019.

STARKL, M.; ANTHONY, J.; AYMERICH, E.; BRUNNER, N. *et al.* Interpreting best available technologies more flexibly: A policy perspective for municipal wastewater management in India and other developing countries. *Environmental Impact Assessment Review*, 71, p. 132-141, 2018/07/01/ 2018.

VILLARÍN, M. C.; MEREL, S. Paradigm shifts and current challenges in wastewater management. *Journal of Hazardous Materials*, 390, p. 122139, 2020/05/15/ 2020.

WANG, H.; JU, C.; ZHOU, M.; CHEN, J. *et al.* Sustainable and efficient stabilization/solidification of Pb, Cr, and Cd in lead-zinc tailings by using highly reactive pozzolanic solid waste. *Journal of Environmental Management*, 306, p. 114473, 2022/03/15/ 2022.

WIBOWO, Y. G.; SAFITRI, H.; RAMADAN, B. S.; SUDIBYO. Adsorption test using ultra-fine materials on heavy metals removal. *Bioresource Technology Reports*, 19, p. 101149, 2022/09/01/ 2022.

YE, Z.; CHEN, D.; PAN, Z.; ZHANG, G. *et al.* An improved Langmuir model for evaluating methane adsorption capacity in shale under various pressures and temperatures. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31, p. 658-680, 2016/04/01/ 2016.

YU, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; MAO, H. *et al.* Recycling reuse of municipal sewage sludge in sustainable structural materials: Preparation, properties, crystallization and microstructure analyses. *Construction and Building Materials*, 398, p. 132507, 2023/09/22/ 2023.

APLICAÇÃO DE TiO_2 :CE EM MÉTODOS DE DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS POR MEIO DE PROCESSOS CONJUGADOS

Cláudio Roberto de Souza

Universidade Federal de Catalão (UFCAT)

Yagly Grasielle dos Santos Gomes

Universidade Federal de Catalão (UFCAT)

Rívia Aparecida Reinalda Arruda

Universidade Federal de Catalão (UFCAT)

Kamila Pereira de Amorim

Universidade Federal de Catalão (UFCAT)

Mario Godinho Júnior

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Leonardo Santos Andrade

Universidade Federal de Catalão (UFCAT)

Rosana de Fátima Gonçalves

Universidade Federal de Catalão (UFCAT)

Maria Rita de Cássia Santos

Universidade Federal de Catalão (UFCAT)

Maria Fernanda do Carmo Gurgel

Universidade Federal de Catalão (UFCAT)

RESUMO

Realizar a síntese do óxido de titânio puro e dopado com dez por cento de cério ($\text{TiO}_2\text{:Ce-10\%}$) pelo método dos precursores poliméricos, com calcinação em diferentes temperaturas e avaliar a atividade catalítica desses materiais em reações de degradação do corante orgânico tartrazina (TTZ) por meio dos processos eletroquímico e fotocatalítico, separados e conjugados. A estrutura do $\text{TiO}_2\text{:Ce-10\%}$ sintetizado foi caracterizada por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O potencial fotocatalítico do $\text{TiO}_2\text{:Ce-10\%}$ foi avaliado e comparado ao TiO_2 não dopado e ao P25 (fotocatalisador comercial) por meio das técnicas separadas e também conjugadas, em que para o acoplamento das técnicas foram realizadas eletrólises em três densidades de corrente: 10, 30 e 50 mA/cm^2 . Nas reações de fotocatalise foi observado um melhor desempenho na atividade fotocatalítica do P25, seguido pelo $\text{TiO}_2\text{:Ce-10\%}$ e, por fim, pelo TiO_2 não dopado, obtendo, respectivamente, uma descoloração de 100%, 45,92% e 33,9% em 60 min, chegando a 71,2% e 57,0% em 120 min, para o $\text{TiO}_2\text{:Ce-10\%}$ e o TiO_2 não dopado, em reator de fluxo. Esses resultados indicam que a dopagem do TiO_2 melhorou o seu desempenho fotocatalítico em relação ao TiO_2 não dopado. Nas reações de degradação do corante via processos eletroquímicos, a eliminação da cor foi de 26,2%, 37,9 % e 40,7% para as densidades de corrente 10, 30 e 50 mA/cm^2 , respectivamente. Neste caso, a eficiência do processo não está apenas relacionada com a remoção da cor, depende também do consumo energético, que foi de 0,26 KWh/g (10 mA/cm^2), 0,88 KWh/g (30 mA/cm^2) e 1,85 KWh/g (50 mA/cm^2), sendo que a densidade de corrente de 30 mA/cm^2 foi a que apresentou melhor custobenefício. Para os três catalisadores em estudo, os processos conjugados (fotoeletroquímico) resultaram em melhor desempenho frente aos processos separados, sendo obtidas taxas de descoloração de 100 % (P25), 48,8% ($\text{TiO}_2\text{:Ce-10\%}$) e 39,0% (TiO_2) em 60 min, chegando a 73,3% ($\text{TiO}_2\text{:Ce-10\%}$) e 65,5% (TiO_2) em 120 min de reação.

Palavras-chave: Dióxido de Titânio, Dopagem, Fotocatálise Heterogênea, Eletroquímica, Fotoeletroquímica, Degradação de Corante.

INTRODUÇÃO

A nanociência é um campo interdisciplinar que busca estudar, compreender e manipular materiais e estruturas em escala nanométrica, ou seja, em níveis extremamente pequenos, da ordem $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ (DA SILVA JÚNIOR 2020), com aplicação em diversos setores da ciência, tecnologia e indústria (THAIR *et al.*, 2020; BAYDA *et al.*, 2020). Nas últimas décadas, a nanotecnologia tem sido amplamente aplicada no tratamento de resíduos de efluentes. Considerando-se que apenas 0,5% da água de todo planeta terra encontra-se disponível imediatamente para o consumo, esforços para preservar, economizar e tratar esse bem tão valioso para suprir as necessidades básicas do ser humano têm sido cada vez mais necessários (WU, ENGLEHARDT, 2015).

De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA), a cada dia os corpos d'água do mundo são contaminados por efluentes industriais e agrícolas, esgotos tratado inadequadamente (que resultam em contaminações por organismos patogênicos), metais e produtos químicos tóxicos, os quais colocam em risco a saúde humana e diminuem a produtividade econômica (TOMAZ, 2022).

A remoção de poluentes orgânicos presentes na água tais como corantes, herbicidas, pesticidas, resíduos de antibióticos, hormônios, dentre outros, representa hoje um grande desafio, já que o tratamento convencional, na maioria das vezes, não remove de forma eficiente esses compostos além do fato que apenas 10-20 mg/L de corante é capaz de afetar a transparência da água (CAMASELLE *et al.*, 2005).

Efluentes contendo corantes orgânicos representam uma ameaça ao equilíbrio dos ambientes aquáticos, uma vez que essas substâncias químicas solúveis altamente coloridas, usadas para tingir uma variedade de substratos, apresentam resistência aos tratamentos químico e biológico, podendo gerar substâncias mais tóxicas a partir de sua decomposição química. O volume gerado de efluentes contendo corantes é alto, já que esses compostos são usados em uma variedade de setores, incluindo a indústria de cosméticos, tintas, coloração de couro e, principalmente, a têxtil que é a mais contaminadora (TOMAZ, 2022).

Técnicas avançadas baseadas na geração dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) são capazes de mineralizar compostos orgânicos contaminantes, convertendo-os em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (ASGHAR, 2015; BOKARE, 2014;). Dentre essas técnicas, os processos oxidativos avançados (POA) para a degradação de corantes compreendem uma série de métodos bem sucedidos, descritos na literatura tais como ozonização (GAO *et al.*, 2012), fotocatalise solar (GUO *et al.*, 2011), fotocatalise, (OLIVEIRA *et al.*, 2020; GONÇALVES *et al.*, 2019), oxidação eletroquímica (TAVARES *et al.*, 2012), fotoeletroquímico com catalisador suportado (KUSMIEREK; CHRZESCIJANSKA, 2015) e eletrofenton (RUIZ *et al.*, 2011).

Degradação Eletroquímica

Nesse processo, os radicais hidroxila são produzidos eletroquimicamente a partir da oxidação eletroquímica da água que está sendo tratada. Os processos de oxidação eletroquímica podem ser classificados em dois tipos: (i) que ocorrem na superfície do eletrodo, conhecido como oxidação direta; (ii) que ocorrem devido à ação espécies oxidantes formadas no anodo, conhecido como oxidação indireta (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009).

Segundo a abordagem descrita por COMNINELLIS (1994), há dois modelos de mecanismo de oxidação eletroquímica, os quais diferem-se segundo a classificação do anodo envolvido no processo (anodos ativos e não-ativos".

Diversos trabalhos relatam a degradação eletroquímica como processo eficiente para a descoloração de efluentes, sendo usado como anodo o DSA® (CATANHO *et al.*, 2006; TAVARES *et al.*, 2012).

Degradação por Fotocatalise Heterogênea

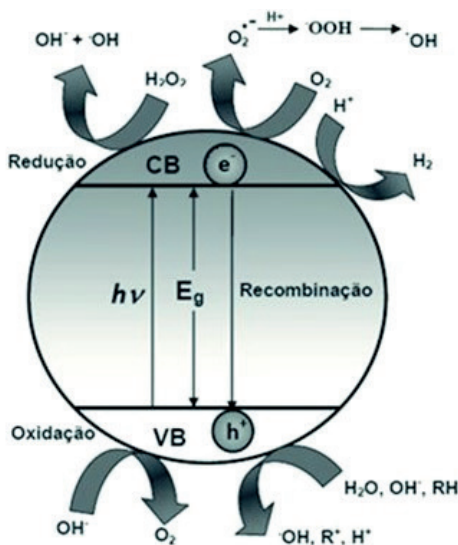
Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea é uma técnica poderosa para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos e efluentes industriais, sendo relatada pela primeira vez no início dos anos 70 em um trabalho de FUJISHIMA & HONDA (1972), no qual foi observado a clivagem fotoinduzida da água em uma célula fotoeletroquímica possuindo um anodo de TiO_2 . O TiO_2 é um óxido semicondutor interessante para ser utilizado como fotocatalisador já que é muito abundante, apresenta baixa toxicidade, é insolúvel em água, barato,

possui estabilidade quanto a corrosão química e à fotocorrosão, apresenta boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, apresenta fotoatividade e fotoestabilidade, inércia química e biológica, entre outras (MACHADO *et al.*, 2012).

Quando um fotocatalisador semicondutor é irradiado com radiação ultravioleta, com energia maior que a sua energia do “bandgap”, os elétrons são excitados da banda de valência (BV, região de baixa energia) para a banda de condução (BC, região de alta energia) formando assim, buracos na BV. Para o TiO_2 , a energia de gap é de 3,2 eV, o que corresponde à radiação ultravioleta ($\lambda < 380 \text{ nm}$). Assim a atividade fotocatalítica de um semicondutor depende da taxa de recombinação dos pares elétron/buraco (e^-/h^+) (HOFFMANN *et al.*, 1995). Quanto menor a taxa de recombinação, melhor o efeito fotocatalítico apresentado pelo fotocatalisador.

A formação do par elétron/buraco na superfície do semicondutor por irradiação e excitação está esquematizado na Figura 1. A região deficiente em elétrons (buraco) tende a oxidar água adsorvida na superfície do catalisador formando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais são altamente oxidantes. Já o elétron excitado para a BC, tende a reagir com oxigênio (O_2), formando espécies de oxigênio reativas como o peróxido e ânions superóxidos.

Figura 1. Mecanismo geral para a fotoativação de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de MACHADO *et al.*, 2012.

Os processos fotocatalíticos podem gerar substâncias termodinamicamente mais estáveis, se realizada em poluentes orgânicos, ou seja, transformando os resíduos orgânicos em CO_2 e H_2O , mineralizando e assim eliminando o poluente (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Degradação Fotoeletroquímica

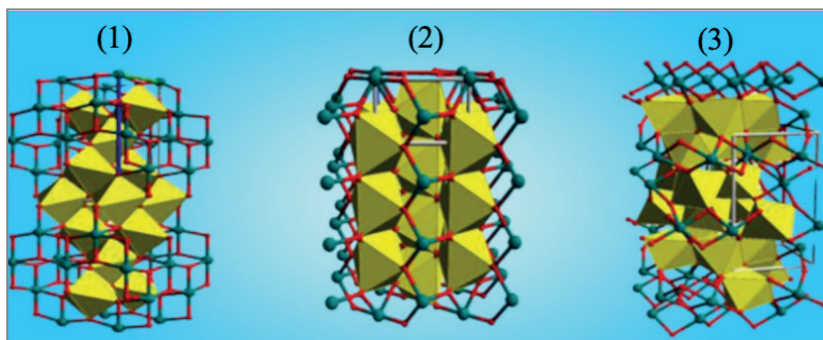
Dependendo do volume de efluente a ser tratado, o método eletroquímico pode gerar um elevado custo energético. Esse inconveniente pode ser minimizado pelo uso de tratamentos conjugados. Trabalhos relatam a conjugação das técnicas eletroquímica e fotocatalise, onde o fotocatalisador encontra-se suportado na superfície do eletrodo, em geral na forma de filme (KUSMIEREK & CHRZESCIJANSKA, 2015).

O fato de o catalisador estar em suspensão proporciona uma maior área superficial de contato, que também garante uma melhor eficiência do processo (AUGUGLIARO *et al.*, 2006). Dessa forma é indispensável a síntese de novos fotocatalisadores que tenham a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ baixa, para que se obtenha melhor eficiência.

Óxido de Titânio

O TiO_2 tem sido pesquisado nas últimas décadas devido as suas diversas aplicações, tais como em purificação de ar e água. Devido apresentar baixa toxicidade, boa estabilidade química e ser um material de baixo custo, o TiO_2 torna-se promissor para aplicações no tratamento de águas contaminadas. Ele pode ser encontrado em três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita. A Figura 2 ilustra as fases do TiO_2 .

Figura 2. Estruturas polimorfas do TiO_2 .



Fonte: Adaptado de SANTOS, 2013.

Devido a sua alta capacidade de foto absorver o oxigênio e suas formas ionizadas e a sua baixa recombinação elétron/buraco, a estrutura anatase é a forma cristalina que apresenta as melhores propriedades fotocatalíticas (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Entretanto, a mistura de anatase e rutilo na proporção de 70:30 (conhecida como P25 da Degussa), mostra-se muito eficiente na degradação e mineralização de compostos orgânicos, devido à maior fotoatividade da forma alotrópica anatase. Entretanto, com intuito de aumentar a absorção do comprimento de onda para a faixa do espectro visível, modificações como a dopagem têm sido realizadas (LIMA *et al*, 2014).

MÉTODOS

Síntese do Dióxido de Titânio Dopado com Cério

Para a obtenção das resinas poliméricas a base de titânio, foi preparado o citrato de titânio. Utilizou-se o isopropóxido de titânio como fonte de íons titânio, e o ácido cítrico como agente quelante, obedecendo a relação de 1 mol de íons metálicos para 3 mols de ácido cítrico. Para isso, o titânio, na forma de isopropóxido de titânio foi solubilizado em uma solução aquosa de ácido cítrico, a aproximadamente 50 °C, sob agitação constante. A solução resultante foi mantida a 90 °C até a solução ficar incolor, o que demonstra a completa solubilização do isopropóxido de titânio.

A porcentagem em massa de titânio na solução de citrato foi determinada por análise gravimétrica (material calcinado a 900°C/2h). A massa final (após queima, M2) corresponde a quantidade em massa de TiO₂ presente na massa inicial do citrato (M1).

Síntese do Óxido de Titânio

Com a massa de citrato de titânio inicialmente pesada, aqueceu-se a 50 °C, adicionou-se etilenoglicol na proporção em massa de 60% de ácido cítrico e 40% de etilenoglicol e a solução resultante foi mantida sob agitação a 80-90 °C a fim de eliminar a água e formar a resina polimérica. Para a caracterização estrutural e morfológica do material sintetizado, a resina foi calcinada a 350 °C/2h para a formação do Puff e posteriormente a 450 °C/2h, para obtenção da fase cristalina do material.

Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX) em um difratômetro Siemens D-5000, com radiação Cu K α e um monocromador de LiF 100. Os difratogramas foram indexados as fichas cristalográficas do arquivo ICDD nº 00-004-0477 e 01-084-1284. A fração da fase anatase (WA) foi estimada a partir dos difratogramas obtidos, por meio da correlação entre as intensidades de contagem da radiação dos picos de difração nos planos <101> (I_A) da fase anatase e <110> (I_R) da fase rutilo, utilizando a Equação 1 (MARDARE *et al.*, 2000):

$$W_A = \frac{1}{1 + 1,265 (I_R / I_A)} \times 100\% \quad \text{Equação 1}$$

As morfologias das amostras de TiO₂:Ce-10% foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV - FEG), por meio de uma lente Carl Zeiss, modelo supra 35 VP operado a 6 kV.

Processo Fotocatalítico na Ausência de Fluxo

Inicialmente foram realizados experimentos sem fluxo, a fim de escolher o melhor fotocatalisador (dentre os $\text{TiO}_2\text{:Ce-10\%}$). Como fonte de irradiação foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HP) de 400W, sem o bulbo protetor, com fluxo fotônico igual a $3,3 \times 10^{-6}$ Einstein/s na faixa espectral entre 292 nm e 815 nm (MACHADO *et al.*, 2008) e o volume de efluente tratado (solução teste) foi de 180 mL. A solução teste continha 25 mg/L de corante tartrazina (TTZ) e 100 mg/L do catalisador em solução aquosa. Após este tempo, a lâmpada foi ligada. Foram retiradas alíquotas de 5,0 mL, nos tempos de 0 min, 5 min, 10 min, 20 min, 40 min, 60 min, 90 min e 120 min. Todas as alíquotas foram retiradas com o auxílio de uma bomba peristáltica (Gilson-Minipuls) e filtradas usando membranas de PTFE com porosidade de 0,45 μm . Após isso, medidas de absorvância foram feitas em um colorímetro portátil (HACH DR/890), no comprimento de onda de 428 nm (Programa 16).

Processo Fotocatalítico com Fluxo

O melhor fotocatalisador dentre as amostras de $\text{TiO}_2\text{:Ce-10\%}$ com diferentes temperaturas de calcinação foi comparado ao material não dopado ($\text{TiO}_2\text{-450 } ^\circ\text{C}$) e o TiO_2 comercial (P25), já no sistema conjugado em fluxo, mas como reator eletroquímico inativo durante estes experimentos. O reator fotoquímico em fluxo utilizado tem as seguintes especificações: borossilicato, diâmetro externo de 6,68 cm, diâmetro interno de 4,44 cm, interior oco, volume útil de 280 mL e altura de 23 cm. A fonte usada foi de vapor de mercúrio de alta pressão (MACHADO *et al.*, 2008).

O volume de efluente tratado foi de 3 L. Antes da lâmpada ser ligada, foi retirada uma alíquota de 5,0 mL, a solução foi mantida no sistema por 30 min, e então foi retirada uma nova alíquota de 5,0 mL, a fim de verificar se os catalisadores envolvidos eram catalíticos ou fotocatalíticos. Após esse tempo, a lâmpada foi ligada. Foram retiradas alíquotas de 5,0 mL, nos tempos de 0 min, 5 min, 10 min, 20 min, 40 min, 60 min, 90 min e 120min. Todas as alíquotas foram filtradas usando membranas de PTFE com porosidade de 0,45 μm . Após isso, medidas de absorvância foram feitas em um colorímetro portátil (HACH

DR/890), no comprimento de onda de 428 nm. A concentração da solução teste foi a mesma do experimento sem fluxo.

Processo Eletroquímico

Foram realizadas eletrólises, variando-se a densidade de corrente em 10 mA/cm², 30 mA/cm² e 50 mA/cm², por 120 min sob vazão de 100 L/h e foram retiradas alíquotas de 5,0 mL, nos tempos de 0 min, 5 min, 10 min, 20 min, 40 min, 60 min, 90 min e 120 min. As medidas de absorbância foram feitas em um colorímetro portátil (HACH DR/890), no comprimento de onda de 428 nm. Esses experimentos foram realizados no sistema conjugado em fluxo, já mencionado. Entretanto, em vista de verificar o efeito que o processo eletroquímico representa, o reator fotocatalítico permaneceu inativo durante estes experimentos. O reator eletroquímico utilizado foi o do tipo filtro-prensa (NOGUEIRA, 2010). A concentração da solução teste foi a mesma dos testes anteriores.

Processo Fotoeletroquímico

Após a obtenção das melhores condições dos dois processos acima descritos, foram realizados os experimentos conjugados. Foram investigados o melhores fotocatalisadores, dentre as amostras de TiO₂:Ce-10% com diferentes temperaturas de calcinação; o material não dopado (TiO₂-450 °C) e o TiO₂ comercial (P25), com a densidade de corrente mais eficiente, para assim verificar se houve ou não vantagem na conjugação das técnicas. Assim como nos outros procedimentos, foram retiradas alíquotas de 5,0 mL nos tempos análogos. Todas as alíquotas foram filtradas usando membranas de PTFE com porosidade de 0,45 µm. Logo após, as medidas de absorbância foram feitas em um colorímetro portátil (HACH DR/890), no comprimento de onda de 428 nm. A concentração da solução teste foi a mesma dos testes anteriores.

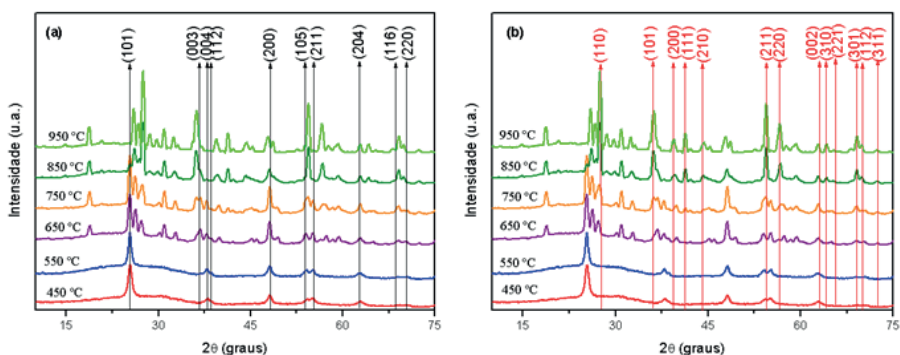
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estrutura e Morfologia do $\text{TiO}_2\text{Ce:10\%}$

Os difratogramas para os óxidos de titânio dopados com 10% de Cério, calcinados em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 3. Por meio dos difratogramas é possível observar que com tratamento térmico até 550°C o cério está em solução sólida na estrutura do tipo anatase do óxido de titânio, ou seja, até essa temperatura os íons cério estão dopando a fase anatase do óxido de titânio.

Ao indexar os difratogramas obtidos a ficha ICDD nº 00-004-0477 é possível concluir que através do método de síntese proposto foi possível obter a fase tetragonal do tipo anatase sem a presença de rutilo, como indicado na Figura 3.b (Ficha ICDD 01-084-1284).

Figura 3. Difratogramas do $\text{TiO}_2\text{Ce-10\%}$ com diferentes temperaturas de calcinação, (a) fase anatase e (b) fase rutilo.



Fonte: Próprio autor.

O tratamento térmico das amostras sintetizadas acima de 550°C mostra uma mudança da estrutura anatase para estrutura rutilo como aparecimento ainda de uma terceira fase (broquita, Ficha ICDD 00-016-0617). Assim é possível concluir que o método de síntese em conjunto com o tratamento térmico é essencial para obtenção da amostra monofásica, ou seja, a fase de anatase pura.

Na Tabela 1 são mostrados os resultados dos cálculos das frações de fase anatase (WA) para os materiais (Equação 6), com base nos difratogramas da Figura 3.

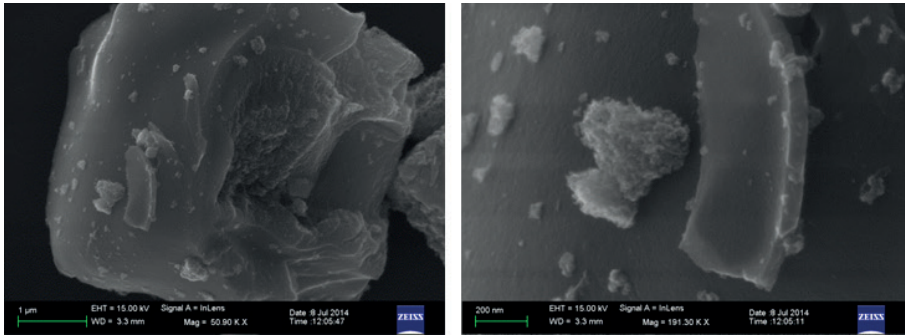
Por meio da análise dos dados da Tabela 1, observa-se que até a temperatura de 750°C há uma tendência termodinâmica na formação da fase anatase em relação à fase rutilo, sendo obtida a fase pura anatase para os materiais calcinados a 450 °C e 550 °C. As demais caracterizações foram realizadas apenas para o material calcinado a 450 °C, uma vez que ele apresentou o melhor resultado na fotocatalise para descoloração do corante amarelo tartrazina, como pode ser observado na próxima seção.

Tabela 1. Fração da fase anatase (WA) para o TiO2:Ce-10% com diferentes temperaturas de calcinação.

Material	WA (%)
TC-10%-450 °C	100,0
TC-10%-550 °C	100,0
TC-10%-650 °C	67,7
TC-10%-750 °C	60,2
TC-10%-850 °C	17,5
TC-10%-950 °C	--

Fonte: Próprio autor.

Figura 4. Imagens obtidas por MEV do TC-10%-450 °C.



Fonte: Próprio autor.

As imagens da Figura 4 mostram que o TiO₂Ce: 10 % são formado por partículas com diferentes tamanhos, sendo as partículas maiores compostas pela sinterização das partículas menores, ou seja, as partículas maiores crescem em detrimento das menores. A energia utilizada no tratamento térmico faz com que haja o processo de sinterização (junção das partículas) levando a grãos com baixas áreas superficiais. Grãos grandes ou a baixa área superficial, não são de interesse em catálise, pois esse processo envolve reações de superfície.

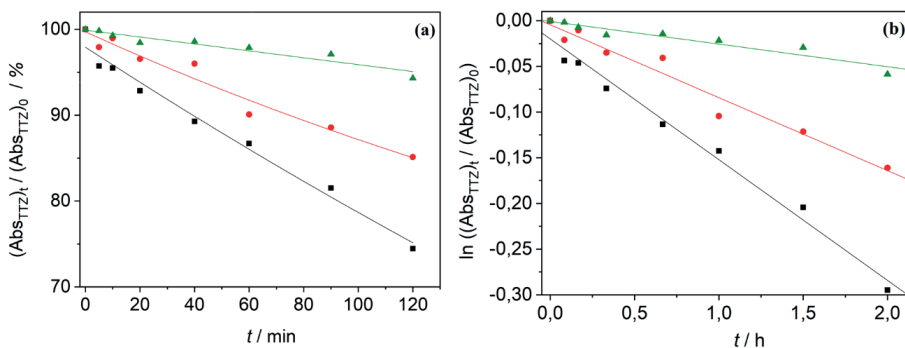
Para contornar tal problema, podem ser realizados tratamentos térmicos com menores tempos ou uma posterior moagem das amostras.

O método proposto mostrou-se eficiente na obtenção da fase anatase pura, a qual é dificilmente obtida por outros métodos. O material possui morfologia do tipo barro-rachado. Há a presença de alguns aglomerados formados por partículas nanométricas, característicos do tipo de síntese do material (síntese por precursor polimérico).

Degradação Fotocatalítica do TiO₂:Ce:10%

A partir dos experimentos de degradação fotocatalítica observou-se que nos ensaios realizados sem a presença de catalisador não houve degradação do corante. Para as amostras com catalisador mantidas no escuro, não ocorreu processo catalítico. Na Figura 5 é possível observar os perfis cinéticos de descoloração da tartrazina para as amostras sob incidência de luz.

Figura 5. Redução da cor em absorbância relativa (a) e curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração para diferentes temperaturas de calcinação (b): (■) 450 °C, (▲) 650 °C, e (●) 550 °C.



Fonte: Próprio autor.

Nas reações de fotodegradação em que foram utilizados os materiais calcinados a 750 °C, 850 °C e 950 °C não houve descoloração. As constantes de velocidade bem como a porcentagem de descoloração são mostradas na Tabela 2.

A partir dos resultados da taxa de descoloração obtidos, o melhor material, dentre os investigados, para ser usado como fotocatalisador foi o TiO₂:Ce-10%-450 °C, o qual possui a fase anatase.

Tabela 2. Porcentagem de descoloração e constantes de velocidade para os $\text{TiO}_2\text{:Ce} - 10\%$ em diferentes temperaturas de calcinação.

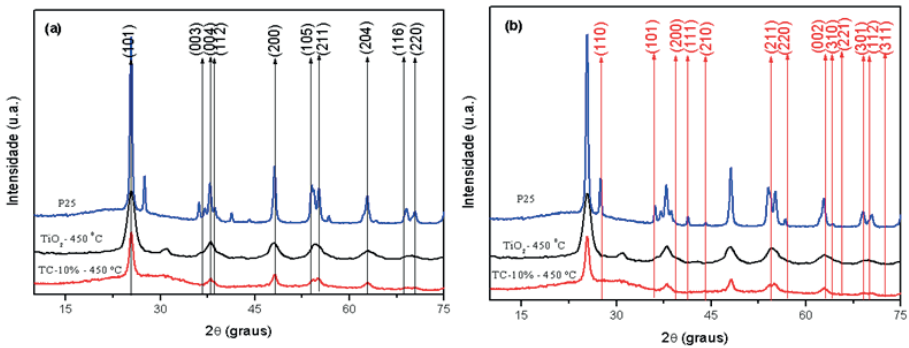
Fotocatalisador	TC-10%-450 °C	TC-10%-650 °C	TC-10%-750 °C
% de descoloração	25,5	5,69	14,9
k / h^{-1}	0,132	0,025	0,080

Fonte: Próprio autor.

Ensaio Comparativos com $\text{TiO}_2\text{:Ce}:-10\%-450\text{ °C}$, $\text{TiO}_2-450\text{ °C}$ E P25

Após o $\text{TiO}_2\text{:Ce}-10\%-450\text{ °C}$ ter sido escolhido como melhor fotocatalisador, dentre as diversas temperaturas de calcinação (Figura 5), esse material foi comparado com a P25 comercial e o $\text{TiO}_2-450\text{ °C}$ puro, sintetizado neste trabalho. A partir dos difratogramas desses materiais (Figura 6), é possível constatar que foram obtidas a fase na forma tetragonal do tipo anatase e rutilo, de acordo com as fichas ICDD nº00-004-0477 e nº 01-084-1284, respectivamente.

Figura 6. Difratogramas para o $\text{TiO}_2\text{:Ce}-10\%-450\text{ °C}$; $\text{TiO}_2-450\text{ °C}$ e P25: (a) fase anatase e (b) fase rutilo.



Fonte: Próprio autor.

Além disso, pode-se observar que foi obtida a fase cristalina dos materiais, com picos bem definidos. Apenas o P25 apresentou picos referentes a fase rutilo, sendo que para os materiais $\text{TiO}_2\text{:Ce}-10\%-450\text{ °C}$ e $\text{TiO}_2-450\text{ °C}$ os picos são referentes a fase anatase. A presença do íon cério funciona como um estabilizante da fase anatase, não sendo evidenciada a presença de fase adicional.

As frações de fase anatase (WA) obtidas em porcentagem, a partir desses difratogramas (Figura 6), calculadas pela Equação 2, são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Fração da fase anatase (WA) para o TC-10%-450 °C; TiO₂-450 °C e P25.

Material	WA (%)
TC-10%-450 °C	100,0
TiO ₂ -450 °C	100,0
P25	73,9

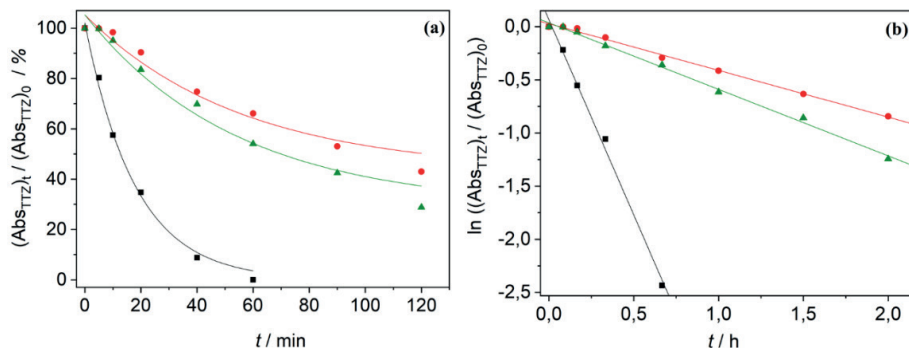
Fonte: Próprio autor.

Segundo HU e colaboradores (2003), a fase anatase é a forma alotrópica mais estável em tamanho nanométrico. Pela análise dos dados, verifica-se que o TiO₂ P25 apresenta picos relativos às estruturas anatase e rutilo (Figura 6), sendo esta proporção de 70:30 (SANTOS, 2013). A proporção encontrada de aproximadamente 74:26 das fases anatase:rutilo se aproxima do valor encontrado na literatura. Essa mistura de fases mostra-se muito eficiente na degradação de compostos orgânicos, devido a maior fotoatividade da forma alotrópica anatase (LIMA *et al*, 2014). Dessa forma, espera-se que o TiO₂ P25 apresente melhor efeito fotocatalítico.

Degradação Fotocatalítica em Fluxo

O melhor desempenho fotocatalítico observado refere-se ao P25, seguido pelo TiO₂:Ce-10%-450°C e por fim pelo TiO₂-450 °C, obtendo-se, respectivamente, uma eliminação da cor de 100%, 45,9% e 33,9% em 60 min. As reações de degradação realizadas em 120 min, empregando o TiO₂:Ce-10%-450°C e TiO₂-450°C apresentaram taxas de descoloração de 71,2% e 57%, respectivamente.

Figura 7. Descoloração em absorbância relativa (a) e curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração para fotocatalises em fluxo (b): (■) P25 °C, (●)TiO₂-450 °C, e (▲)TiO₂:Ce-10%-450°C.



Fonte: Próprio autor.

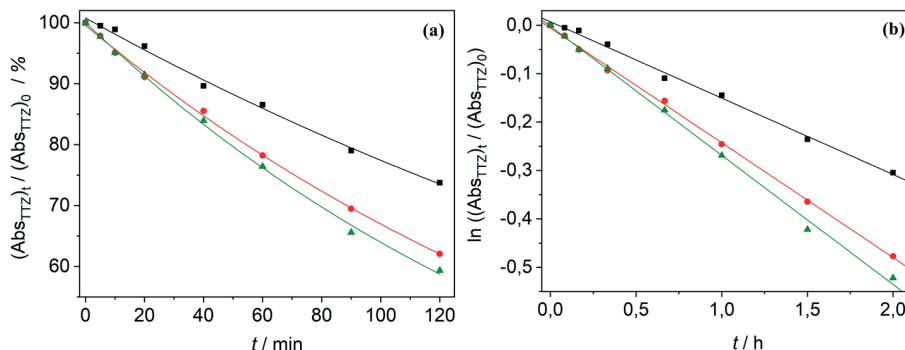
A Figura 7 mostra os resultados de descoloração obtidos para as reações de fotocatalise realizadas. O tratamento cinético dos resultados obtidos mostrou que, ambos catalisadores apresentam um decaimento exponencial de pseudo 1ª ordem. As constantes de velocidade calculadas para o P25, o TiO₂:Ce-10%-450°C e o TiO₂-450 °C foram de 3,67 h⁻¹, 0,626 h⁻¹ e 0,439 h⁻¹, respectivamente.

A dopagem do TiO₂ sintetizado neste trabalho melhorou o seu desempenho fotocatalítico, bem como melhores resultados de descoloração e de velocidade da reação em relação ao TiO₂ não dopado obtido pelo mesmo tipo de síntese.

Processo Eletroquímico: Variação da Densidade de Corrente

Os resultados da porcentagem de degradação obtidos para as eletrólises estão apresentados na Figura 8 (a), bem como as constantes de velocidade Figura 8 (b). O consumo energético está disposto na Tabela 4.

Figura 8. Descoloração pelo processo eletroquímico, (a) Redução da cor em absorbância relativa e (b) curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração, para diferentes intervalos de tempo: (●) 10 mA/cm², (●) 30 mA/cm², e (▲) 50 mA/cm².



Fonte: Próprio autor.

O tratamento cinético dos resultados da Figura 8 (b) mostrou que as eletrólises realizadas nas três densidades de corrente apresentam um decaimento exponencial de pseudo 1ª ordem, uma vez que o gráfico de $\ln((\text{Abs}_{\text{TTZ}})_t / (\text{Abs}_{\text{TTZ}})_0)$ em função do tempo, apresenta uma dependência linear para as três densidades de corrente. Tal informação está baseada na descrição da lei de velocidade para reações de 1ª ordem, onde:

$$- \frac{d(\text{Abs}_{\text{TTZ}})}{dt} = k(\text{Abs}_{\text{TTZ}}) \rightarrow \frac{d(\text{Abs}_{\text{TTZ}})}{dt} = -k(\text{Abs}_{\text{TTZ}}) \rightarrow \ln((\text{Abs}_{\text{TTZ}})_t / (\text{Abs}_{\text{TTZ}})_0) = -kt$$

Um fator importante em qualquer sistema de tratamento é o gasto energético associado a cada processo. Para isto, o potencial de célula durante a eletrólise realizada em condições de fluxo foi medido e, posteriormente, por meio de sua média, calculou-se o consumo energético estimado, para se tratar 1 g do corante para as três densidades de corrente investigadas, a partir da Equação 2.

$$\text{CE} = ((I \times E_{\text{ce}} \times t) / m) / 1000 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: CE = consumo energético (KWh/g); I = Corrente utilizada durante a eletrólise, em ampéres (A); E_{ce} = média dos potenciais de célula medidos, em volts (V); t = tempo de eletrólise, em horas (h); m = massa de corante tratada, em gramas (g).

Tabela 4. Porcentagem de degradação ao final de 120 minutos, constantes de velocidade e consumo energético (CE) da reação de eletroxidação da TTZ.

$i / \text{mA cm}^{-2}$	10	30	50
% de degradação	26,3	37,9	40,8
k / h^{-1}	0,158	0,237	0,267
$E_{\text{cel}} / \text{V}$	3,57	5,72	7,72
$\text{CE} / \text{KWh g}^{-1}$	0,265	0,881	1,85

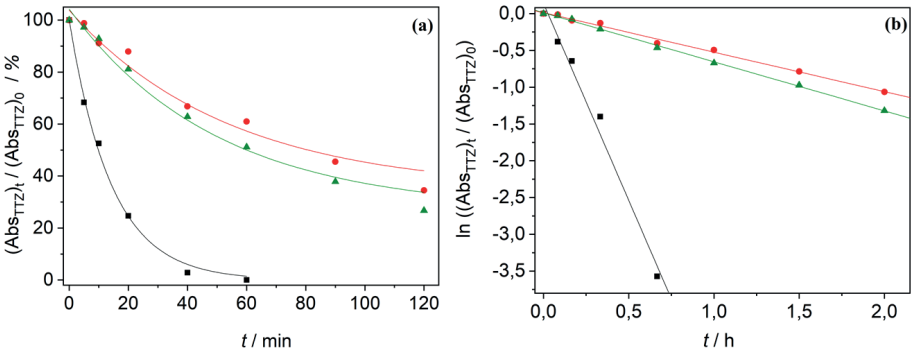
Fonte: Próprio autor.

Ao analisar os resultados da Tabela 4, fica evidente que a densidade de corrente que melhor atende a relação custo-benefício é a de 30 mA cm⁻², já que apesar da densidade de corrente de 50 mA cm⁻² ter obtido uma porcentagem de descoloração 7,11 % maior em relação a densidade de corrente de 30 mA cm⁻², o CE é 52,4% maior, sendo que a constante de velocidade (k) é próxima.

Processo Fotoeletroquímico

A partir do estudo da descoloração da tartrazina pelo processo conjugado, para o P25, o TiO₂:Ce-10%-450°C e o TiO₂-450 °C, foram obtidas taxas de descoloração de 100 %, 48,82% e 39,00% em 60 min, respectivamente, chegando a 73,26% e 65,54% ao final de 120 min para o TiO₂:Ce-10%-450°C e o TiO₂-450 °C, respectivamente.

Figura 9. Descoloração da tartrazina em absorbância relativa e curvas de pseudo 1ª ordem de descoloração para o processo fotoeletroquímico em fluxo. (▪) P25 °C, (●) TiO₂-450 °C, e (▲)TiO₂:Ce-10%-450°C.

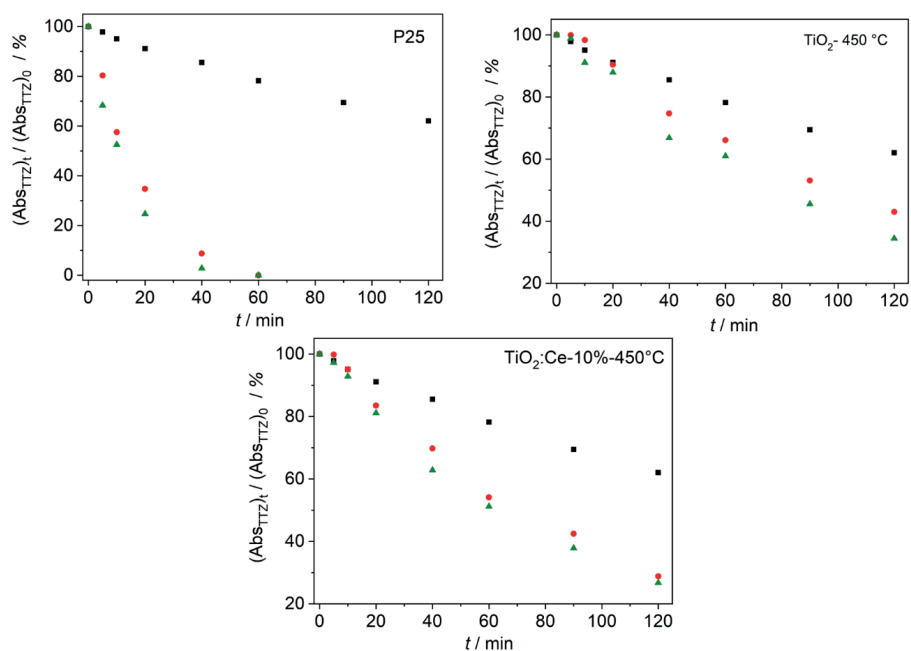


Fonte: Próprio autor.

A Figura 9 mostra os resultados de descoloração obtidos pelo processo fotoeletroquímico. O tratamento cinético dos resultados obtidos mostrou que, ambos catalisadores apresentam um decaimento exponencial de pseudo 1ª ordem. As constantes de velocidade calculadas para a P25, o TC-10%-450°C e o TiO_2 -450 °C foram de $5,37 \text{ h}^{-1}$, $0,667 \text{ h}^{-1}$ e $0,536 \text{ h}^{-1}$, respectivamente.

O processo conjugado (fotoeletroquímico) gerou em melhores resultados de descoloração da tartrazina quando aplicados os fotocatalisadores P25, TiO_2 -450°C e TiO_2 :Ce-10%-450°C, em relação aos processos separados, conforme pode ser observado na Figura 10. As velocidades das reações de descoloração estão dispostas na Tabela 5.

Figura 10. Descoloração da tartrazina em absorbância relativa para diferentes processos de degradação: (▪) Eletroquímico, (●) Fotocatálise, e (▲) Fotoeletroquímico.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5. Comparação entre as constantes de velocidade para diferentes processos de degradação.

Fotocatalisador	TC-10%-450 °C	TiO ₂ -450 °C	P25
k / h ⁻¹ Eletroquímico	0,237	0,237	0,237
k / h ⁻¹ Fotocatálise	0,626	0,439	3,67
k / h ⁻¹ Fotoeletroquímico	0,667	0,537	5,36

Fonte: Próprio autor.

As constantes de velocidade foram calculadas com base na lei de velocidade, para reação de pseudo 1ª ordem, tal como descrito previamente. O desempenho do processo eletroquímico foi o mesmo para todos os catalisadores, já que foi empregada a mesma densidade de corrente para os experimentos. Portanto, o processo de fotocatálise apresentou-se mais eficiente, sendo capaz de degradar um maior percentual do corante quando comparado com o processo eletroquímico.

CONCLUSÃO

O método dos precursores poliméricos mostrou-se eficiente para a produção dos materiais nanométricos TiO₂ e TiO₂:Ce. A inserção do íon metálico do átomo de Ce como dopante melhorou a eficiência do processo fotocatalítico. Diante dos resultados apresentados, a utilização desse material em processos de descontaminação de águas residuais pode ser considerada como uma estratégia alternativa e eficiente para tratamento de efluentes coloridos, uma vez que é capaz de remover a cor desta classe de efluente e eventualmente mineralizar compostos orgânicos refratários e tóxicos presentes em águas contaminadas.

REFERÊNCIAS

- ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for *in-situ* production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 87, p. 826-838, 2015.
- AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISAN, L.; SORIA, J.; The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 7, n. 4, p. 127-144, 2006.
- BAYDA, S.; ADEEL, M.; TUCCINARDI, T.; CORDANI, M.; RIZZOLIO, F.; The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*, v. 25, n. 112, p. 1-15, 2020.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 275, p. 121-135, 2014.
- CAMASELLE, C.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up. *Chemosphere*, v. 60, n. 8, p. 1080-1086, 2005.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA® electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 62, n. 3-4, p. 193-200, 2006.
- COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, v.39, n. 1-12, p. 1857-1862, 1994.
- DA SILVA JÚNIOR, C. A.; FRANCISCO, C. R. L.; JESUS, D. P.; CUNHA, R. L. Ensino de Nanociência e Nanotecnologias no Brasil: Uma Revisão Sistemática. *International Journal Education and Teaching (pdvl)*, v. 3, n. 3, p. 1-18, 2020.
- FUJISHIMA, A. E.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v. 238, p. 37-38, 1972.
- GAO, M ; ZENG, Z.; SUN, B.; ZOU, H.; CHEN, J. ; SHAO, L.; Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: decolorization and mechanism. *Chemosphere*, v. 89, n. 12, p. 190-197, 2012.
- GONÇALVES, R. F.; BORGES, K. C. M.; RODRIGUES, M. H. M. ; SILVA, D. C. S. ; ARRUDA, R. A. R. ; MARQUES, A. P. A. ; SANTOS, M. R. C. ; GODINHO, M. J. Interface influence on photocatalytic properties of Ag₂MoO₄/ZnO heterojunctions. *Orbital*, v. 11, n. 2, p. 124-127, 2019.
- GUO, Y. ; CHENG, C. ; WANG, J.; WANG, Z.; JIN, X.; LI, K.; KANG, P.; GAO, J.; Detection of reactive oxygen species (ROS) generated by TiO₂(R), TiO₂(R/A) and TiO₂(A) under ultrasonic and solar light irradiation and application in degradation of organic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, v.192, n. 2, p. 786-793, 2011.
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHMANN, D. W.; Environmental applications of semiconductor photocatalysis *Chemical Reviews*, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- HU, Y.; TSAI, H.-L.; HUANG, C.-L. Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles. *Science*, v. 23, n. 5, p. 691-696, 2003.
- KUSMIEREK, E.; CHRZESCJANSKA, E. Application of TiO₂-RuO₂/Ti electrodes modified with WO₃ in electro- and photoelectrochemical oxidation of Acid Orange 7 dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 302, n. 1, p. 59-68, 2015.

LIMA, G. G. C.; LIMA, C. A. P.; VIEIRA, F. F.; SILVA, E. M.; Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO₂ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n.1, p. 22–27, 2014.

MACHADO, A.E.H.; FRANÇA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS F. S.; MULLER, P. S.; SATTLER, C.; SCHMUCKER, M.; Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/Zinc Phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. *International Journal of Photoenergy*, v. 2008, 2008.

MACHADO, A. E.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; BATISTA, P. S.; PAIVA, V. A. B.; MULLER JR, P. S.; OLIVEIRA, D. F. M.; FRANÇA, M. D.; Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. *Solar Radiation*. In *Tech.Rijeka, Croatia*, 2012.

MARDARE, D.; TASCA, M.; DELIBAS, M. RUSU, G. L. On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. 2 sputtered thin films. *Applied Surface Science* v. 156, n. 1-4, p. 200- 206, 2000.

NOGUEIRA, M. P. Degradação do corante vr141 a partir da geração eletroquímica de oxidantes a base de cloro sobre eletrodos de DSA®. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, 2010.

OLIVEIRA, L. G.; RODRIGUES, M. H. M.; EDUARDO, A. C.; GODINHO, M. J.; SANTOS, M. R. C.; Fotocatálise do corante azul de metileno por sistemas como SrSnO₃, BaSrSnO₃ e CaSrSnO₃. *Revista Processos Químicos*, 2020.

TAHIR, M. B.; RAFIQUE, M.; RAFIQUE M. S.; History and fundamentals of nanoscience and nanotechnology, *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, Amsterdam: Elsevier, p. 1-25, 2020.

RUIZ, E. J.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; HERNANDEZ-RAMIREZ, A.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; Mineralization of acid yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, v.82, n.4, p. 495-501, 2011.

SANTOS, L. M. Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatálise. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

TAVARES, M. G.; SILVA, L. V. A.; SOLANO, A. M. S.; TONHOLO, J.; MARTINEZ-HUITLE, C.A.; ZANTA, C. L. P. S.; Electrochemical oxidation of Methyl Red using Ti/Ru0.3Ti0.7O₂ and Ti/Pt anodes. *Chemical Engineering Journal*, v. 204-206, p. 141-150, 2012.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; W. F. JARDIM. Processos oxidativos avançados, conceitos teóricos. *Caderno temático*, UNICAMP, 3. 2004.

TOMAZ, A.; BARTHUS, R. C.; COSTA, C. R.; RIBEIRO, J.; Descontaminação de Águas Residuais Contendo Poluentes Orgânicos: Uma Revisão. *Revista de Tecnologia Ambiental*, ES, v. 10, n.2, p. 55-70, 2022.

WU, T.; ENGLEHARDT, J. D. Peroxone mineralization of chemical oxygen demand for direct potable water reuse: Kinetics and process control. *Water Research*, v.73, p. 362-372, 2015.

APLICACIÓN DE SOLUCIÓN MINERAL PARA LA BIODEGRADACIÓN SOBRE EFLUENTES EN UNA LAGUNA DE OXIDACIÓN

Yuber Romario Layme Vilcapaza

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Americo Arizaca Avalos

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Emmanuel Hernán Tumy Gómez

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Fidel Huisa Mamani

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Félix Abelardo Arizaca Torreblanca

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Owal Alfredo Velásquez Viza

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Pastor Contreras Wilber

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

RESUMEN

La contaminación de las aguas representa una dificultad ambiental y necesita la aplicación de tratamientos alternativos. **Objetivo:** El objetivo del estudio fue determinar una solución mineral para la biodegradación sobre efluentes en la laguna de oxidación Espinar - Puno. **Métodos:** se analizó la DBO5 y la DQO, y se obtuvo esta relación para calcular el coeficiente de transformación biodegradable; a partir de ello se implementó un sistema mineral para el tratamiento ambiental de los efluentes; posteriormente, se evaluó el porcentaje de remoción de los efluentes filtrados en condiciones de laboratorio. **Resultados:** en los puntos de muestreo de la laguna de oxidación la DBO5 fue (P1: 74,0; P2: 43,0 mg/L) y la DQO (P1: 135,4; P2: 96,0 mg/L), por tanto, estuvieron por encima al valor recomendado por la norma DS N°004-2017-MINAM (DBO5: 5,0 mg/L; DQO: 20 mg/L). Los efluentes de entrada y salida se valoran como biodegradable (P1: 0,55; P2: 0,45). El sistema de tratamiento mineral pasivo removió en más del 35% las concentraciones de los parámetros físico químico. **Conclusión:** Existe concentración alta de materia biodegradable que consume oxígeno y el sistema de tratamiento mineral bajo las condiciones experimentales mejora las concentraciones permitidas.

Palabras-clave: Efluentes, Laguna de Oxidación, Materia Orgánica, Minerales, Tratamiento.

INTRODUCCIÓN

Las deficiencias y limitaciones en el funcionamiento de plantas de tratamiento de aguas residuales en el Perú son un problema serio ambientalmente, no se tiene una política adecuada y menos los presupuestos para construir nuevas y modernas; Zeng; Chen; Dong e Liu (2017) señalan que la eficiencia del plantas de tratamiento de aguas residuales en (PTAR) generan una gran fuente de emisión de gases de efecto invernadero y costosas externalidades negativas, esto implica el tratamiento adecuado para lograr mayor eficiencia y controlar la contaminación. Así mismo, al analizar la ecoeficiencia y el impacto en la sostenibilidad de las PTAR mediante una envoltura de datos y evaluar 736 plantas, se observaron grandes variaciones en su estabilidad; por tanto la mejora de procesos y un diseño adecuado permitirían un tratamiento más eficiente de las aguas residuales urbanas (DONG; ZHANG; ZENG, 2017; KOLEVA *et al*, 2016).

Aplicando una simulación tecnológica verde con la especie *Shoenoplectus sp. tatora* (totora) en el tratamiento de aguas en la laguna de oxidación de Espinar con valores de DBO_{5,20} y DQO que superan los límites permitidos, la simulación tecnológica verde con *S. tatora* resultó en una práctica sostenible a largo plazo en el tratamiento y control del agua. En sentido contrario en el caso de las lagunas de oxidación en Ica se muestran contaminación por materia orgánica, a pesar de la biodegradabilidad de los afluentes (BELLI-CARHUAYO; ARGOTA-PÉREZ; IANNAcone, 2022). Con la aplicación de bentonita recubierta de quitosano (CCB) se investigó la eliminación de demanda química de oxígeno (DQO) en aguas residuales, el análisis de varios parámetros, como tiempo de contacto y dosis de CCB, se ajustó a la isoterma de Langmuir y se determinaron condiciones óptimas para una máxima eliminación de DQO del 73,34% (LIGARAY *et al*, 2018).

Lagunas de oxidación como sistemas de tratamiento de aguas residuales.

Las lagunas de oxidación son eficaces para tratar aguas residuales, pero su mantenimiento técnico según la demanda de efluentes a tratar es bastante caros ya que son prácticas en la gestión alternativa además de necesaria y viable (IVANOVSKY *et al*, 2018). Por otro lado las lagunas de oxidación son complejos

e involucran sedimentación, intercambio de gases, oxidación-reducción, respiración y fotosíntesis; se clasifican según la disponibilidad de oxígeno disuelto: aerobias, mezcla parcial con aireación, facultativas y anaerobias (CRITES *et al*, 2000). Por otro lado la presencia de microplásticos (MP) en los sistemas de tratamiento de aguas residuales requieren ser controlados principalmente las fibras sintéticas; amerita más estudios y estándares para cuantificar y caracterizar MP, especialmente los de tamaño pequeño ($<20\ \mu\text{m}$) (FAN *et al*, 2023).

Investigaciones muestran la pérdida de oxígeno debido al incremento de la población y migración detectándose acumulación de materia orgánica y la falta de mezcla de agua detectándose anoxia y pérdida de nutrientes (GHANDOURAH *et al*, 2023). En determinadas ciudades actividades industriales como la minería acompañan con metales pesados y sólidos en suspensión (NOVOA VILLA; ARIZACA AVALOS; HUISA MAMANI, 2022). Frente a ello la ozonización de aguas residuales en lagunas de oxidación en plantas de ciudades pequeñas dejan observar reducciones significativas en contaminantes y toxicidad, demostrando que la ozonización puede ser efectiva para mejorar la calidad del efluente (YARGEAU *et al*, 2023).

Otros métodos de tratamiento incluyen el uso de biocarbón funcional (RM-BC), que se obtiene a partir de lodo rojo y cáscara de nuez, alcanza una alta eficiencia (99,74%) en eliminar fósforo del agua; su capacidad de adsorción fue más del doble que el carbón sin modificar, gracias a la copirólisis que mejoró su estructura y propiedades de adsorción siendo una opción prometedora para tratar aguas residuales con iones de fosfato (YANG *et al*, 2023). Así mismo los minerales arcillosos tienen cierta efectividad para eliminar antibióticos del agua y su adsorción es un método eficiente y económico; se están explorando técnicas de modificación y combinación para mejorar la capacidad de adsorción, claro está que algunos minerales arcillosos naturales tienen un alto potencial de eliminación (HACIOSMANOĞLU *et al*, 2022).

Evaluar el rendimiento de las plantas de tratamiento de aguas residuales es un desafío complejo que abarca aspectos de ingeniería, medio ambiente y economía, los modelos matemáticos y simulaciones para predecir la eficiencia y los costos son una alternativa que muestran que el biorreactor de membrana es más eficiente en la remoción de contaminantes, pero tienen mayores emisiones de gases de efecto invernadero y tienen mayores costos operativos

(JUNEIDI; SOROUR; ALY, 2022). En el caso de residuos hospitalarios la situación es más compleja, hay una alta eficacia de eliminación para antibióticos como la amoxicilina y ampicilina mostrando una buena biodegradación utilizando la post-cloración pero aún se libera al medio ambiente acuático parte de estos antibióticos (CHIEMCHAI SRI *et al*, 2022).

La concentración de oxígeno disuelto es fundamental para evaluar la carga dispuesta en las lagunas de oxidación, así también parámetros como la demanda bioquímica del oxígeno (DBO5) y la demanda química del oxígeno (DQO) resultan los primordiales para comprender a futuro, el estado de oxidación sobre la propia degradación de la materia orgánica que ingresa al sistema (GEERDINK; SEBASTIAAN VAN DEN HURK; EPEMA, 2017). De allí que la sostenibilidad de las plantas de tratamiento para aguas residuales permite que exista una sociedad moderna desde la propia satisfacción humana con operaciones tecnológicas asegurando la eliminación selectiva de los contaminantes y con ello, minimizar el riesgo en los ecosistemas (KUDŁAK *et al*, 2016).

Vulnerabilidad de las lagunas de oxidación como sistemas de tratamiento ambiental

Entre los principales problemas o vulnerabilidades de las lagunas de oxidación para el tratamiento ambiental de los residuales está el diseño; y, por ende, la operatividad (TREVIÑO; CORTÉS, 2016); donde las limitaciones en su mantenimiento conducen a deficientes remoción de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos siendo el monitoreo y la caracterización de las aguas, la actividad esencial para detectar su eficiencia (ROMERO; CASTILLO, 2018). El abandono o cierre de plantas de tratamiento de aguas residuales es un problema potencial en las políticas de saneamiento siendo los aspectos financieros y los enfoques en la planificación los factores que condicionan la eficiencia, se suma a ello la centralización en el gobierno nacional, afectando la supervivencia de las plantas de tratamiento (CÁÑEZ-COTA; RENTERÍA, 2023).

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) son vitales en el desarrollo moderno, pero aún no eliminan completamente los microcontaminantes antes de devolver los efluentes tratados a los entornos acuáticos (ENNS *et al*, 2023).). En la actualidad se requiere diseñar plantas de tratamiento de

aguas residuales sostenible y robusta con enfoques multiobjetivo; considerando la reutilización de aguas para producción de energía, evaluando aspectos económicos, sociales y ambientales (ESPINOZA PÉREZ; JORQUERA BRAVO; VÁSQUEZ, 2023). Los sistemas de tratamiento de aguas residuales, como las plantas pequeñas, tienen limitaciones en la eficiencia y rendimiento a bajas temperaturas y la presencia de microcontaminantes, se demostró que la eliminación de la demanda biológica de oxígeno y fósforo fue alta, pero la eliminación de nitrógeno y bacterias fue un desafío, detectándose compuestos farmacéuticos en los efluentes (VIDAL *et al.*, 2023).

MÉTODOS

Características del área de estudio.

La laguna de estabilización de el Espinar se ubica en la zona sur de la ciudad de Puno, al costado de la isla Espinar en la que desemboca los efluentes de aguas residuales de toda la ciudad las coordenadas son Latitud 15°51'6.03"S - Longitud 70° 0'25.05"OEI a una cota de 3810 m.s.n.m. como se muestra en la Figura 1.

Figura 1. Laguna de oxidación de Puno.



Se recolectaron datos directamente de la realidad objeto de estudio para su análisis e interpretación de los resultados. Se consideró los efluentes de la laguna de oxidación Espinar-Puno; las muestras se repitieron por tres veces

del efluente los cuales se muestrearon entre las 06:00 am hasta las 08:00 am (2 horas). Para el muestreo de los efluentes se ha utilizado un recipiente de plástico esterilizado con capacidad de 20L. Se endulzó con agua del efluente de un tanque de material polietileno para la homogenización de la muestra y evitar su contaminación.

Evaluación del coeficiente de transformación biodegradable sobre efluentes

Mediante un cociente se relacionó la DBO_5 y la DQO sobre el efluente en la laguna de oxidación de Puno (Lago Titicaca) el cual, se denominó, coeficiente de transformación biodegradable y fue representado por la expresión siguiente:

$$C_t = DBO_5 / DQO$$

C_t = Razón transformable de biodegradabilidad.

DBO_5 = Demanda bioquímica de oxígeno.

DQO = Demanda química de oxígeno.

Evaluación del porcentaje de remoción según sistema mineral para el tratamiento biodegradable sobre efluentes.

Se dispuso de un sistema de filtros recubiertos por membranas textiles; cada membrana contuvo para el tratamiento mineral, arena silicatada y carbón activado granulométrico. Según la concentración de la DBO_5 y la DQO fue valorado el porcentaje de remoción antes y después del tratamiento mineral mediante la expresión siguiente:

$$\% NR = NRRc / NRT \times 100$$

NR = Nivel de remoción.

NRRc = Nivel de remoción real.

NRT = Nivel de remoción teórica.

El programa Statgraphics Centurion v18 se ha utilizado para el tratamiento de los datos donde la prueba de S-W se realizó en la normalidad. Se analizó tres réplicas de los efluentes en tres puntos de selección de muestras para el cálculo del coeficiente de transformación biodegradable realizándose la comparación mediante la varianza. Después de obtenerse el promedio de la DBO₅ y la DQO sin tratamiento y con tratamiento se realizó la comparación mediante la prueba t-Student valorándose luego, el porcentaje de remoción donde se consideró significativos los resultados con el 95% de confianza.

RESULTADOS

Determinación del coeficiente de transformación biodegradable para la reducción de la materia orgánica biodegradable y la demanda química sobre efluentes.

Se muestra, los resultados de la DBO₅ y la DQO en los sitios de muestreo, además, del coeficiente de transformación biodegradable del oxígeno (Tabla 1). Los sitios de muestreo ambiental correspondieron a la entrada y la salida de la laguna de oxidación.

Tabla 1. Coeficiente de transformación biodegradable.

Punto de muestreo	DBO5	DQO	Ct
	(mg.L ⁻¹)		
1	74,0	135,4	0,55
2	43,0	96,0	0,45
DS N° 004-2017-MINAM	5,0	20	-

La Tabla 2 muestra, el resumen estadístico de la DBO₅ y la DQO en los puntos de muestreo.

Tabla 2. Resumen estadístico.

Estadísticos	PM 1	PM 2
Promedio	0,55	0,45
Desviación estándar	0,03	0,02
Coefficiente de variación (%)	666,667	363,636
Rango	0,06	0,04
Sesgo Estandarizado	0	0

La Tabla 3 muestra, la diferencia estadísticamente significativa según la comparación de media entre las muestras de entrada y salida en la laguna de oxidación

Tabla 3. Diferencia estadísticamente significativa/comparación de media.

Comparación de Medias
- Intervalos de confianza PM 2: 0,55 +/- 0,0496828 [0,500317; 0,599683]
- Intervalos de confianza PM 1: 0,45 +/- 0,0745241 [0,375476; 0,524524]
Comparación de medias (prueba t)
- Suponiendo varianzas iguales: t = -4,80384 valor-P = 0,00862382

La Tabla 4 muestra, la clasificación determinada del coeficiente de biodegradabilidad del oxígeno según lo indicado por METCALF (2003). Este parámetro es importante por la proporción que es necesaria para que los microorganismos que se encuentran en el agua puedan descomponer la materia orgánica, aumentando la biodegradabilidad, este coeficiente es necesario cuando se quiere diseñar una planta de tratamiento y en las evaluaciones de la calidad de agua.

Tabla 4. Clasificación de la biodegradabilidad.

Función	Biodegradabilidad	Ct	
		SM 1	SM 2
Mayor a 1,5	MB		
0,25 - 1,5	B	*	*
Menor a 0,25	NB		

A pesar, que los residuales fueron clasificados como biodegradable según el coeficiente de transformación, se halló una diferencia estadísticamente significativa de los puntos de muestreo (entrada y salida) ya que, el intervalo

(-0,157; -0,042), no contenía el valor 0. Los altos valores en ambas determinaciones indicaron consumo elevado de oxígeno para la degradación y oxidación sobre la materia orgánica. La biodegradabilidad de la materia orgánica está directamente relacionada con los niveles de oxígeno disuelto; si se encuentra un exceso de materia orgánica y bajos niveles de oxígeno, es poco probable que se elimine adecuadamente, lo que puede llevar a la eutrofización; Sin embargo, este fenómeno no fue analizado en esta investigación.

Determinación de los minerales activados y silicatados como sistema de tratamiento para la remoción biodegradable sobre efluentes.

Se aplicó para la remoción fisicoquímica y de parámetros microbiológicos, el cual estuvo conformado por arena silicatada y carbón activado.

Se muestra, que existió menor tiempo de retención del residual en el carbón activado con relación al resto de los gaveteros de tratamiento. Se inició con volumen de efluente de 5L donde el área de los gaveteros de cada tipo de tratamiento mineral fue: ancho y largo de 85 cm, mientras que la altura fue de 16 cm para la arena silicatada y de 10 cm en la activación del carbón. El peso correspondiente fue de 5 y 3 Kg (Tabla 5).

Tabla 5. Tiempo de filtración según tratamiento mineral.

Tipo de tratamiento	Filtración	
	inicio	final
Arena (silicatada)	10 min y 35 s	11 min y 05 s
Activación carbónica	10 min y 06 s	10 min y 21 s

Se muestra, que no existió variación para determinados parámetros, según la remoción (%). El valor de la DQO en el punto de entrada de la primera laguna de oxidación fue 205,0 mg. L⁻¹ donde el valor, después de la remoción fue 83,8 mg. L⁻¹ (40,88%). La alcalinidad total fue 975,0 mg. L⁻¹ y después de la remoción fue 750,0 mg. L⁻¹ (76,99%). En el caso de la conductividad fue 99,6 mg. L⁻¹ y después de la remoción fue 44,0 mg. L⁻¹ (44,18%). La dureza total fue 159,7 mg.L⁻¹ y después de la remoción fue 122,1 mg.L⁻¹ (76,46%). El pH se mantuvo en la escala de neutralidad, pero los sólidos totales incrementaron siendo un posible error de contaminación cruzada (474, mg.L⁻¹ a 491 mg.L⁻¹ = 103,59%).

El tiempo total de filtrado de los efluentes fue de 45 minutos, siendo el gavetero del carbón activado el que mostró la menor retención (15 minutos frente a 30 minutos). El sistema de tratamiento se considera aceptable pero limitado, ya que, aunque se descarta cierto porcentaje de remoción en los parámetros fisicoquímicos, no se alcanzan valores dentro del rango permisible en estas condiciones experimentales; además, la remoción de DBO5 fue baja, siendo inferior al 50%, se debe aclarar que existe poca investigación con el uso de minerales para el tratamiento ambiental en lagunas de oxidación.

DISCUSION

Las plantas de tratamiento de aguas residuales son fundamentales para lograr los objetivos de desarrollo sostenible en todo el mundo y garantizar el saneamiento de las ciudades, ya sean grandes o pequeñas. La eficiencia de estas infraestructuras depende de estudios y diseños adecuados, así como de las condiciones ambientales. Sin embargo, en regiones frías con heladas, la presencia de microcontaminantes y su impacto negativo en la bioquímica aún no se ha estudiado lo suficiente (VIDAL *et al*, 2023). Otro de los factores que limitan el funcionamiento de las plantas de tratamiento es el mantenimiento técnico que por lo general es muy caro, aun así son eficaces (IVANOVSKY *et al*, 2028).

Se han investigado diversas metodologías para mejorar la eficiencia de las plantas de tratamiento de aguas residuales mediante el uso de diferentes métodos e insumos. Entre ellos, destaca la aplicación de bentonita recubierta con quitosano, que ha demostrado ser altamente eficiente para eliminar la DQO y otros parámetros en hasta un 73%; esta eficiencia es significativamente superior a la encontrada en el caso de la laguna Espinar en Puno (LIGARAY *et al*, 2028). La ozonización puede ser una opción viable para mejorar la calidad de los efluentes en ciudades pequeñas o aquellas que no están conectadas al alcantarillado (YARGEAU *et al*, 2023).

Aunque ciertos minerales se usan en el tratamiento de aguas residuales, su eficiencia puede verse afectada por sus propiedades fisicoquímicas; las arcillas que es un grupo de minerales son capaces de absorber elementos como el fosforo, la variabilidad de las arcillas condicionan su efectividad (HACIOS-MANOĞLU *et al*, 2022). Por su parte el carbón activado tiene también sus

particularidades en la eficiencia del tratamiento de aguas residuales; si bien se logró un buen porcentaje de absorción, el biocarbón funcional (RM-BC) es más eficiente logrando niveles de eficiencia hasta de 99.74% en la eliminación del fosforo (YANG *et al*, 2023).

Finalmente, no parece haber un tratamiento ideal que funcione para todos los tipos de contaminantes, ya que cada caso requiere una consideración cuidadosa de las concentraciones y parámetros de calidad presentes. Lo que puede ser efectivo para unos contaminantes, no puede ser relevante para otros. Por lo tanto, los diseños de tratamiento deben ser cuidadosamente analizados para asegurar su eficiencia en el tratamiento de aguas residuales.

CONCLUSIONES

Se halló que, en los puntos de muestreo de la laguna de oxidación la DBO5 fue (P1: 74,0; P2: 43,0 mg/L) y la DQO (P1: 135,4; P2: 96,0 mg/L), por tanto, estuvieron por encima al valor recomendado por la norma DS N°004-2017-MINAM (DBO5: 5,0 mg/L; DQO: 20 mg/L). Aunque, los valores de la DBO5 y DQO superaron el valor permisible por la norma utilizada son biodegradables, pero se consume concentración elevada de oxígeno.

En el sistema de tratamiento mineral por arena silicatada y activación del carbón, donde el valor de la DQO después de la remoción fue 40,88%, la alcalinidad 76,99%. En el caso de la conductividad fue 44,18%, mientras la dureza 76,46%. El pH se mantuvo en la escala de neutralidad, pero los sólidos totales incrementaron siendo un posible error de contaminación cruzada (474, mg. L⁻¹ a 491 mg. L⁻¹ = 103,59%). En el caso de la DBO5, la remoción fue baja (<50%). De tal forma que, el sistema de tratamiento mineral halló remoción, pero en las condiciones experimentales, los parámetros fisicoquímicos no cumplieron con el valor permisible normativo.

REFERENCIAS

- BELLI-CARHUAYO, F. R.; ARGOTA-PÉREZ, G.; IANNAcone, J. Coeficiente de Biodegradabilidad en las Lagunas de Oxidación Angostura-Limon y Yaurilla, Ica Peru. *Biotempo*, 19, n. 2, p. 265-268, 2022.
- CÁÑEZ-COTA, A.; RENTERÍA, C. Why are municipal wastewater treatment plants abandoned in Mexico? When a more money policy approach is not enough. *Water Resources and Economics*, 43, p. 100226, 2023/07/01/ 2023.
- CHIEMCHAI SRI, W.; CHIEMCHAI SRI, C.; HAMJINDA, N. S.; JEENSALUTE, C. *et al.* Field investigation of antibiotic removal efficacies in different hospital wastewater treatment processes in Thailand. *Emerging Contaminants*, 8, p. 329-339, 2022/01/01/ 2022.
- CRITES, R. W.; TCHOBANOGLOUS, G.; CAMARGO, M.; PARDO, L. P. *Sistemas de manejo de aguas residuales: para núcleos pequeños y descentralizados*. 2000. 9584100440.
- DONG, X.; ZHANG, X.; ZENG, S. Measuring and explaining eco-efficiencies of wastewater treatment plants in China: An uncertainty analysis perspective. *Water Research*, 112, p. 195-207, 2017/04/01/ 2017.
- ENNS, D.; CUNZE, S.; BAKER, N. J.; OEHLMANN, J. *et al.* Flushing away the future: The effects of wastewater treatment plants on aquatic invertebrates. *Water Research*, 243, p. 120388, 2023/09/01/ 2023.
- ESPINOZA PÉREZ, A. T.; JORQUERA BRAVO, N.; VÁSQUEZ, Ó. C. A multi-objective solution approach for the design of a sustainable and robust system of wastewater treatment plants: The case of Chile. *Computers & Industrial Engineering*, 179, p. 109192, 2023/05/01/ 2023.
- FAN, L.; MOHSENI, A.; SCHMIDT, J.; EVANS, B. *et al.* Efficiency of lagoon-based municipal wastewater treatment in removing microplastics. *Science of The Total Environment*, 876, p. 162714, 2023/06/10/ 2023.
- GEERDINK, R. B.; SEBASTIAAN VAN DEN HURK, R.; EPEMA, O. J. Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges. *Analytica Chimica Acta*, 961, p. 1-11, 2017/04/08/ 2017.
- GHANDOURAH, M. A.; ORIF, M. I.; AL-FARAWATI, R. K.; EL-SHAHAWI, M. S. *et al.* Illegal pollution loading accelerate the oxygen deficiency along the coastal lagoons of eastern Red Sea. *Regional Studies in Marine Science*, 63, p. 102982, 2023/10/01/ 2023.
- HACIOSMANOĞLU, G. G.; MEJÍAS, C.; MARTÍN, J.; SANTOS, J. L. *et al.* Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, 317, p. 115397, 2022/09/01/ 2022.
- IVANOVSKY, A.; BELLES, A.; CRIQUET, J.; DUMOULIN, D. *et al.* Assessment of the treatment efficiency of an urban stormwater pond and its impact on the natural downstream watercourse. *Journal of Environmental Management*, 226, p. 120-130, 2018/11/15/ 2018.
- JUNEIDI, S. J.; SOROUR, M. T.; ALY, S. A. Proposed systematic approach for assessing different wastewater treatment plants alternatives: Case study of Aqaba city (South Jordan). *Alexandria Engineering Journal*, 61, n. 12, p. 12567-12580, 2022/12/01/ 2022.
- KOLEVA, M. N.; LIU, S.; STYAN, C. A.; PAPAGEORGIOU, L. G. Multi-objective Optimisation Approach for the Synthesis of Water Treatment Plants. *In: KRAVANJA, Z. e BOGATAJ, M. (Ed.). Computer Aided Chemical Engineering: Elsevier*, 2016. v. 38, p. 2379-2384.
- KUDŁAK, B.; WIECZERZAK, M.; YOTOVA, G.; TSAKOVSKI, S. *et al.* Environmental risk assessment of Polish wastewater treatment plant activity. *Chemosphere*, 160, p. 181-188, 2016/10/01/ 2016.

- LIGARAY, M.; FUTALAN, C. M.; DE LUNA, M. D.; WAN, M.-W. Removal of chemical oxygen demand from thin-film transistor liquid-crystal display wastewater using chitosan-coated bentonite: Isotherm, kinetics and optimization studies. *Journal of Cleaner Production*, 175, p. 145-154, 2018/02/20/ 2018.
- METCALF, L. Wastewater engineering: treatment and reuse. Metcalf & Eddy Inc. McGraw-Hill Inc., New York. Mohammed, AN and ElBably, MA (2016). Technologies of domestic wastewater treatment and reuse: options of application in developing countries. *JSM Environ Sci Ecol*, 4, n. 3, p. 1033, 2003.
- NOVOA VILLA, H. H.; ARIZACA AVALOS, A.; HUISA MAMANI, F. Efectos en los ecosistemas por presencia de metales pesados en la actividad minera de pequeña escala en Puno. *Revista de Investigaciones Altoandinas*, 24, p. 182-189, 2022.
- ROMERO, L. T. d. J.; CASTILLO, T. Y. Actualización del estado de las lagunas de estabilización de la provincia Mayabeque. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 39, p. 72-85, 2018.
- TREVIÑO, C. A.; CORTÉS, M. F. Método de diseño reducido para lagunas de estabilización. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, 7, n. 4, p. 729-742, 2016.
- VIDAL, B.; KINNUNEN, J.; HEDSTRÖM, A.; HEIDERSCHIEDT, E. *et al.* Treatment efficiency of package plants for on-site wastewater treatment in cold climates. *Journal of Environmental Management*, 342, p. 118214, 2023/09/15/ 2023.
- YANG, J.; MA, X.; XIONG, Q.; ZHOU, X. *et al.* Functional biochar fabricated from red mud and walnut shell for phosphorus wastewater treatment: Role of minerals. *Environmental Research*, 232, p. 116348, 2023/09/01/ 2023.
- YARGEAU, V.; SCHLAGETER, B.; ALUNGULESA, S.; GILLIS, P. L. *et al.* Integrated ozonation as a strategy for enhancing treatment of municipal wastewater in facultative sewage lagoons. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, n. 2, p. 109406, 2023/04/01/ 2023.
- ZENG, S.; CHEN, X.; DONG, X.; LIU, Y. Efficiency assessment of urban wastewater treatment plants in China: Considering greenhouse gas emissions. *Resources, Conservation and Recycling*, 120, p. 157-165, 2017/05/01/ 2017.

BIODEGRADACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA CON BACTERIAS FOTOSINTÉTICAS, ÁCIDO LÁCTICAS Y LEVADURAS

Fidel Huisa Mamani

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Luis Uber Montreuil Lázaro

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Américo Arizaca Avalos

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Emmanuel Hernán Tumy Gómez

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Jorge Gabriel Durant Broden

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Samuel Gallegos Copa

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Félix Abelardo Arizaca Torreblanca

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Owal Alfredo Velásquez Viza

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Pastor Contreras Wilber

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

Mishell Julisa Mamani Flores

Universidad Nacional del Altiplano Puno Perú

RESUMEN

El drenaje ácido de mina (DAM) es una problemática recurrente en diversas ubicaciones, con repercusiones perjudiciales significativas para el entorno ambiental. **Objetivo:** Evaluar la biodegradación de aguas acidas con bacterias fotosintéticas, ácido láctico y levaduras. **Métodos:** Se recolectaron muestras de drenaje ácido de mina (DAM) provenientes del proyecto minero Los Rosales, ubicado en la Región Puno; estas muestras fueron sometidas a un análisis para identificar la presencia de metales pesados, así como a una evaluación de parámetros fisicoquímicos. Posteriormente, se llevó a cabo un estudio experimental en el cual se aplicaron 30 ml de un agente biodegradante en estado líquido y 30 gramos en forma granular, con un período de retención hidráulica de 30 días. **Resultados:** Dentro de los parámetros fisicoquímicos, se logró elevar el pH promedio por encima de 6, estando dentro de la norma para calidad de agua además se alcanzó una mejora significativa en aspectos como la conductividad y la concentración de oxígeno disuelto. En cuanto a los metales pesados, se observó una notable reducción, oscilando entre el 33.34% para el zinc y un impresionante 99.45% para el cromo. **Conclusión:** La aplicación de bacterias biodegradantes son eficientes para mejorar la calidad de las aguas acidas de minas mejorando el pH y reduciendo la presencia de metales pesados con una alta eficiencia.

Palabras-clave: Ácidos Lácticos, Bacterias Fotosintéticas, Levaduras, Metales Pesados, Microorganismos.

INTRODUCCIÓN

El Drenaje Ácido de Mina (DAM), originado tanto por la actividad minera como por pasivos ambientales derivados de la presencia de minerales sulfurados, oxígeno y agua, constituye uno de los desafíos más acuciantes en términos de contaminación ambiental en diversas zonas del Perú. A lo largo de los años, se han explorado diversas estrategias para abordar este problema, demostrando algunas con mayor eficacia que otras. Sin embargo, el factor que ha influido de manera más significativa ha sido siempre el costo económico asociado a las medidas de remediación.

Biorremediación de aguas acidas de mina.

La minería ha generado residuos contaminantes en metales pesados y drenajes ácidos; los microorganismos, culpables de la contaminación, pueden usarse para contrarrestarla; los tratamientos convencionales con alcalinos limitados; enfoques con bacterias reductoras de sulfato y acumuladoras de metales muestran un potencial en humedales y sistemas diseñados, pero la actividad microbiana debe considerarse más en el diseño. (LEDIN; PEDERSEN, 1996). Globalmente, se generan grandes cantidades anuales de biosólidos a partir del tratamiento de aguas residuales; estos contienen materia orgánica y nutrientes, y se usan para mejorar suelos degradados en zonas mineras; la incorporación de biosólidos ha rehabilitado áreas mineras degradadas, mejorando el suelo y el ecosistema (WIJESEKARA; BOLAN; KUMARATHILAKA; GEEKIYANAGE *et al.*, 2016).

En determinadas investigación se abordaron el drenaje ácido de mina (DAM) usando bacterias reductoras de sulfato (SRB) con compuestos orgánicos de aguas residuales de Fischer Tropsch; la secuencia anaeróbica y aeróbica eliminó sulfatos y DQO, elevando pH y convirtiendo eficazmente el sulfuro (MAGOWO; SHERIDAN; RUMBOLD, 2020). La contaminación, principalmente de la minería, como el drenaje ácido de mina amenazan los ecosistemas; la biorremediación, que usa microorganismos para degradar contaminantes, es una opción sostenible, aunque enfrenta desafíos en su implementación a gran escala y en casos complejos de contaminación (ANEKWE; ISA, 2023).

Métodos biológicos activos y pasivos abordan el drenaje ácido de mina para reducir su impacto; factores cruciales como costos, terreno y gestión deben evaluarse en conjunto. Tendencias optimizan biorreactores para eficiencia espacial. Enfoque en diseño y ciclo de vida. Remedición de DAM puede recuperar metales, generando ingresos sostenibles. (YANG; LI; SUN, 2014). Se diseñaron 7 biorreactores pasivos para remediar drenajes ácidos de minas con diferentes tiempos de retención hidráulica (TRH). El TRH afectó bacterias sulfato reductoras (BSR), mostrando mayor remoción de sulfato y producción de sulfuro con tiempos cortos. La posición y el tiempo influyeron en la actividad microbiana (ESCOBAR, 2015).

Las arenas petrolíferas de Alberta, Canadá, provienen de la oxidación microbiana de hidrocarburos a lo largo del tiempo; los ácidos nafténicos (AN) tóxicos y persistentes están asociados con el betún y afectan el entorno; la extracción genera aguas tóxicas almacenadas en estanques, con posible biorremediación de AN mediante microorganismos, pero falta comprensión del microbioma funcional (WHITBY, 2022). La presencia de metales pesados en aguas residuales industriales causa riesgos ambientales; la biosorción, especialmente con consorcios microalgas-bacterias, ofrece una opción eficaz y económica; una revisión examina tratamientos convencionales y la eficacia de estos consorcios para biorremediar metales pesados en aguas residuales, con relevancia industrial y ambiental. (ZHAO; CHEAH; LAI; NG *et al.*, 2023).

Tratamiento del drenaje ácido de mina (DAM).

El drenaje ácido de mina (DAM) con metales, sulfatos y acidez afecta ambientes en países productores de carbón como China, EE. UU. y Canadá; la persistencia de DAM tras la extracción amenaza el medio ambiente y la salud; se ha examinado su formación, impacto y tecnologías de tratamiento, resaltando limitaciones y propuestas para su tratamiento y uso eficaz. (JIAO; ZHANG; SU; TANG *et al.*, 2023). Una forma de tratamiento es sintetizando el Fosfato de calcio de aguas residuales municipales (MWW) para tratar el drenaje ácido de mina (DAM) en Sudáfrica; la síntesis trató eficazmente y DAM mejoró el agua, mostrando una recuperación de minerales; este método podría abordar desafíos

en países en desarrollo, reducir impactos ambientales y apoyar los ODS de la ONU. (NEPFUMBADA; TAVENGWA; MASINDI; FOTEINIS *et al.*, 2023).

La recuperación de minerales en aguas residuales es de interés, un forma es usando magnesita, estruvita para tratar fosfato y amoníaco en aguas residuales municipales y drenaje ácido de mina que resulta muy eficaz para neutralizar DAM y atenuar contaminantes inorgánicos (MASINDI; FOSSO-KANKEU; MAMA-KOA; NKAMBULE *et al.*, 2022). Del mismo modo se recuperaron nanopartículas de CuS de drenaje ácido de mina (DAM) real y se evaluaron sus propiedades fotocatalíticas y antibacterianas; formándose CuS usando H₂S biogénico de un biorreactor sulfidogénico en DAM; estas propiedades y actividades se analizaron y compararon con CuS sintetizado de CuSO₄; las nanopartículas de CuS de DAM mostraron similitudes en propiedades y actividades, sugiriendo su potencial industrial vía biorremediación de metales (NANCUCHEO; SEGURA; HERNÁNDEZ; CANALES *et al.*, 2023).

Las Filipinas poseen abundantes recursos minerales, pero la minería puede impactar negativamente el entorno; El drenaje ácido de mina (DAM) resulta peligroso al exponer sulfuros al aire, agua y microorganismos; aunque se han propuesto tratamientos, falta un enfoque generalizado; la aplicación de un proceso analítico de jerarquía difusa esférica por sus siglas en inglés (SFAHP) permite seleccionar la tecnología óptima de tratamiento de DAM; el caso de estudio muestra que el biorreactor sulfidogénico (TSNFF + SB) es la opción más sostenible (LORIO; OPISO; RESABAL; BERNARDO-ARUGAY *et al.*, 2023). Si el DAM surge de la minería con impactos ambientales y socioeconómicos las opciones y aplicación de tecnologías activas y pasivas, sistemas híbridos e integración circular abordan DAM que debe considerar el tratamiento, valorización, ciclo de vida y desafíos, priorizando la economía circular, recuperación de agua y minerales (MASINDI; FOTEINIS; RENFORTH; NDIRITU *et al.*, 2022).

La creación de filtros utilizando relave minero y otros materiales para neutralizar drenajes ácidos de mina (DAM) con pH bajo; esta aplicación de Design Thinking en California, Santander, los filtros aumentaron el pH de DAM de 2.5 a 6.0-8.1. El relave arcilloso con calcio y carbonatos resultó efectivo para neutralizar el agua acida, mostrando un potencial para proyectos a gran escala que mitiguen problemas ambientales de acumulación de residuos (PARDAVÉ; SERRANO; CASTILLO, 2022).

Acido láctico, levaduras en el proceso de biodegradación de aguas acidas de mina

Son un conjunto de microbios autónomos que sintetizan compuestos valiosos a causa de secreciones de las raíces y los materiales orgánicos, utilizando la luz solar y el calor del suelo como recursos energéticos. Estos compuestos, que favorecen el desarrollo de las plantas, incluyen aminoácidos, ácidos nucleicos, moléculas bioactivas y azúcares (LEE; OH; KIM; KIM *et al.*, 2009). El ácido láctico ha sido utilizado históricamente en la conservación y fermentación de alimentos. En 1780, Scheele lo identificó en leche cortada, y en 1789, Lavoisier le dio el nombre. Pasteur en 1857 demostró que era un producto de fermentación microbiana, no parte de la leche. Aprobado por la FDA, es seguro como aditivo alimentario. Las bacterias ácido lácticas (BAL), como *Lactobacillus delbrueckii*, producen este ácido y contribuyen a su importancia (PARRA, 2010).

Las bacterias del ácido láctico (LAB) son Grampositivas, probióticas y versátiles, presentes en diversos entornos como alimentos, intestino humano, suelo y plantas. Tienen funciones amplias: seguridad alimentaria, crecimiento vegetal, salud animal y humana, control de plagas y biofertilización; una revisión minuciosa examina su papel en sistemas suelo-planta y su potencial como mejoradores sostenibles de la salud del suelo y las plantas (MURINDANGABO; KOPECKÝ; PERNÁ; NGUYEN *et al.*, 2023). También el uso combinado de microorganismos solubilizadores de fosfato (PSM) y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ como fertilizantes para remediar suelos agrícolas contaminados con uranio (U) resultan ser efectivos; la cepa PSM8 mostró alta capacidad de solubilización de fosfato y eliminación de U; adsorbió iones UO_2 en su superficie, produjo ácido láctico y liberó fosfato, formando compuestos estables que inmovilizaron el U (HE; DONG; ZHANG; ZHANG *et al.*, 2022).

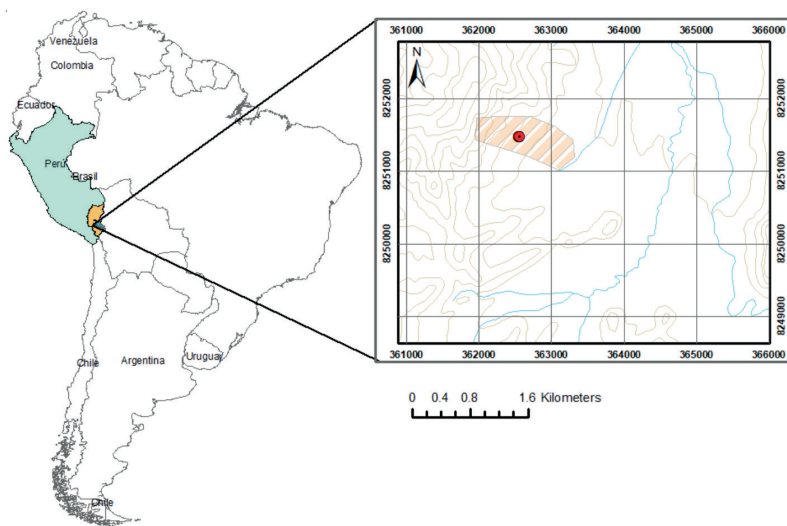
MÉTODOS

Características del estudio.

El proyecto minero Acumulación Los Rosales, un yacimiento rico en cobre y oro, está situado en el distrito de Vilque. Provincia de Puno, Región de Puno, en Perú. A lo largo de décadas pasadas, este yacimiento fue explotado sin

considerar los estándares ambientales, los cuales no eran obligatorios ni estaban regulados en ese entonces. Sin embargo, su reactivación actual ha obligado a la empresa a abordar estos pasivos mediante la implementación de medidas de control en los efluentes de la bocamina Candelaria. Estos efluentes, que promedian unos 20 litros por segundo anualmente, están siendo gestionados para cumplir con los requisitos ambientales actuales (Figura 1).

Figura 1. Ubicación del proyecto Acumulación los Rosales.



Determinación del potencial de hidrogeno y la concentración de metales pesados en la muestra inicial del DAM.

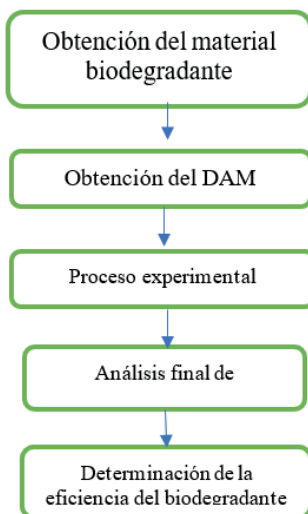
Para la determinación de la concentración de los metales pesados que sobrepasan los límites máximos permisibles en el DAM, se siguieron las consideraciones establecidas en el Protocolo Nacional de Monitoreo de la Calidad de los Cuerpos Naturales de Agua Superficial, que se encuentra en la Resolución Jefatural N°10-2016 (ANA, 2016). Las pruebas se realizaron en laboratorio de monitoreo y evaluación ambiental de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional del Altiplano (UNA-Puno), en la evaluación se consideró el Arsénico, Cadmio, Cromo, Cobre, Hierro, Plomo y Zinc que no superen los límites máximos permisibles.

La concentración de los parámetros fisicoquímicos se tomó en cuenta el Oxígeno disuelto, conductividad eléctrica, PH, potencial de oxidación/reducción, % de saturación de oxígeno disuelto, solidos totales disueltos, temperatura y presión atmosférica.

Determinación del porcentaje de biodegradación de la concentración de los metales pesados aplicando bacterias fotosintéticas, ácido láctico y levaduras del DAM.

Para la determinación de la dosis adecuada del biodegradante, para la remoción de los metales pesados; se siguió el siguiente proceso que se muestra en la Figura 2.

Figura 2 Método experimental aplicado.



Obtención del material biodegradante.

El biodegradante proviene de "Biodegradante Orgánicos E.I.R.L", una empresa que fomenta la sostenibilidad mediante la asistencia técnica y el uso de microorganismos beneficiosos; se obtuvieron 20 ml y 20 mg de biodegradante líquido y sólido, con 40 y 20 células efectivas respectivamente. También se obtuvieron 3 ml y 3 mg con 6 y 3 células efectivas.

Bacterias fotosintéticas (UFC) 107/cm³.- Rhodopseudomonas palustris, Rhodobacter sphaeroides (aka R. spheroides), Rhodobacter capsulatus, Synechococcus sp. PCC 6803 (Phorbol, Ethanol, Bufadienolides, Amino Butyric Gamma, polifenoles, flavonoides y ácidos fenólicos) Moringa oleifera Lam.

Bacterias ácido lácticas (UFC) 105/cm³.- Lactobacillus casei, Lactobacillus plantarum, Lactobacillus fermentum, Lactobacillus salivarius, Lactobacillus delbrueckii, Lactobacillus acidophilus, Lactobacillus helveticus, Lactobacillus rhamnosus, Lactobacillus kefirifaciens, Lactobacillus brevis.

Levaduras (UFC) 106 cm³.-Saccharomyces cerevisiae, Saccharomyces unisporus.

Aislamiento directo Ácido lácticas, fotosintéticas y levaduras

La siembra directa en concentraciones de 104 a 106 no manifestó ningún tipo de crecimiento en el medio que se usó; luego se probaron las concentraciones de 101 a 103, encontrándose que el 80% de las colonias eran catalasa positiva y solo 20% era catalasa negativa; esta distribución podría ser debido a la presencia limitada de estos microorganismos en la muestra, sugiriendo la necesidad de enfoques más específicos. Sin embargo, este enfoque no terminó la eficacia, ya que no se demostró algún crecimiento durante el período de incubación de cuatro semanas (OTERO, 2011).

Se llevó a cabo el vertimiento de drenaje ácido de minas (DAM) en cuatro recipientes de 20 litros cada uno. Luego, se inocularon 20 ml y 3 ml de biodegradable líquido, así como 20 mg y 3 mg de biodegradable en estado sólido en el primer y segundo recipiente, respectivamente. Un motor pequeño se utilizó para agitar el agua y lograr una mezcla eficiente entre el DAM y el biodegradable. La mezcla se mantuvo con un tiempo de retención hidráulica de 30 días, monitoreando los parámetros fisicoquímicos cada 3 días y los metales pesados al final del mes de duración del proceso experimental como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Proceso experimental.

Biodegradante	Dosis	Tiempo de retención hidráulica	Características a evaluar
En estado líquido	3 litros	31 y 32 días para metales pesados	Metales pesados (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn)
		30 días (monitoreo cada 3 días)	Parámetros fisicoquímicos (OD, C.E, PH, Potencial de Oxidación/Reducción Porcentaje de saturación de oxígeno disuelto, STD, T°, Presión atmosférica
En estado Sólido	3mg	31 y 32 días para metales pesados	Metales pesados (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn)
		30 días (monitoreo cada 3 días)	Parámetros fisicoquímicos (OD, C.E, PH, Potencial de Oxidación/Reducción, Porcentaje de saturación de oxígeno disuelto, STP, T°, Presión atmosférica

Análisis de los Parámetros Finales: Después de un período de 30 días en el que el DAM estuvo en contacto con cada biodegradante, se procedió a realizar un nuevo análisis de las concentraciones finales de los metales pesados y otros parámetros fisicoquímicos. Para el cálculo de la Eficiencia del Biodegradante se aplicó la siguiente fórmula para determinar la eficiencia del biodegradante.

$$E = \frac{Ci - Cf}{Ci} * 100$$

Donde:

E : Eficiencia del biodegradante (%)

Ci : Concentración inicial de parámetros

Cf : Concentración final de parámetros

RESULTADOS

Potencial de hidrogeno y concentración de metales pesados en la muestra inicial del DAM.

La Tabla 1 ilustra cómo las soluciones líquidas y granuladas remedian la composición de las aguas ácidas, beneficiando el tratamiento de aguas de pasivos ambientales y minas operativas mediante bacterias fotosintéticas, ácido láctico y levaduras. Para el Arsénico, el biodegradante sólido demostró mayor

eficiencia (0,815 mg/l vs. 1.105 mg/l en la solución líquida), resaltando la eficacia del biodegradante granulado.

Con relación al cadmio, los niveles de remediación son notables, alcanzando 0.1 mg/l con la forma granulada y 1.105 mg/l con la solución para biorremediación. En términos de cromo y hierro, la biorremediación es más eficiente con la forma granulada; mientras que, para cobre, plomo y zinc, la versión líquida es más efectiva. Aunque los metales pesados se reducen considerablemente, solo la biorremediación con producto granulado logra reducir el plomo por debajo de los límites máximos permisibles (LMP), a 0.01 mg/l. En contraste, el producto líquido reduce el plomo a 0.16 mg/l, siendo el único metal que cumple los LMP.

Tabla 1. Biorremediación de aguas acidas que contienen metales pesados.

Metales pesados (mg/l)	Símbolo	LMP	Agua acida	Biorremediación/líquido	Biorremediación/granulado
Arsénico	As	0,10	2	1.105	0.815
Cadmio	Cd	0,05	2.5	0.165	0.1
Cromo	Cr	0,10	1.8	0.015	0.01
Cobre	Cu	0,50	7.5	4.715	5.785
Hierro	Fe	2,00	117.5	88.955	40.825
Plomo	Pb	0,20	2	0.16	0.21
Zinc	Zn	1,50	3	1.86	2

En cuanto a los parámetros fisicoquímicos, el tratamiento bacteriano demuestra su eficacia en el pH, reduciendo la acidez de 2.95 a 6.51 con el biodegradante líquido y a 6.31 con el granulado, casi alcanzando la neutralidad. También mejora la conductividad eléctrica significativamente y el oxígeno disuelto se eleva de 59.1 en el agua ácida a 64 y 52.6, cumpliendo con los límites de calidad del agua. Para los sólidos totales disueltos, se reduce de 1281 ppm a 64-107.52 ppm, cumpliendo con regulaciones establecidas.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos en aguas acidas tratadas con biorremediadores.

Parámetros	Unid	Agua ácida	Biodegradante Líquido (3 ml)	Biodegradante Granulado (3 mg)	ECA agua*
pH	Unid. de pH	2.95	6.51	6.31	5.5 a 9.0
Conductividad eléctrica	μs/cm	2565	60.85	215.47	1000
Potencial Oxidación /Reducción	(Mv)ORP	569.2	255.62	283.5	S/E
Oxígeno Disuelto	(mg/l)	59.1	64	52.6	≥ 5
Solidos Totales disueltos	(ppm)Tds	1281	30.36	107.52	100

Categoría 4: Conservación del ambiente acuático E2: ríos sierra.

Fuente: * D.S. N° 004-2017-MINAM Estándar de calidad ambiental (ECA) para agua.

Eficiencia de la biodegradación de la concentración de los metales pesados aplicando bacterias fotosintéticas, ácido lácticas y levaduras.

En relación con la eficacia de la aplicación de bacterias fotosintéticas, ácido láctico y levaduras, se observa un alto grado de eficiencia en la remoción de metales. Para el cromo, la eficiencia supera el 99%, mientras que para el cadmio alcanza un 93.4% en forma líquida y 96% en forma granulada. El zinc, en cambio, muestra el comportamiento menos eficiente, con solo un 33% cuando se emplea en forma granulada y 38% en forma líquida. Para obtener una descripción detallada de la eficiencia del tratamiento, se pueden consultar los resultados en la Tabla 3.

Tabla 3. Eficiencia en el tratamiento de metales pesados con bacterias en DAM.

Metales pesados (mg/l)	Agua ácida	Biorremediación/ líquido	Biorremediación/ granulado	% Biorremediación/ líquido	% Biorremediación/ granulado
Arsénico	2	1.105	0.815	44.75	59.25
Cadmio	2.5	0.165	0.1	93.4	96
Cromo	1.8	0.015	0.01	99.17	99.45
Cobre	7.5	4.715	5.785	37.13	22.87
Hierro	117.5	88.955	40.825	24.29	65.26
Plomo	2	0.16	0.21	92	89.5
Zinc	3	1.86	2	38	33.34

DISCUSION

El tratamiento de aguas ácidas, generadas por la explotación mineral y actividades humanas, es una preocupación constante. Las soluciones varían desde métodos simples hasta complejos y costosos tratamientos. Las evaluaciones abarcan desde la formación y el impacto hasta la efectividad de las tecnologías y remediación (JIAO; ZHANG; SU; TANG *et al.*, 2023). La necesidad de integrar la economía circular, modelos y tecnologías óptimas es evidente, junto con la selección del proceso analítico de jerarquía difusa esférica para mejorar las opciones (LORIO; OPISO; RESABAL; BERNARDO-ARUGAY *et al.*, 2023).

Los costos en el tratamiento de aguas ácidas son de gran preocupación, especialmente en países en desarrollo. Por ello, se investiga cada vez más el uso de opciones como el empleo de relaves de proyectos mineros en operación como filtros para neutralizar el DAM (PARDAVÉ; SERRANO; CASTILLO, 2022). Otras alternativas en estudio incluyen tratamientos más elaborados, como el uso de microorganismos para sintetizar compuestos valiosos a partir de productos orgánicos, así como plantas bioacumuladoras de metales pesados que puedan formar aminoácidos, ácidos nucleicos y azúcares (LEE; OH; KIM; KIM *et al.*, 2009).

La utilización de bacterias sigue siendo un campo en exploración, limitado por la falta de investigación. El ácido láctico, actualmente empleado en conjunción con otros compuestos, previamente se utilizó en la conservación de alimentos (PARRA, 2010). Estas bacterias, presentes en diversos entornos, desempeñan un papel crucial en la vida de las personas y sus hábitats, presentando oportunidades para remediar los impactos de la actividad humana de manera sostenible (MURINDANGABO; KOPECKÝ; PERNÁ; NGUYEN *et al.*, 2023).

CONCLUSIONES

La eficacia de bacterias fotosintéticas, ácido láctico y levaduras como agentes biodegradables es destacable en la eliminación de metales pesados, como Arsénico, Cadmio, Cromo, Cobre, Hierro, Plomo y Zinc. Además, logran ajustar el pH a un rango entre 6 y 9. La aplicación del biodegradante líquido y granulado muestra diferencias notables antes y después del tratamiento. Las concentraciones iniciales de metales pesados en el DAM son: Arsénico 2 mg/l,

Cadmio 2.50 mg/l, Cromo 1.80 mg/l, Cobre 7.50 mg/l, Hierro 117.50 mg/l, Plomo 2 mg/l y Zinc 3 mg/l, con pH ácido de 2.45, excediendo los límites permisibles. El porcentaje de biodegradación a una dosis de 20 ml de biodegradante líquido muestra reducciones notables: Arsénico 49.50%, Cadmio 98.40%, Cromo 99.44%, Cobre 52.53%, Hierro 46.16%, Plomo 95%, Zinc 48%. Con 20 mg de biodegradante granulado, se obtiene: Arsénico 60.50%, Cadmio 96.40%, Cromo 100%, Cobre 30.93%, Hierro 98%, Plomo 91.50%, Zinc 45%. Estos resultados indican que ambos biodegradantes son efectivos a las dosis propuestas.

REFERENCIAS

- ANA. Protocolo de Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Autoridad Nacional del Agua-DGCRH. 2016.
- ANEKWE, I. M. S.; ISA, Y. M. Bioremediation of acid mine drainage – Review. *Alexandria Engineering Journal*, 65, p. 1047-1075, 2023/02/15/ 2023.
- ESCOBAR, R. M. C. Evaluación de bacterias sulfato reductoras presentes en reactores pasivos durante la remediación de drenajes ácidos de minas. 2015.
- HE, Z.; DONG, L.; ZHANG, K.; ZHANG, D. *et al.* Lactic acid bacteria induce phosphate recrystallization for the in situ remediation of uranium-contaminated topsoil: Principle and application. *Environmental Pollution*, 314, p. 120277, 2022/12/01/ 2022.
- JIAO, Y.; ZHANG, C.; SU, P.; TANG, Y. *et al.* A review of acid mine drainage: Formation mechanism, treatment technology, typical engineering cases and resource utilization. *Process Safety and Environmental Protection*, 170, p. 1240-1260, 2023/02/01/ 2023.
- LEDIN, M.; PEDERSEN, K. The environmental impact of mine wastes — Roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes. *Earth-Science Reviews*, 41, n. 1, p. 67-108, 1996/10/01/ 1996.
- LEE, S.-S.; OH, T. J.; KIM, J.; KIM, J.-B. *et al.* Bacteriocin from Purple Nonsulfur Phototrophic Bacteria, *Rhodobacter capsulatus*. *jbv*, 39, n. 4, p. 269-276, 01 2009.
- LORIO, C. T.; OPIISO, E. M.; RESABAL, V. J. T.; BERNARDO-ARUGAY, I. *et al.* Optimal treatment technology selection for acid mine drainage via spherical fuzzy analytic hierarchy process. *Minerals Engineering*, 202, p. 108260, 2023/11/01/ 2023.
- MAGOWO, W. E.; SHERIDAN, C.; RUMBOLD, K. Bioremediation of acid mine drainage using Fischer-Tropsch waste water as a feedstock for dissimilatory sulfate reduction. *Journal of Water Process Engineering*, 35, p. 101229, 2020/06/01/ 2020.
- MASINDI, V.; FOSSO-KANKEU, E.; MAMAKOA, E.; NKAMBULE, T. T. I. *et al.* Emerging remediation potentiality of struvite developed from municipal wastewater for the treatment of acid mine drainage. *Environmental Research*, 210, p. 112944, 2022/07/01/ 2022.

MASINDI, V.; FOTEINIS, S.; RENFORTH, P.; NDIRITU, J. *et al.* Challenges and avenues for acid mine drainage treatment, beneficiation, and valorisation in circular economy: A review. *Ecological Engineering*, 183, p. 106740, 2022/10/01/ 2022.

MURINDANGABO, Y. T.; KOPECKÝ, M.; PERNÁ, K.; NGUYEN, T. G. *et al.* Prominent use of lactic acid bacteria in soil-plant systems. *Applied Soil Ecology*, 189, p. 104955, 2023/09/01/ 2023.

NANCUCHEO, I.; SEGURA, A.; HERNÁNDEZ, P.; CANALES, C. *et al.* Bio-recovery of CuS nanoparticles from the treatment of acid mine drainage with potential photocatalytic and antibacterial applications. *Science of The Total Environment*, 902, p. 166194, 2023/12/01/ 2023.

NEPFUMBADA, C.; TAVENGWA, N. T.; MASINDI, V.; FOTEINIS, S. *et al.* Protocolo de Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Autoridad Nacional del Agua - DGCRH. 2023.

OTERO, J. V. Aislamiento, selección e identificación de actinomicetos, bacterias fotosintéticas no sulfurosas y bacterias ácido lácticas con potencial biofertilizante, a partir de suelos asociados al cultivo de plátano en la Costa Atlántica Colombiana. 2011. -.

PARDAVÉ, L. W.; SERRANO, U. B. S.; CASTILLO, M. C. H. Tratamiento de Drenajes Ácidos de Mina (DAM) mediante filtros elaborados con relave minero. *Revista Politécnica*, 18, n. 36, p. 115-125, 2022.

PARRA, R. Review: Bacterias ácido lácticas: papel funcional de los alimentos. Facultad de Ciencias Agropecuarias, 8 (1), 93-105. 2010.

WHITBY, C. Chapter Four - A microbial solution to oil sand pollution: Understanding the microbiomes, metabolic pathways and mechanisms involved in naphthenic acid (NA) biodegradation. *In*: BOHAN, D. A. e DUMBRELL, A. (Ed.). *Advances in Ecological Research*: Academic Press, 2022. v. 67, p. 231-287.

WIJESEKARA, H.; BOLAN, N. S.; KUMARATHILAKA, P.; GEEKIYANAGE, N. *et al.* Chapter 3 - Biosolids Enhance Mine Site Rehabilitation and Revegetation . *In*: PRASAD, M. N. V. e SHIH, K. (Ed.). *Environmental Materials and Waste*: Academic Press, 2016. p. 45-71.

YANG, Y.; LI, Y.; SUN, Q.-y. Archaeal and bacterial communities in acid mine drainage from metal-rich abandoned tailing ponds, Tongling, China. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24, n. 10, p. 3332-3342, 2014/10/01/ 2014.

ZHAO, D.; CHEAH, W. Y.; LAI, S. H.; NG, E.-P. *et al.* Symbiosis of microalgae and bacteria consortium for heavy metal remediation in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, n. 3, p. 109943, 2023/06/01/ 2023.

CONDIÇÕES HIDROQUÍMICAS DO LAGO GUAÍBA E PROPOSIÇÃO DE MEDIDAS DE RECUPERAÇÃO AMBIENTAL

Laura Martins Bueno

Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Eduardo Luceiro Santana

Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Idel Cristiana Bigliardi Milani

Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

RESUMO

Diante das problemáticas ambientais recorrentes, faz-se necessário avaliar e monitorar a qualidade da água em ecossistemas aquáticos, buscando controlar a contaminação e implementar medidas de recuperação. O presente estudo focou na análise das condições hidroquímicas do Lago Guaíba (Porto Alegre-RS) e propôs ações para sua gestão ambiental. A pesquisa se baseou em revisão bibliográfica e análise teórica dos dados públicos, expondo as problemáticas recorrentes no lago. Foi identificada poluição ligada ao esgoto lançado na bacia hidrográfica, causando aumento de coliformes, diminuição de oxigênio dissolvido e risco de eutrofização. Nesse contexto, medidas de recuperação são necessárias, como manejo adequado de resíduos, educação ambiental e proteção das margens. Medidas corretivas envolvem a remoção de plantas aquáticas, limpeza do fundo e melhoria da aeração da água. Além dos benefícios diretos, a recuperação do Lago Guaíba impactará positivamente a qualidade de vida das comunidades ao seu redor.

Palavras-chave: Qualidade da Água, Lago Guaíba, Gestão Ambiental.

INTRODUÇÃO

A qualidade da água é resultado de fenômenos naturais e antrópicos, influenciada de modo geral, pelo uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica. No Brasil, as principais origens da degradação desse recurso hídrico são os efluentes domésticos e industriais, desenvolvendo degradação ecológica e sanitária, com danos ecológicos, econômicos e sociais (ESTEVES; MENEZES, 2011). O acesso à água deve ser garantido sob o aspecto de disponibilidade quantitativa e qualitativa, sendo utilizada para atender necessidades pessoais, econômicas e sociais.

Torna-se indispensável a proteção dos recursos naturais, por meio da avaliação e monitoramento destes, além do desenvolvimento de projetos e a indicação de alternativas que visem reduzir a contaminação, com medidas de recuperação que se adequem a área degradada, levando em conta a relação custo-benefício, o correto diagnóstico ambiental, a natureza dos contaminantes e as características das questões hidrogeológicas (SANTOS *et al.*, 2021).

O Lago Guaíba é a principal fonte de abastecimento hídrico do município de Porto Alegre, capital do Rio Grande do Sul, possui importância ambiental, econômica e histórico-cultural para a região. Entretanto, ao longo dos séculos o Lago enfrenta problemas de qualidade devido ao descuido histórico e urbanização. Os efeitos da poluição persistem até os dias atuais, ainda que o Lago detenha relação direta com a qualidade de vida das populações que usufruem direta ou indiretamente de suas águas (ANDRADE *et al.*, 2019).

Diante do exposto, o presente estudo tem como intuito identificar e avaliar as condições hidroquímicas do Lago Guaíba (Porto Alegre, RS), sugerindo ações de recuperação que visem a melhoria das condições gerais de qualidade do Lago, como forma a contribuir para sua gestão ambiental.

MÉTODOS

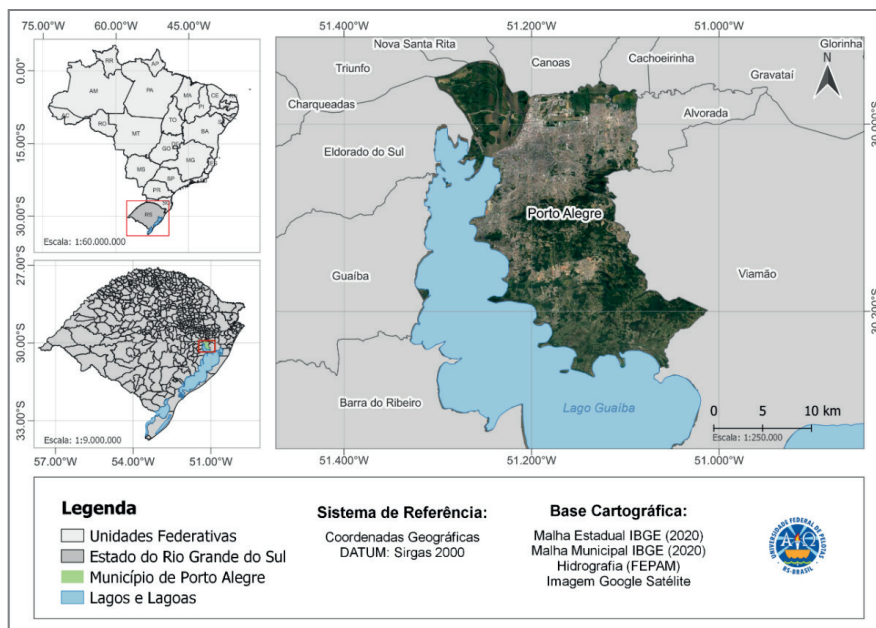
Foi conduzida uma análise teórica das condições hidroquímicas do Lago Guaíba, utilizando revisão bibliográfica de fontes em bases de dados públicos como Scielo, Google Acadêmico e Periódico Capes. A busca, realizada entre abril e dezembro de 2022, empregou palavras-chave como "Lago Guaíba", "Corpos

Hídricos Porto Alegre", "Poluição Lago Guaíba", "Corpos Hídricos Lago Guaíba" e "Remediação Lago Guaíba".

Área de estudo

O Lago Guaíba está inserido na região metropolitana de Porto Alegre/RS, localiza-se nas coordenadas 29°55' – 30°24' latitude Sul e 51°01' – 51°20' longitude Oeste, Rio Grande do Sul, Brasil (ANDRADE *et al.*, 2019). Na Figura 1 se pode visualizar a localização do Lago Guaíba e Porto Alegre/RS.

Figura 1. Localização do Lago Guaíba e Porto Alegre/RS.



O Lago Guaíba caracteriza-se como o principal manancial de abastecimento hídrico de Porto Alegre, dispõe de uma área de 496 km², com início no centro da capital gaúcha e estendida até encontrar a Laguna dos Patos. Possui comprimento de 50 km e largura máxima de 20 km, estando situado a 4 m acima do nível do mar, com profundidade média de 2 m chegando até 12 m em áreas de navegação e uma máxima pontual de 31 m na Ponta de Itapuã (DMAE, 2022).

RESULTADOS

Qualidade da água do Lago Guaíba

O estudo realizado por Bendati *et al.* (2000) focou na avaliação da qualidade das águas do Lago Guaíba, mediante análise e interpretação de dados do monitoramento realizado pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto - DMAE visando determinar as condições de qualidade da água, subsidiando-a para atuação do Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Lago Guaíba na elaboração de proposta de enquadramento de suas águas.

Os autores utilizaram dados de coletas trimestrais de maio de 1998 a fevereiro de 2000, em 24 pontos de coleta, sendo avaliadas 192 amostras com profundidades médias variando de 1,5 metros a 8,3 metros. Além disso, as amostras foram coletadas em embarcações de pequeno porte, com bomba de sucção e mantidas refrigeradas até o momento de análise. O trabalho determinou os parâmetros físico-químicos pH, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), fosfato total, turbidez, sólidos totais, coliformes fecais e nitrato. Os resultados obtidos foram avaliados através do Índice de Qualidade da Água (IQA) e a partir de critérios estabelecidos na Resolução 20 do CONAMA.

O estudo de Bendati *et al.*, (2000) levou em consideração a classificação da qualidade da água segundo o Índice de Qualidade da Água com intervalos de 0 a 25 considerando como ambiente "Muito Ruim", de 26 a 50 "Ruim", 51 a 70 como "Regular", 71 a 90 como "Bom" e 91 a 100 condição "Excelente". Em relação aos critérios estabelecidos na Resolução 20/86 do CONAMA, foram utilizados os limites estabelecidos para cada classe como ilustra a Tabela 1.

Tabela 1. Limites estabelecidos para cada classe do CONAMA.

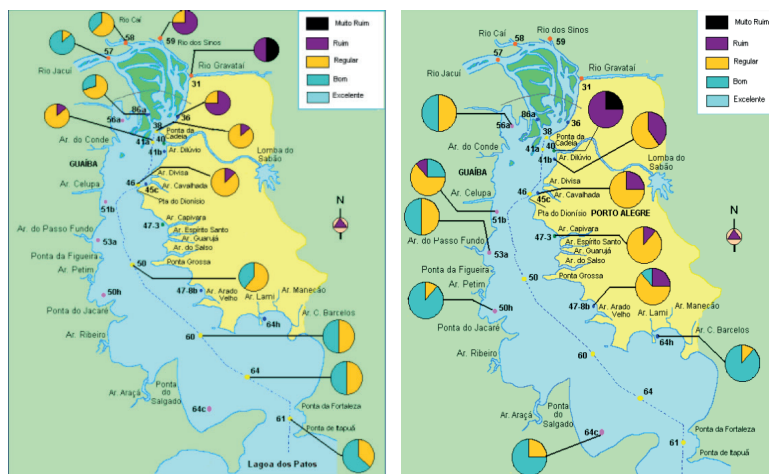
Características	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
OD (mg/LO ₂)	6	5	4	2
PH	6 a 9	6 a 9	6 a 9	6 a 9
DBO (mg/LO ₂)	3	5	10	-
*NO ₃ (mg/LO ₂)	44,3	44,3	44,3	-
PO ₄ Total (mg/LPO ₄)	0,077	0,077	0,077	-
Turbidez (UNT)	40	100	100	-
Coliformes Fecais (NMP org./100ml)	200	1000	4000	-

Na resolução 20, expressos como nitrogênio (N) e fósforo (P).

Fonte: Resolução 20 CONAMA (1986).

Para análise dos resultados, Bendati *et al.* (2000) dividiu o Lago Guaíba em regiões, entre elas, a Região do Delta do Jacuí e Formadores, o Canal de Navegação, Margem à Esquerda e Margem à Direita. Em relação ao Índice de Qualidade da Água, obteve os resultados na Região do Delta do Jacuí e canal de navegação (Figura 2a), margem esquerda e margem direita do Lago Guaíba.

Figura 2. Distribuição de pontos amostrais e resultados da aplicação do IQA utilizadas no estudo de Bendati *et al.* (2000), em a) Região do Delta do Jacuí e canal de navegação; b) margem esquerda e margem direita do Lago Guaíba.



Fonte: Bendati *et al.* (2000).

O estudo de Bendati *et al.* (2000) concluiu que a qualidade da água do Lago Guaíba, durante o período entre 1998 e 2000, estava enquadrada na Classe 4 de acordo com os critérios da Resolução 20/86 do CONAMA. Essa classificação é

próxima à Porto Alegre, o Lago Guaíba apresenta em parte áreas de Classe 1 e 2 (Figura 3), sendo necessária nas áreas mais comprometidas a adoção de medidas de saneamento básico e educação ambiental para preservação.

Figura 4. Localização dos oito pontos de monitoramento no Lago Guaíba.

Fonte: Andrade e Garss (2018).

Segundo o estudo de Andrade e Garss (2018), seis pontos estão localizados à jusante do antigo ponto de lançamento de esgotos da Ponta da Cadeia, interrompido com a implantação da ETE Serraria e os pontos 86A e 36 à montante do antigo lançamento, sendo consideradas fora da área de influência direta. Os principais resultados obtidos no estudo citado encontram-se na Figura 5 e os autores observaram ter ocorrido a diminuição nos teores médios de todos os parâmetros avaliados, sendo eles *Escherichia coli*, da Demanda Bioquímica de Oxigênio, do nitrogênio amoniacal e do fósforo total nos pontos a jusante do antigo ponto de lançamento. Já em relação à montante não foi constatada diminuição significativa nos teores médios dos parâmetros avaliados.

Figura 5. Estatísticas de parâmetros antes (jul-2020 a mar-2014) e depois (abr-2014 a jul-2017) da implantação da ETE Serraria, Lago Guaíba/RS.

Parâmetro (unidade)	36		86A		38		50		60		41B		45E		47-8D		
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	
DBO (mgO ₂ /L)	N	46	27	46	12	14	25	32	27	31	12	46	27	46	15	47	12
	Min.	0,3	0,7	0	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
	Máx.	3,3	3	3,4	1,3	1,8	1,9	2,2	1,4	3,4	1,4	4,3	3,6	2,5	1,5	3,3	1,5
	Média	1,47	1,49	0,81	0,63	0,90	0,70	1,00	0,64	1,03	0,84	1,80	1,41	1,01	0,72	1,25	0,97
	DP	0,63	0,54	0,61	0,28	0,47	0,40	0,55	0,35	0,79	0,34	0,80	0,70	0,45	0,34	0,86	0,37
	Mediana	1,40	1,40	0,60	0,60	0,85	0,50	0,9*	0,5*	0,90	0,90	1,6*	1,2*	0,95*	0,6*	1,00	1,00
ECOLI (logNMP/100mL)	N	47	41	47	13	16	25	32	29	32	12	47	35	48	16	49	14
	Min.	3,255	3,041	1,255	1,869	1,415	1,322	1,079	0,000	0,000	0,000	3,041	2,799	2,491	2,000	0,000	1,477
	Máx.	4,447	4,519	3,462	3,415	4,740	3,380	3,255	2,663	3,301	2,362	4,740	4,556	4,000	4,415	3,301	2,699
	Média	3,800	3,810	2,390	2,274	2,845	2,426	2,228	1,844	1,650	1,557	4,081	3,618	3,400	2,984	1,839	2,219
	DP	0,287	0,305	0,497	0,402	0,903	0,645	0,570	0,649	1,058	0,662	0,331	0,357	0,309	0,607	0,941	0,392
	Mediana	3,806	3,875	2,415	2,279	2,741	2,380	2,362*	2,041*	1,936	1,572	4,114*	3,580*	3,380*	3,000*	1,949	2,263
NH ₃ (mgV/L)	N	53	28	47	12	15	24	32	23	32	10	47	27	47	12	49	12
	Min.	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,250	0,000	0,150	0,110	0,000	0,000
	Máx.	3,290	1,380	0,510	0,150	1,520	0,800	0,770	1,100	0,720	0,250	1,900	1,140	1,380	0,800	1,270	0,540
	Média	0,968	0,508	0,077	0,051	0,409	0,194	0,245	0,156	0,146	0,079	0,875	0,522	0,624	0,298	0,381	0,255
	DP	0,552	0,368	0,112	0,049	0,404	0,234	0,224	0,239	0,190	0,082	0,305	0,257	0,314	0,173	0,328	0,153
	Mediana	0,970*	0,400*	0,025	0,050	0,310	0,130	0,120	0,110	0,100	0,060	0,850*	0,470*	0,600*	0,260*	0,370	0,230
PTOT (mgP/L)	N	45	27	46	12	15	23	31	24	32	11	46	27	48	15	49	13
	Min.	0,010	0,090	0,005	0,039	0,030	0,050	0,050	0,056	0,060	0,046	0,060	0,087	0,070	0,080	0,010	0,086
	Máx.	0,390	0,230	0,030	0,141	0,260	0,170	0,160	0,200	0,170	0,120	0,260	0,210	0,190	0,138	0,390	0,130
	Média	0,165	0,145	0,085	0,068	0,099	0,095	0,097	0,103	0,102	0,083	0,164	0,148	0,122	0,104	0,124	0,106
	DP	0,068	0,039	0,092	0,027	0,058	0,031	0,028	0,034	0,026	0,023	0,041	0,033	0,027	0,020	0,078	0,013
	Mediana	0,150	0,132	0,067	0,062	0,080	0,088	0,090	0,093	0,094	0,077	0,170	0,148	0,120*	0,101*	0,110	0,105

Fonte: Andrade e Garss (2018).

O estudo realizado por Andrade e Garss no ano de 2018 confirmou a melhoria na qualidade da água do Lago Guaíba, relacionado a instalação

da Estação de Tratamento de Esgoto Serraria. Em relação aos parâmetros, observaram que no ponto 50, houve melhoria significativa de DBO, quanto a contaminação fecal, os pontos 50, 41B e 45E reduziram os teores de ECOLI. Além disso, o ponto 45E apresentou melhoria em relação aos parâmetros NH₃ e PTOT. Os autores indicaram com o estudo a significativa importância de investimentos e obras de saneamento na região de Porto Alegre (RS) como forma de melhorar as condições hidroquímicas do Lago Guaíba.

Além dos estudos detalhados anteriormente, cabe destacar que a Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler (FEPAM) realiza o monitoramento das águas superficiais de todo território do Rio Grande do Sul, abrangendo suas regiões hidrográficas (Guaíba, Litoral e Uruguai). O monitoramento vem sendo realizado desde o ano 2000, em parceria com a Agência Nacional de Águas, possui periodicidade e parâmetros definidos no programa Qualiáguas, que tem como objetivo a padronização de critérios e métodos de monitoramento de qualidade da água superficial, os parâmetros analisados são Oxigênio Dissolvido, Demanda Bioquímica de Oxigênio, Fósforo Total, Nitrogênio amoniacal e Escherichia Coli, e no ano são feitas ao todo quatro coletas, sendo realizadas aproximadamente com intervalo de 3 meses.

O monitoramento realizado no Lago Guaíba se dá em 4 pontos amostrais, os quais podem ser visualizados na Tabela 3. Os principais resultados e conclusões decorrentes deste monitoramento vem sendo publicados mediante relatórios anuais da qualidade da água e sendo disponibilizados no site da FEPAM. O último relatório disponibilizado pela instituição foi divulgado em 2020, contendo dados de qualidade da água avaliados em 4 dias distintos. O Relatório do ano de 2019 é de apenas de uma das 4 estações de monitoramento sendo ela a estação 87442000. Os dados de qualidade da água presente neste relatório podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 3. Dados das estações de monitoramento realizadas pela FEPAM no Lago Guaíba.

Código da estação	Latitude	Longitude	Recursos Hídrico	Bacia Hidrográfica	Municípios
87442000	-30,01	-51,22	Lago Guaíba	Lago Guaíba	Porto Alegre
87460020	-30,1	-51,27			Lago Guaíba - Laguna dos Patos
87460175	-30,2	-51,26			
87242030	-30,37	-51,07			

Fonte. FEPAM (2020).

Tabela 4. Dados de qualidade da água no Lago Guaíba disponibilizados pela FEPAM.

Código da estação	Data da coleta	Oxigênio Dissolvido (OD) (mg/L)	DBO (mg/L)	Fósforo total (mg/L)	Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	E coli (NMP 100 mg/L)
87442000	13/02/2019	3,96	2	0,389	0,625	579,4
87442000	15/05/2019	7,83	1	0,099	0,431	275
87442000	15/08/2019	7,46	1	0,102	0,558	1413,6
87442000	13/11/2019	5,74	2	0,138	0,27	137,2

Fonte. FEPAM (2020).

O relatório da FEPAM (2020) avaliou a qualidade da água do Lago Guaíba com base em uma comparação entre dados de monitoramento e os padrões estabelecidos na Resolução nº 357/2005 do CONAMA, além do enquadramento nas classes de qualidade. Nessa análise abrangente, diversos parâmetros foram considerados, incluindo o nível de oxigênio dissolvido, a presença de *Escherichia coli* e os níveis de fósforo total. Os resultados apresentaram variações significativas, sendo o fósforo total uma área de preocupação, indicando a presença de problemas de eutrofização relacionados a esgoto, drenagem pluvial, efluentes industriais e áreas agrícolas.

A análise da FEPAM constatou momentos de má qualidade da água, enfatizando a necessidade de monitoramento contínuo para a gestão eficaz dos recursos hídricos. A série histórica de dados ajuda a entender a evolução do recurso hídrico e a direcionar medidas de melhoria.

Além do monitoramento que vem sendo realizado pela FEPAM, o Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre (DMAE) também realiza monitoramento em forma contínua, englobando variação espaço-temporal em 15 pontos distintos, totalizando cerca de 2.250 análises por ano para verificação de 26 parâmetros de qualidade da água. Alguns dados advindos desse

monitoramento foram descritos no presente trabalho, quando foi detalhado o estudo realizado por Bendati *et al.* (2000).

Porém, cabe destacar que os dados brutos dos programas de monitoramento ambiental não estão disponíveis na plataforma do DMAE e da FEPAM, dificultando a avaliação espaço-temporal dos mesmos. Sendo assim, a partir dos trabalhos expostos no presente estudo, pode-se observar que diversos parâmetros de qualidade da água do Lago Guaíba estão fora dos padrões aceitáveis para os diversos usos do Lago. Dentre os parâmetros avaliados pelos diversos autores aqui citados o parâmetro recorrentemente indicado como fora dos padrões de qualidade e que prejudica o corpo hídrico é o de coliformes (fecais, totais e *Escherichia Coli*), relacionado principalmente à contaminação proveniente dos esgotos domésticos, lançados na região do Lago Guaíba.

A inserção de esgotos no Lago Guaíba afeta o parâmetro de coliformes e consequentemente reduz os teores de oxigênio dissolvido na água, reduzindo o poder de depuração aquática dos poluentes, aumentando a toxicidade aquática do Lago Guaíba e consequentemente nas condições hidroquímicas da Laguna dos Patos a qual está interligada ao Lago. A alteração da qualidade da água do Lago Guaíba implica diretamente nos diferentes usos, sejam eles para consumo humano, irrigação, industrial e também afeta a biodiversidade aquática, portanto, apresenta a necessidade de adoção de procedimentos de controle e vigilância para monitoramento da água.

As mudanças na qualidade da água do lago têm consequências diretas para diversos usos, incluindo o consumo humano, a irrigação e a biodiversidade aquática. Particularmente, a região próxima a Porto Alegre apresenta uma carga significativamente maior de poluição, indicando que ações de mitigação e recuperação ambiental são essenciais para sustentar os diferentes usos da água no local. Entretanto, é importante ressaltar que os estudos disponíveis são limitados em termos de variabilidade espacial e temporal, o que dificulta a obtenção de uma avaliação precisa e abrangente do ambiente aquático do Lago Guaíba.

DISCUSSÃO

O controle da poluição no Lago Guaíba é desafiador devido à sua ampla bacia de drenagem, que o torna receptivo à poluição das sub-bacias e rios

adjacentes, notadamente do Rio Jacuí, dos Sinos, Caí e Gravataí. As múltiplas fontes de poluição vêm de várias cidades na região metropolitana de Porto Alegre, complicando a recuperação ambiental. Embora diversas influências antropogênicas afetem o lago, Basso (2012) ressalta que a contaminação predominante resulta da carga orgânica dos esgotos domésticos de Porto Alegre. Estudos pelo DMAE indicam que, apesar de variações na qualidade, os danos maiores se concentram nas áreas marginais, onde a dispersão de poluentes é limitada (DMAE, 2022).

Diversos estudos como os de Menegat *et al.* (2006); Menegat e Carraro (2009) indicam que o tempo de residência das águas do Lago Guaíba é elevado, ou seja, as águas ficam retidas no reservatório por um grande período de tempo, o que gera menor circulação de suas águas e consequentemente acarretando a menor diluição dos poluentes. Segundo Laybauer e Bidone (2001) apenas a estreita região do canal de navegação apresenta uma hidrodinâmica diferente do restante do Lago, com um tempo de residência reduzido, permitindo nesse local a depuração dos poluentes com maior facilidade. Desta forma, percebe-se que as águas marginais possuem baixos teores de oxigênio, temperaturas mais elevadas, menor capacidade de autodepuração associadas ao maior aporte de esgotos e poluentes e à baixa hidrodinâmica característica de lugares mais rasos de corpos hídricos.

Já estão em curso medidas preventivas e corretivas para aprimorar a qualidade da água do Lago Guaíba, como a instalação de emissário subfluvial para descarte de esgoto e programas governamentais como “Rio Guaíba,” “Guaíba Vive” e “Pró-Guaíba” visando despoluir o lago, junto com monitoramento contínuo de qualidade pelo DMAE. No entanto, apesar desses esforços, os estudos indicam que a qualidade ainda não é satisfatória. O Programa Integrado Socioambiental (PISA), promovido pela Prefeitura de Porto Alegre desde os anos 2000, busca melhorar a qualidade de vida e a balneabilidade das águas do lago. A restauração do Lago Guaíba é um desafio, requerendo a implementação conjunta de medidas preventivas e corretivas para alcançar resultados eficazes.

Medidas Preventivas

Dentre as estratégias de controle e recuperação ambiental de corpos hídricos destaca-se a categoria denominada de Medidas Preventivas (THOMANN; MUELLER, 1987; VON SPERLING, 1995). Essas medidas possuem foco na recuperação do ecossistema aquático com atuação na bacia hidrográfica como forma de reduzir as fontes de poluentes externos ao ambiente em foco. As medidas preventivas visam principalmente agir como forma a prevenir a entrada de poluentes, sejam por ações de conscientização quanto ações efetivas relacionadas aos esgotos ou à drenagem pluvial (ESTEVES; MENEZES, 2011). Em relação ao Lago Guaíba, para definição das medidas preventivas que podem vir a ser adotadas é necessário pensar em quais os principais usos da bacia hidrográfica e do próprio Lago, que acabam carreando poluentes de forma direta ou indireta. Dentre os usos já citados, destacam-se os usos para transporte, navegação, pesca, turismo, lazer, descarte de efluentes “in natura” ou após algum tipo de tratamento e captação para abastecimento hídrico.

Inicialmente, sugere-se identificar os usos da bacia hidrográfica, como lazer e pesca, e criar um programa de Educação Ambiental em parceria com entidades ambientais e centros de pesquisa. Isso visa conscientizar sobre a importância do lago e como ações diárias afetam a qualidade da água, incluindo medidas para reduzir o descarte inadequado de resíduos. Além da educação, são propostas medidas práticas, como a instalação de lixeiras estratégicas em parceria com sistemas de coleta de resíduos urbanos.

Na bacia hidrográfica, a identificação de fontes de poluição, incluindo resíduos líquidos e sólidos, é destacada. Parcerias com órgãos ambientais e empreendedores podem ajudar a identificar e corrigir fragilidades no sistema de monitoramento e a cumprir as leis ambientais. Devem ser incentivadas ações de tratamento de esgoto, incluindo a remoção de nutrientes por tratamento terciário antes do lançamento de esgoto no Lago Guaíba. Deve-se avaliar a possibilidade de lançamento dos esgotos, que hoje aportam ao Lago Guaíba, para outra bacia hidrográfica ou lagos ou represas que tenham maior capacidade de autodepuração ou que tenham um tempo de residência menor assim tendo menor potencial de poluição aquática.

Outro uso na bacia hidrográfica e no próprio Lago Guaíba está associado a atividade de mineração, prática esta que pode causar significativos impactos ambientais os quais são minimizados dentro do processo de licenciamento ambiental. Porém, devem ser identificadas se as práticas de mineração ocorrentes na região ocorrem de forma regular ou se existe alguma ocorrendo de forma clandestina para que possam ser regularizadas. Além disso deve-se avaliar constantemente as práticas de mineração de forma legalizada e verificar se existem novas tecnologias que possam vir a ser adotadas, como forma a minimizar os impactos da mesma, como por exemplo, identificar quais os sítios de mineração são menos impactantes, qual o período hidroclimatológico mais adequado para realização da atividade, tal identificação pode ser auxiliada por pesquisadores de diferentes instituições, mediante parcerias que visem não apenas o lucro da extração, mas a adoção de práticas mais corretas ambientalmente e que até podem aumentar o lucro através de otimização dos processos de extração e destinação final.

Além das medidas preventivas supracitadas pode-se avaliar a adoção de práticas mais efetivas de controle da drenagem pluvial da bacia hidrográfica, como forma a reduzir o aporte natural e/ou antropogênico de elementos ao Lago Guaíba. Para tanto, faz-se necessária a identificação de áreas frágeis que possam estar potencializando o transporte superficial e subsuperficial para as águas do Lago e logo após identificar locais nos quais podem ser potencializadas áreas verdes ao longo das margens do Lago ou dos principais tributários. Deve-se avaliar os potenciais impactos de poluição, associados aos tributários, e até mesmo pensar em algum desvio desses tributários para que reduza o aporte de poluentes ao Lago Guaíba.

Além disso devem ser adotadas medidas de proteção das matas ciliares já existentes na bacia hidrográfica, devido ao fato de estas protegerem o Lago Guaíba e seus tributários mediante barramento e redução do assoreamento do Lago, reduzindo a erosão, além de realizar a filtração de poluentes proporcionando e proteção aos organismos aquáticos como os peixes.

Apesar da dificuldade da adoção de práticas preventivas para minimização dos impactos ambientais ao Lago Guaíba, estas são imprescindíveis. Acredita-se que se pensadas e efetivamente construídas com parcerias entre governo municipal, estadual e federal e contando com a participação das

universidades, centros de pesquisa, órgãos ambientais e principalmente da sociedade, a mudança ambiental efetivamente poderá ocorrer trazendo melhor qualidade de vida e qualidade ambiental a todos.

Medidas Corretivas

O diagnóstico ambiental é ponto primordial para o conhecimento do corpo hídrico e assim, desenvolvimento da análise de impactos negativos ou positivos, deste modo, quando negativos propõem-se medidas corretivas que visem diminuir seus efeitos (DIODATO, 2004). Sendo assim, a partir do diagnóstico é possível realizar a recuperação de ecossistemas baseado na escolha de métodos, podendo estes serem físicos, químicos ou biológicos.

As medidas corretivas aqui sugeridas, levaram em consideração que o Lago Guaíba é um corpo hídrico predominantemente com sedimentos de fundo arenoso, de profundidade média de 2 metros, possui alto tempo de residência e que os resultados de diferentes estudos de sua qualidade indicam que este possui baixos teores de oxigênio dissolvido associado a elevada carga de material orgânico e com coliformes em sua composição.

O Lago Guaíba, por possuir significativo potencial de eutrofização associado ao alto tempo de residência e a elevada carga antropogênica, principalmente em sua seção mais marginal e mais rasa, contém abundância de energia, e sua recuperação necessita focar na redução desta energia, por meio de diminuição da carga de nutrientes e compostos orgânicos presentes em suas águas superficiais, águas intersticiais e sedimentos de fundo.

Dentre as diferentes medidas físicas de recuperação de ecossistemas aquáticos, sugere-se inicialmente a adoção de uma medida preliminar e altamente relevante que é a de retirada de macrófitas aquáticas, caso estas estejam presentes em excesso e associadas à poluição aquática no Lago Guaíba. Devido às variações de vazão, essas plantas prosperam em regiões com alta poluição e tempos de residência longos. Normalmente as macrófitas conseguem se desenvolver em regiões com alta carga antropogênica, associada a nitrogenados e fosfatados, em regiões com tempos de residência mais elevados, associados a baixas profundidades. Logo, espera-se que as macrófitas desenvolvam-se apenas nas regiões marginais do Lago Guaíba e próxima à região metropolitana

de Porto Alegre. Recomenda-se removê-las manualmente ou com ancinhos, priorizando áreas marginais e urbanas. Pompêo (2017) indica diversos procedimentos de controle usualmente aplicados, sendo o método mais simples o da remoção manual, com pás, facas ou mesmo outros pequenos instrumentos de corte manuais, os quais podem ser utilizados em parte das margens do Lago Guaíba de mais fácil acesso. Existem outras possibilidades de retirada das macrófitas a ser avaliado para o caso do Lago Guaíba, que são as ceifa-deiras mecânicas, ou seja, máquinas flutuantes de grande porte que além de cortar recolhem as macrófitas aquáticas. Recomenda-se avaliar os locais nos quais estiverem presentes as macrófitas aquáticas, analisando sua densidade e possibilidade de acesso às mesmas e é claro o custo de cada alternativa de remoção das macrófitas aquáticas. Porém, é relevante salientar que mesmo com custos mais elevados, o controle mecânico parece ser o mais eficiente, podendo estar associado a coletas manuais em determinadas porções do Lago Guaíba.

Após a remoção adequada das macrófitas aquáticas do corpo hídrico, é crucial enfatizar a gestão adequada e sustentável da biomassa retirada, com ênfase no descarte correto e na possível utilização da biomassa para minimizar impactos ambientais. Além disso, é importante considerar a implementação de medidas corretivas físico-químicas para os ecossistemas aquáticos, focalizando nos sedimentos e na água intersticial, como proposto por Esteves e Menezes (2011). Segundo Santos (2020), a água intersticial abriga grande parte dos poluentes provenientes da coluna d'água em um corpo hídrico. Portanto, é de extrema relevância implementar ações que visem a despoluição do Lago Guaíba, utilizando técnicas que reduzam os impactos da poluição associada aos sedimentos do fundo do lago. Dentre as medidas destacadas na literatura e mais utilizadas atualmente estão a remoção do sedimento cultural, que se refere a camada mais superficial e recente do sedimento ou o método de cobertura do sedimento de fundo, com material argiloso o qual minimiza o aporte dos poluentes de fundo à coluna d'água. Logo, considera-se a remoção de sedimentos do fundo por dragagem ou a cobertura com argila para reduzir poluentes. No que diz respeito a remoção de sedimento do fundo por dragagem, o controle mecânico é mais eficaz, porém caro. Estudos como o realizado por Andrade (2018) já identificaram locais nos quais o sedimento está mais poluído por ações antropogênicas, normalmente associado à região metropolitana de

Porto Alegre. Sugere-se avaliar os resultados de estudos preliminares, seguido de coleta de testemunhos sedimentares com posterior caracterização físico-química de poluentes aquáticos, como forma a identificar regiões do Lago que necessitam prioritariamente de dragagem, sem necessitar dragar todo o corpo hídrico, tornando a recuperação menos onerosa e mais rápida. Indica-se a adoção de sistemas de dragagem menos impactantes ambientalmente, evitando dragas de sucção que causam significativos danos à biota local.

Além disso, deve-se avaliar em conjunto com o órgão ambiental qual a destinação mais adequada e menos impactante para os resíduos de dragagem, os quais contém alta carga de matéria orgânica e poluentes.

Com esse objetivo, é imprescindível a caracterização física do sedimento de fundo associada à interpretação de dados anteriores, conforme os já publicados em estudos realizados na região em estudo, como forma a identificar locais nos quais há a predominância de sedimentos arenosos, os quais são predominantes no Lago Guaíba como já indicado por Andrade (2018).

Sugere-se que o fundo do Lago Guaíba seja coberto com argila para evitar as trocas de poluentes entre o fundo e a coluna de água, minimizando a fertilização interna. Cabe destacar, que deve ser escolhido material com boa qualidade ambiental, para não inserir outro tipo de poluente associado à argila proveniente de outro local. Além disso, necessita ser realizado um estudo do momento mais adequado, para lançamento da argila no local, associado a condições hidroclimatológicas, como vento, vazão, sentido do fluxo entre outros. Bem como para avaliar e definir a espessura adequada de argila a ser depositada no fundo do Lago Guaíba, que seja capaz de reduzir a troca e minimizar a fertilização interna do sistema, além de otimizar custos.

Vale ressaltar, que podem ser indicadas espessuras de argila distintas de acordo com a poluição diferenciada ao longo do fundo do Lago Guaíba.

Após o controle de macrófitas e a ação sobre a poluição de fundo, realizada por dragagem ou por cobertura do sedimento, recomenda-se a adoção de ações corretivas da oxigenação do sistema, como forma a melhorar a condição ambiental do Lago Guaíba e potencializar a capacidade autodepurativa dos poluentes aquáticos, existentes no local.

Dentre as medidas que melhoram a capacidade de oxigenação aquática, destacam-se a aeração e adoção de medidas indiretas que visem reduzir

o tempo de residência da água, ou seja, aumentar a movimentação aquática como forma a oxigenar o sistema assim melhorando sua condição ambiental.

A técnica de aeração sugerida a ser realizada no Lago Guaíba é mediante a inserção de aeradores nas partes mais rasas do lago, regiões que possuem histórico de baixos teores de oxigênio dissolvido conforme apresentado nos estudos supracitados. Os aeradores devem ser alocados como forma a aerar a coluna de água como um todo, evitando a ressuspensão do sedimento de fundo, o que consequentemente iria disponibilizar poluentes do fundo do ecossistema. Deve-se optar por um sistema de aeração prioritariamente via inserção de oxigênio e não doar atmosférico, pois os teores elevados de nitrogênio presentes no ar atmosférico acarretaria no aumento do potencial de eutrofização, associado ao aumento dos teores de nitrogênio dissolvido na coluna de água.

Como o método de aeração por oxigênio é de alto custo, sugere-se a realização de um monitoramento do oxigênio dissolvido na água do Lago Guaíba, mediante uso de sondas multiparamétricas "in situ" com auxílio de embarcação, pelo menos em duas condições hidrológicas distintas, como altas e baixas taxas pluviométricas e se possível englobando diferentes estações do ano, que contemplem diferentes temperaturas.

Esta avaliação dos teores de oxigênio dissolvido nas águas do Lago Guaíba, em diferentes condições, permitirá identificar os locais prioritários para instalação dos aeradores, como forma a minimizar custos e agilizar o processo de recuperação ambiental. Outra alternativa complementar ao uso dos aeradores, seria a melhoria das condições de oxigenação da água do Lago Guaíba mediante movimentação da mesma, ocasionando a redução do tempo de residência da água, técnica indicada principalmente para as partes mais rasas do Lago, que possuem teores mais reduzidos desse parâmetro de qualidade da água.

Uma das formas que poderia ser utilizada seria por meio de tradicionais pedalinhos, utilizados frequentemente associado à prática de turismo. Essa prática é adotada em alguns locais como no Lago Negro situado na cidade de Gramado/RS, cujas águas são utilizadas como rota romântica. Nesse local existe um passeio realizado nas águas do Lago Negro chamado de Passeio de Pedalinho no qual um "barquinho" é alugado e as pessoas utilizam remos ou outra forma de movimentar o barco. Sistemas como este podem ser incentivados a serem implementados no Lago Guaíba, como forma às pessoas conhecerem

a região e assim se identificar mais com esse ecossistema. Além disso, nestes pedalinhas poderiam ser acoplados na parte inferior, um sistema de pás que se movimentam ao deslocar forçando a entrada de ar no lago e assim reduzindo o tempo de residência da água, melhorando as condições ecológicas e assim aumentando a autodepuração de poluentes aquáticos. Além dessa técnica pode ser implementado algum sistema de chafarizes no Lago, como forma a movimentar as águas, melhorando sua condição ambiental. Sistemas como esses podem ser implementados, mediante parceria com empresas privadas que queiram arrecadar recursos no caso dos pedalinhas ou investir em marketing empresarial associado a ações ambientais.

É notória a dificuldade de recuperação de ecossistemas aquáticos, porém, percebe-se que existem possibilidades para minimizar a problemática ambiental, intensa nos corpos hídricos brasileiros e é claro também a nível mundial. Porém é imprescindível iniciarmos o quanto antes a adoção de medidas que visem a melhoria das condições hidroquímicas dos corpos hídricos, como forma a garantirmos os usos múltiplos desta e das próximas gerações, sem esquecermos da vida aquática, que deveria ser o nosso foco principal, mas que por questões econômicas muitas vezes é deixada em último plano. Cabe destacar a importância da continuidade da realização de estudos ambientais e do monitoramento das águas superficiais e dos sedimentos do Lago Guaíba, concomitantemente com a aplicação das medidas preventivas e corretivas do Lago.

CONCLUSÃO

Apesar da significativa importância do Lago Guaíba para a região de Porto Alegre, ele apresenta histórico descaso com sua qualidade, associado principalmente ao lançamento de descargas de esgoto no corpo hídrico, advindo da bacia hidrográfica como um todo. Estes aportes antropogênicos degradam esse ecossistema, devido a elevação dos teores de coliformes, à redução dos teores de oxigênio dissolvidos e ao aumento do potencial de eutrofização, associado ao incremento das cargas orgânicas, agravados em locais nos quais há alto tempo de residência, normalmente localizados às margens da região metropolitana de Porto Alegre.

A qualidade do Lago Guaíba impacta diretamente a vida das comunidades locais, tornando a sua recuperação uma prioridade pública. Para isso, o estudo destaca medidas preventivas, como avaliar o descarte de resíduos na bacia hidrográfica, educação ambiental e proteção das margens para reduzir a erosão e a entrada de poluentes. Medidas corretivas incluem remover macrófitas aquáticas, dragar o fundo, aerar a água e reduzir o tempo de residência dos poluentes.

A escolha das medidas deve ser discutida entre diferentes partes envolvidas, com apoio de dados de estudos históricos. A gestão de recursos hídricos precisa ser integrada ao planejamento territorial, envolvendo setores públicos e privados. A recuperação do lago não só melhora o ambiente, mas também gera empregos, oportunidades e tecnologias ambientais.

O Lago Guaíba tem potencial, mas compete a cidadãos, empreendedores, legisladores e órgãos públicos unir esforços em prol da conservação e proteção ambiental.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, L.; RODRIGUES, L. R.; ANDREAZZA, R.; CAMARGO, F. A. O.. Lago Guaíba: uma análise histórico-cultural da poluição hídrica em Porto Alegre, RS, Brasil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, p. 229-237, 2019.

ANDRADE, L. *Impactos do Ambiente Urbano na Poluição dos Sedimentos do Lago Guaíba*. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo. UFRGS.116f. 2018.

ANDRADE, R da R.; GARSS, C. F. A.. Qualidade da água do Lago Guaíba após a implantação da estação de tratamento de esgotos - ETE Serraria, Porto Alegre, RS. In: *Congresso Nacional de Saneamento e Meio Ambiente*. 2018.

BASSO, L. A. Bacias Hidrográficas do Rio Grande do Sul: implicações ambientais. In: VERDUM, R.; BASSO, L. A.; SUERTEGARAY, D. M. A. (Ed.). *Rio Grande do Sul: paisagens e territórios em transformação*. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2012. p. 355.

BENDATI, M. M. SCHWARZBACH, M. S. R., MAIZONAVE, C. R. M.; ALMEIDA, L. B.; BRINGHENTI, M. L. .. Avaliação da qualidade da água do Lago Guaíba (Rio Grande do Sul, Brasil) como suporte para a gestão da bacia hidrográfica. In: *Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*. 2000.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente Resolução CONAMA nº. 357/2005, 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. Estabelece classificação para águas doces, salobras e salinas do Território Nacional.

DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTOS (DMAE). Lago Guaíba. Disponível em: < <https://prefeitura.poa.br/dmae>> . Acesso em: 13 jul., 2022.

DIODATO, M. A. *Estudo dos impactos ambientais*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.v.80. 53p. 2004.

ESTEVES, F.; MENEZES, C.. *Papel da Água e da Limnologia na sociedade Moderna*. ESTEVES, FA. *Fundamentos de limnologia*, v. 3, p. 62-73, 2011.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIS ROESSLER - FEPAM. *Relatório de Qualidade da Água Superficial do Estado do Rio Grande do Sul*. 2020. Disponível em < <https://fepam.rs.gov.br/relatorios-da-qualidade-da-agua>>. Acesso em: 25 agosto., 2022.

LAYBAUER, L.; BIDONE, E.D. Caracterização textural dos sedimentos de fundo do Lago Guaíba (sul do Brasil) e sua importância em diagnósticos ambientais. *Pesquisas em Geociências*, v. 28, n. 1, p. 13-26. 2001.

MENEGAT, R.; PORTO, M. L.; CARRARO, C. C.; FERNANDES, L. A. A.. *Atlas ambiental de Porto Alegre*. 3. ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS. 228 p. 2006.

MENEGAT, R.; CARRARO, C. Manual para saber por que o Guaíba é um lago: Análise integrada de geologia, geomorfologia, hidrografia, estratigrafia e história da ciência. Porto Alegre: Armazém Digital. 108 p. 2009.

POMPÊO, M.. *Monitoramento e manejo de macrófitas aquáticas em reservatórios tropicais brasileiros*. Marcelo Pompêo. São Paulo. Instituto de Biociências da USP.138 f. 2017.

PREFEITURA DE PORTO ALEGRE; DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTOS (DMAE). *Plano Municipal de Saneamento Básico: Modalidade – Esgotamento Sanitário*. 2020. Disponível em: <https://cespro.com.br/7850/PMSB.pdf>. Acesso em: 24 out., 2022.

SANTOS, L. C.. Qualidade da água superficial e intersticial do Saco da Mangueira (Rio Grande - RS) como ferramenta de gestão ambiental. *Trabalho de conclusão de curso*. Engenharia Hídrica. Universidade Federal de Pelotas. 93 f. 2020.

SANTOS, M. F.; HAMM, J.; SOUZA, F. S.. Diagnóstico Ambiental de Postos de Combustíveis em Processo de Remediação de Área Contaminada no Município de Porto Alegre. *Cippus*, v. 9, n. 1, 2021.

THOMANN, R. V.; MUELLER, J. A. *Principles of surface water quality modeling and control*. Harper & Row Publishers, 1987.

VON SPERLING, M. *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG. v. 1. 129 p. 199

QUALIDADE AMBIENTAL DO LAGO GUAÍBA - PORTO ALEGRE/RS

Laura Martins Bueno

Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Eduardo Luceiro Santana

Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

Idel Cristiana Bigliardi Milani

Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

RESUMO

O Lago Guaíba, principal fonte de abastecimento hídrico para o município de Porto Alegre, exibe importância ambiental, econômica e cultura para a região, porém enfrenta desafios na sua qualidade ambiental. A negligência histórica e a urbanização acelerada geraram poluição persistente, afetando a qualidade de vida das comunidades que dependem do lago. Nesse contexto, o presente estudo tem como propósito identificar e oferecer uma visão geral da qualidade ambiental do Lago Guaíba (Porto Alegre, RS). Observa-se que mudanças na qualidade da água impactam usos variados, incluindo consumo humano e biodiversidade aquática. Compreender e monitorar a qualidade do Lago Guaíba é crucial para controle e vigilância da água. No entanto, faltam estudos abrangentes na região, com escassa variabilidade espacial e temporal. A qualidade do lago é essencial para a vida das populações e exige prioridade pública, integrando a gestão hídrica com planejamento territorial. Em conclusão, a comunidade, empreendedores, legisladores e órgãos públicos devem colaborar para melhorias na proteção ambiental do diversificado Lago Guaíba.

Palavras-chave: Lago Guaíba, Qualidade das Águas.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial à vida e precisa ser conservada de modo racional e sustentável, sendo utilizada pela sociedade como forma de atender às suas necessidades pessoais, econômicas e sociais. A diversidade no seu uso, se realizada de forma inadequada, provoca alterações na qualidade da água, comprometendo os recursos hídricos (SOUZA *et al.*, 2014).

Atividades humanas, como o crescimento demográfico acelerado, industrialização e urbanização acarretam na degradação dos recursos hídricos impactando diretamente na qualidade da água de corpos hídricos e qualidade de vida da população. A ausência de planejamento adequado e o adensamento populacional têm levado à contaminação dos recursos hídricos, os quais muitas vezes servem como fonte de abastecimento para a população (ESTEVES; MENEZES, 2011).

Atualmente, preservação dos recursos naturais se torna essencial, acompanhada pela avaliação e vigilância constante desses recursos. Isso requer a criação de projetos e sugestões de soluções capazes de minimizar a contaminação, incluindo a implementação de medidas de recuperação apropriadas para as áreas degradadas (SANTOS *et al.*, 2021).

O Lago Guaíba, sendo a principal fonte de abastecimento hídrico para o município de Porto Alegre, capital do Rio Grande do Sul, apresentando importância ambiental, econômica e histórico-cultural para toda a região, enfrenta desafios persistentes em relação à qualidade ambiental. Apesar de sua relevância, a história do Lago é marcada por negligência e urbanização desordenada, resultando em problemas de poluição que persistem até os dias atuais, afetando diretamente a qualidade de vida das populações que dependem direta ou indiretamente de suas águas (ANDRADE *et al.*, 2019). Diante do exposto, o presente estudo tem como objetivo identificar e apresentar um panorama da qualidade ambiental do Lago Guaíba (Porto Alegre, RS).

DETALHAMENTO DO CASO

Realizou-se uma análise teórica, focada na qualidade ambiental do Lago Guaíba localizado em Porto Alegre/RS, baseado em revisão bibliográfica,

utilizando fontes ou documentos escritos e registrados em base de dados públicos e de livre acesso. As principais bases consultadas foram *Scielo*, *Google Acadêmico* e *Periódico Capes* utilizando palavras-chave de busca como Lago Guaíba, Qualidade ambiental, Lago Guaíba Corpos Hídricos Porto Alegre, Guaíba, Poluição Lago Guaíba e Corpos Hídricos Porto Alegre. A busca de informações ocorreu de abril de 2022 até dezembro de 2022. Para o melhor entendimento da condição ambiental do Lago Guaíba, é necessário compreender sobre a região onde está inserido, Porto Alegre/RS.

Porto Alegre

• Características Gerais

O município de Porto Alegre, capital mais meridional do Brasil, está inserido no estado do Rio Grande do Sul. Localiza-se nas coordenadas geográficas 30° 01' 58" latitude Sul e 51° 13' 48" longitude Oeste, estando a 10 metros de altitude e com uma área territorial de 495.390 km² (IBGE, 2019). Além disso, 81% do município está inserido na Bacia Hidrográfica do Lago Guaíba e 19% na Bacia Hidrográfica do Rio Gravataí.

Segundo a PMPOA (2022), Porto Alegre foi fundada em 26 de março de 1772 e originada através do povoamento, em 1952, de portugueses açorianos trazidos por meio do Tratado de Madri, instalando-se no chamado Porto de Viamão, primeira denominação do município. Em 1773, se tornou capital da capitania, com o governo de José Marcelino de Figueiredo e diante disso, começou a receber imigrantes, principalmente alemães, italianos, espanhóis, africanos, poloneses, judeus e libaneses. Hoje, a capital gaúcha – denominação a quem nasce no Rio Grande do Sul - é uma combinação de origens étnicas, religiosas e linguísticas, demonstrando sua diversidade e pluralidade.

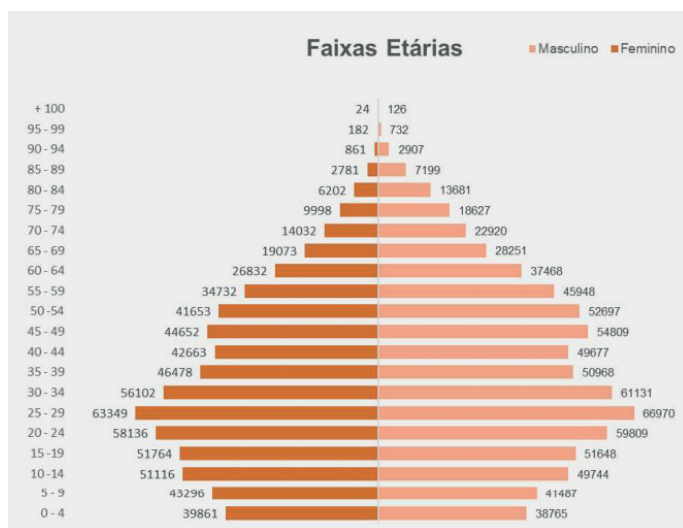
De acordo com a PMPOA (2022), após o final da Guerra dos Farrapos, que se deu início na capital no dia 20 de setembro de 1835, a cidade continuou seu desenvolvimento e reestruturação urbana, com o crescimento populacional e atividades portuárias e de estaleiros. Além disso, se manteve no centro de acontecimentos culturais, políticos e sociais na história do Brasil.

A capital gaúcha, Porto Alegre, está inserida na Região Metropolitana de Porto Alegre, juntamente com outros municípios, e possui os limites territoriais com Canoas a norte, a nordeste Cachoeirinha e Alvorada, Viamão à leste e a oeste fica Eldorado do Sul (ATLAS SOCIOECONÔMICO RIO GRANDE DO SUL, 2020).

• Caracterização demográfica

Segundo o IBGE (2010), Porto Alegre caracteriza-se como o município mais populoso do Rio Grande do Sul, com 1.409.351 habitantes e densidade demográfica de 2.837,53 hab/km², correspondendo 653.787 mulheres (46,38%) e 755.564 homens (53,61%). A estrutura etária do município apresenta maior concentração de população na faixa de 15 a 34 anos, conforme ilustra a Figura 1.

Figura 1. Gráfico de faixa etária da população de Porto Alegre/RS.



Fonte: IBGE (2010).

Além disso, possui 65% de sua ocupação em zona urbana e 30% em zona rural, destacando-se como a segunda maior área rural entre as capitais brasileiras (PMPOA, 2022). Vale ressaltar que, após mais de uma década a zona rural extinta, foi restituída à grande área protegida através da Lei Complementar nº 775, de 23 de outubro de 2015.

Segundo o IBGE, em 2022, o município possuía salário médio mensal de 4 salários mínimos e a proporção de população ocupada em relação ao todo era de 50,6%. Quanto à educação, a taxa de escolaridade de 6 a 14 anos de idade em 2010, era de 96,6%. Juntamente a isto, tem-se uma crescente da população com ensino médio completo, aproximadamente de 40%, dando destaque para mulheres que querem se inserir no mercado de trabalho e conciliam trabalho e estudo (BARROSO, 2010).

• Aspectos socioeconômicos

A respeito dos aspectos econômicos, a capital possui o PIB per capita de 55.555,39 (IBGE, 2019).

Em relação ao mercado de trabalho, de acordo com Verlindo (2016), o município apresentou menor taxa de desemprego em relação a Região Metropolitana de Porto Alegre e observou-se que com o aumento da escolaridade, consequentemente, o número de empregados com ensino médio incompleto ou superior cresceu. Além disso, a faixa etária que possui maior quantidade de trabalhadores é de 30 a 39 anos, seguida de 40 a 49 anos, equivalente a 51% da população total das duas faixas juntas. Vale ressaltar que, o número de trabalhadores com mais de 65 anos tem ganhado espaço no município de Porto Alegre (RODRIGUES *et al.*, 2017).

O setor de atividade que teve maior crescimento nos anos entre 2002 e 2010 foi o da construção civil, com variação anual média de 8%, logo após a extração mineral e em terceira posição foi o comércio, com crescimento médio anual de 5% (IDEESE, 2022).

Dessa forma, pela sua abrangência e relevância, o município é um importante centro econômico da Região Sul do Brasil, sendo o maior PIB no Rio Grande do Sul, no entanto a participação em relação a produção total de bens e serviços tem diminuído ano após ano (RODRIGUES *et al.*, 2017).

- **Infraestrutura**

O Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) é responsável pela captação, tratamento e distribuição de água juntamente com coleta e tratamento de esgoto sanitário de Porto Alegre.

Segundo PMPOA (2022), a cidade apresenta insuficiências e desigualdades regionais na distribuição de serviços de saneamento básico, sendo necessária a análise de indicadores de água, esgoto e limpeza urbana. Em relação ao esgotamento sanitário, a capital gaúcha, possui 47,06% da população atendida com coleta e tratamento de esgoto e 52,34% com coleta sem tratamento, além disso, a carga de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) por dia é de 78.038 kg e remanescente de 47.200 kg (ANA, 2013). Ademais, 99,19% das residências é abastecida com energia elétrica advinda da companhia distribuidora, 93,79% de moradias possuem iluminação pública em seu entorno e 99,35% das residências possuem abastecimento de água pela rede geral (IBGE, 2022).

- **Condições climáticas**

O clima de Porto Alegre é caracterizado como “cfa”, segundo a metodologia de Koppen, como subtropical úmido, com verão quente e abafado e inverno fresco. A Tabela 1 foi construída mediante dados disponibilizados pelo site do INMET, contendo dados do período de 1991 até o ano 2000. Percebe-se que Porto Alegre possui uma temperatura média anual de 20°C e as temperaturas máximas podem chegar a 31°C e mínimas de 10°C.

Tabela 1. Temperatura máxima e mínima mensal e anual (°C) de 1991 a 2020.

Estação 83967 - Porto Alegre /RS (INMET)	Temperatura Máxima Mensal e Anual (°C)	Temperatura Mínima Mensal e Anual (°C)
Janeiro	31	20,7
Fevereiro	30,5	20,7
Março	29,2	19,5
Abril	26,4	16,8
Maio	22,6	13,6
Junho	20,3	11,3
Julho	19,7	10,4
Agosto	21,8	11,6
Setembro	22,8	13,3
Outubro	25,2	15,7
Novembro	27,7	17,2
Dezembro	30	19,4
Ano	25,6	15,9

Fonte: INMET (2022).

• Recursos Hídricos Superficiais

O município de Porto Alegre está inserido na Bacia Hidrográfica do Lago Guaíba e na Bacia Hidrográfica do Rio Gravataí.

A Bacia Hidrográfica do Lago Guaíba possui área de 2.919 km² e população estimada de 1.344.982 habitantes, sendo 1.324.782 (98,5%) em áreas urbanas e 20.199 (1,5%) em áreas rurais e está 81% inserido em Porto Alegre (SEMA, 2022).

A Bacia Hidrográfica do Rio Gravataí possui área de 2.015 km² e população estimada de 1.379.259 habitantes, sendo 1.349.232 (97,8%) em áreas urbanas e 30.027 (2,2%) em áreas rurais e está inserido 19% em Porto Alegre (SEMA, 2022).

Um dos principais recursos hídricos que banha o município de Porto Alegre é o Lago Guaíba, sendo suas águas responsáveis por diversos usos diretos e indiretos e estando diretamente relacionado à economia do município.

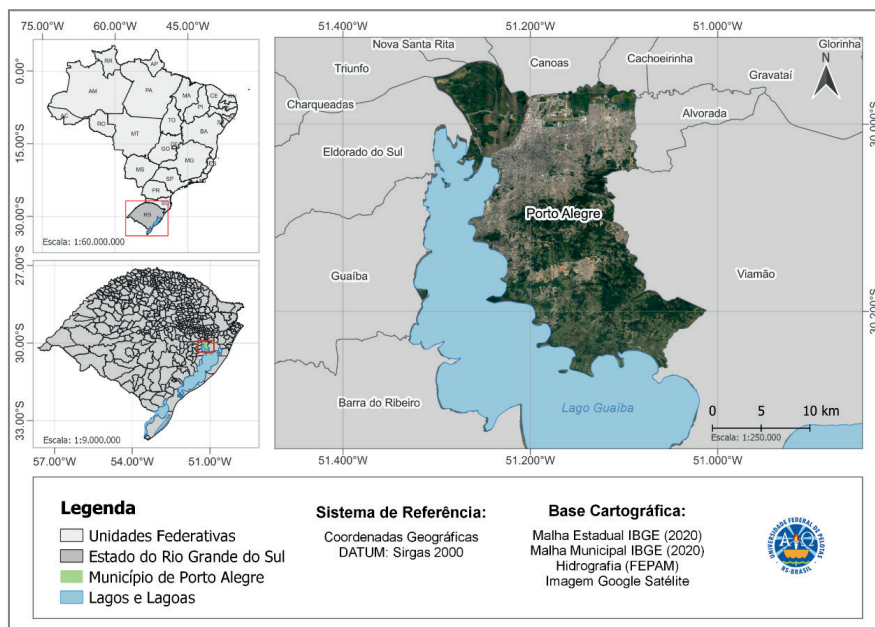
Lago Guaíba

• Características gerais

O Lago Guaíba (Porto Alegre, RS) está inserido na região metropolitana de Porto Alegre, localiza-se nas coordenadas 29°55' – 30°24' latitude

Sul e 51°01' – 51°20' longitude Oeste, Rio Grande do Sul, Brasil (ANDRADE *et al.*, 2019). Na Figura 2 se pode visualizar a localização do Lago Guaíba e Porto Alegre/RS.

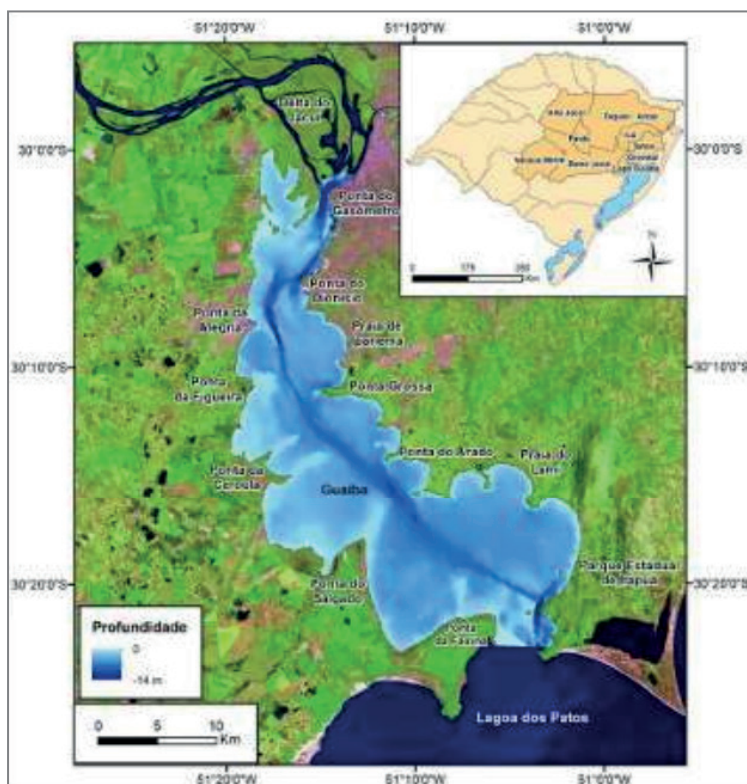
Figura 2. Localização do Lago Guaíba e Porto Alegre/RS.



Fonte: Autora.

O Lago Guaíba caracteriza-se como o principal manancial de abastecimento hídrico de Porto Alegre, dispõe de uma área de 496 km², com início no centro da capital gaúcha e estendida até encontrar a Laguna dos Patos. Possui comprimento de 50 km e largura máxima de 20 km, estando situado a 4 m acima do nível do mar, com profundidade média de 2 m chegando até 12 m em áreas de navegação e uma máxima pontual de 31 m na Ponta de Itapuã (DMAE, 2022). A Figura 3 apresenta um mapa batimétrico da região.

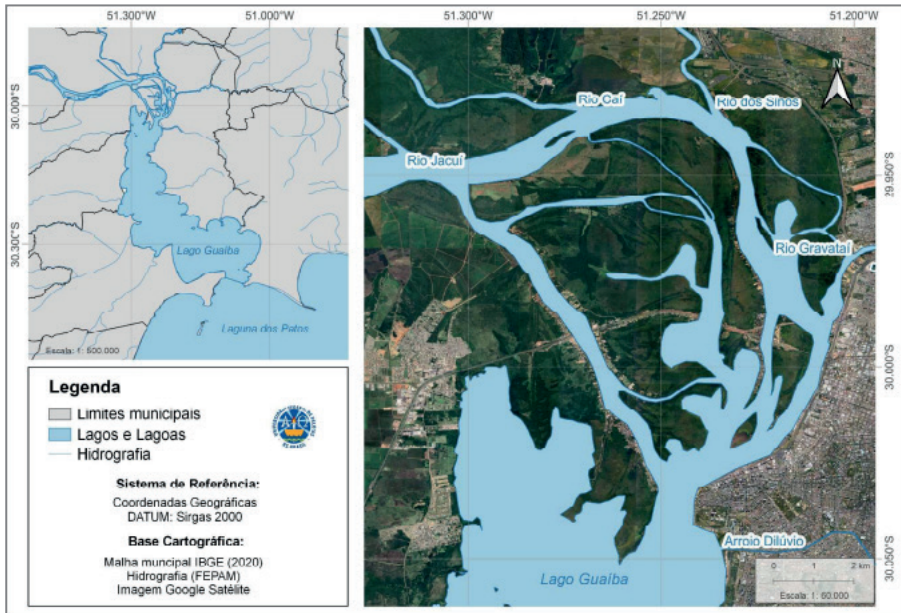
Figura 3. Mapa batimétrico do Lago Guaíba.



Fonte: NICOLODI (2007).

Segundo DMAE (2022), o Lago Guaíba está inserido na Bacia Hidrográfica do Guaíba e abrange 85 km de margem a esquerda e 100 km a direita, banhando os municípios de Porto Alegre, Viamão, Eldorado do Sul, Guaíba e Barra do Ribeiro. Além disso, abrange 1/3 do Rio Grande do Sul em questão de área de drenagem, sendo formado pelo Rio Jacuí (84,6%), Rio dos Sinos (7,5%), Cai (5,2%), Gravataí (2,7%) e arroios situados às suas margens (Figura 4).

Figura 4. Lago Guaíba e seus afluentes.



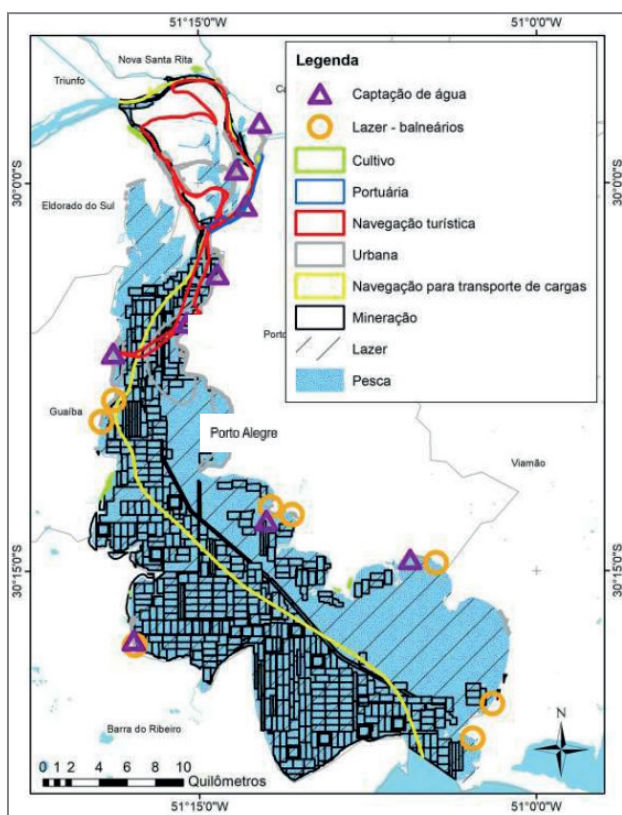
Fonte: Autora.

Em relação a caracterização sedimentar do Lago Guaíba, Andrade (2018) afirma que suas margens possuem maior concentração de sedimentos arenosos, ocorrendo o inverso nas áreas centrais do lago, as quais são mais profundas. Segundo Martins *et al.* (1987) os sedimentos de fundo do Guaíba - Laguna dos Patos possui uma sedimentação mais arenosa ao norte, na região do Guaíba, e mais argilosa ao sul, em especial, na porção estuarina da laguna. O Lago Guaíba apresenta características de um lago fluvial, sendo a deposição dos sedimentos dependente dos fluxos hídricos. Outros autores como Bachi *et al.* (2000) e Toldo *et al.* (2000) indicam que o sedimento do Lago Guaíba se caracteriza por uma predominância de frações arenosas nas margens e com a deposição das frações argila e matéria orgânica principalmente nas partes mais profundas. Cabe destacar que o movimento das águas associado às descargas dos rios e às ondas presentes no Lago Guaíba em diferentes condições hidroclimatológicas podem induzir a ressuspensão de sedimentos potencializando a poluição das águas superficiais.

• Usos e demandas

Os usos do Lago Guaíba são múltiplos, como o abastecimento hídrico, diluição de efluentes, transporte, navegação, pesca, turismo, lazer, entre outros. Porém, cabe destacar que estes usos variam ao longo do tempo e alguns destes podem sofrer limitação em função da poluição do lago (ANDRADE *et al.*, 2019). As principais atividades humanas presentes na área de estudo podem ser observadas na Figura 5.

Figura 5. Atividades humanas presentes no Lago Guaíba.



Fonte: TRINDADE (2018).

Segundo DMAE (2022), por sua importância, o Lago Guaíba torna-se um receptor potencial de toda poluição gerada em seu entorno, tendo como principal fonte de poluição/contaminação a carga orgânica oriunda dos esgotos

domésticos de Porto Alegre, intensificando-se pela falta de fiscalização sanitária em matadouros e navios na área portuária. Para Prestes (2008), a poluição do Lago Guaíba segue um padrão de cidades litorâneas, como um destino natural dos dejetos, com maior prejuízo nas áreas de margem, onde ocorre menor dispersão das cargas poluentes afluentes.

Além disso, os rios que constituem a Bacia Hidrográfica do Guaíba cooperam para a poluição por metais, agrotóxicos e carga orgânica no lago. A economia e usos do solo da região envolvem represamento, agricultura, pecuária, indústria e o descarte de volume de esgotos domésticos (BASSO, 2012).

Com o aumento da demanda de água potável, consequência do crescimento populacional acelerado de Porto Alegre e região metropolitana, foi criado em 1861 a “Companhia Hydraulica Porto-Alegrense” com captação de águas nas nascentes do “Riacho do Sabão”, atual Arroio Dilúvio, e posteriormente (1891) da “Companhia *Hydraulica Guahybense*” (DMAE, 2022; RÜCKERT, 2013). Salienta-se que, atualmente o Arroio Dilúvio é um dos principais corpos hídricos poluídos de Porto Alegre, sendo principal ponto de entrada de poluição orgânica e de metais no Lago Guaíba (ANDRADE, 2018).

Em outubro de 2006 ocorreu uma das maiores tragédias na região, associada a despejos de efluentes, gerando morte de toneladas de peixes no Rio dos Sinos causada pela diminuição de oxigênio dissolvido decorrente da concentração de carga orgânica no corpo hídrico (RODRIGUES et. al., 2010), evento este que se repetiu em 2010, pela presença de descargas de poluentes químicos ao Rio dos Sinos afetando a qualidade da água do Lago Guaíba.

As águas do Lago Guaíba, utilizadas para consumo humano, são captadas pelas Estações de Bombeamento de Água Bruta (EBAB) em seis pontos. Após a água bruta ser captada, esta passa por um gradeamento como forma a retirar os sólidos maiores e então ser conduzida às Estações de Tratamento de Água (ETA) (DMAE, 2022).

Qualidade de Águas Superficiais

• Parâmetros de Qualidade de Água

Os parâmetros de qualidade de águas superficiais utilizados são de ordem física, química e biológica. Os principais indicadores físicos da qualidade das águas superficiais usualmente monitorados em estudos ambientais são temperatura, sabor, odor, cor, turbidez, sólidos e condutividade elétrica. Já, dentre os parâmetros químicos destacam-se o pH, alcalinidade, dureza, cloretos, ferro e manganês, nitrogênio, fósforo, fluoretos, oxigênio dissolvido, matéria orgânica, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), componentes inorgânicos e componentes orgânicos. Dentre os parâmetros biológicos usualmente avaliados estão os coliformes e as algas.

Dentre os parâmetros supracitados, destaca-se como imprescindível a determinação contínua dos teores de coliformes, de oxigênio dissolvido, da DBO e da DQO e do pH quando o objetivo é avaliar a qualidade ambiental de um corpo hídrico como o do Lago Guaíba (ANA, 2022). Como esse lago recebe significativos aportes de efluentes líquidos e sólidos, provenientes de diferentes fontes antropogênicas, ele tende a ter elevados teores de coliformes, os quais são potencialmente causadores de doenças de veiculação hídrica (JOBIM, 2012). Além disso, esses ecossistemas usualmente possuem reduzidos teores de oxigênio dissolvido, associado a elevados teores de DBO e de DQO. Ambientes altamente impactados por fontes antropogênicas possuem elevada carga de matéria orgânica e quando essa aporta aos corpos hídricos superficiais, consome uma significativa parcela do oxigênio dissolvido das águas, visto que sua decomposição normalmente é realizada pelas bactérias aeróbias as quais consomem o oxigênio em seu processo respiratório (ANA, 2022).

Além da demanda de oxigênio via ação biológica (DBO) há em ambientes altamente poluídos, como é o caso do Lago Guaíba, um consumo dos teores de oxigênio associado à carga de produtos químicos presentes no mesmo, reduzindo ainda mais a sua qualidade ambiental e podendo causar a mortandade de organismos e podendo prejudicar ou impedir os diversos usos e demandas dessas águas. Já, o pH afeta o metabolismo de várias espécies aquáticas e pode ser um indicador de diversas problemáticas ambientais.

A alteração nos valores de pH usual de um ecossistema pode potencializar o efeito de substâncias químicas que são tóxicas para organismos aquáticos, como os metais pesados (ANA, 2022).

A definição de quais parâmetros devem ser avaliados em uma análise ambiental depende do objetivo do estudo e é claro das possibilidades técnicas e financeiras do projeto, mas é uma etapa de extrema relevância para se ter um panorama representativo de um ambiente aquático.

A identificação de ambientes naturais e suas fragilidades proporcionarão um melhor mapeamento, para assim conseguir apontar áreas onde os graus de poluição são maiores e onde há maior risco de contaminação, assim exigindo ações tecnicamente adequadas.

A avaliação da qualidade ambiental depende do monitoramento contínuo de parâmetros físico-químicos e microbiológicos sensíveis às atividades antrópicas, bem como da análise de uma série histórica de dados que permita visualizar o comportamento do ambiente, ao longo do tempo. Para o caso dos recursos hídricos, uma rede básica de monitoramento permite detectar restrições de usos, estabelecer diagnósticos e prever tendências regionais de qualidade da água a partir dos parâmetros analisados e também como forma de indicar ações preventivas e corretivas de recuperação ambiental (ANA, 2022).

• **Legislação dos Recursos Hídricos**

A Lei nº 9.433 foi instituída em 8 de janeiro de 1997 e estabelece a Política Nacional de Recursos Hídricos, criando o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos que tem como objetivo abranger princípios, normas e padrões de gestão de água universalmente aceitos. A legislação prevê assegurar a todas as gerações a disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados ao uso, garantir o uso racional e integrado dos recursos hídricos, além de incentivar a captação, preservação e aproveitamento de águas pluviais (ANA, 2022).

Conhecida como a Lei das Águas, determina que a gestão dos recursos hídricos deve ser baseada em usos múltiplos, como abastecimento, geração de energia, irrigação, indústria, entre outros. Além disso, a água torna-se um bem público, que não pode ser privatizada e precisa ser gerenciada para proteger seu uso.

As principais regulamentações de enquadramento são resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH). A resolução CONAMA nº 357/2005 determina a classificação dos corpos hídricos e diretrizes para enquadramento, além de estabelecer condições e padrões de lançamento de efluentes e outras providências.

Cabe destacar que o Lago Guaíba se enquadra, de modo geral, na Classe 2 da resolução CONAMA 357/2005, considerando suas águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, com tratamento simplificado, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação e proteção de comunidades aquáticas em terras indígenas.

DISCUSSÃO

O gerenciamento da poluição no Lago Guaíba apresenta complexidades devido à sua ampla bacia de drenagem. O lago funciona como um receptor abrangente da poluição proveniente das sub-bacias e diversos rios que transportam poluentes, notadamente o Rio Jacuí, Sinos, Caí e Gravataí. A origem da poluição é diversificada, originando-se em várias cidades da região metropolitana de Porto Alegre, o que complica os esforços de restauração ambiental.

Apesar das diferentes influências antropogênicas que aportam ao Lago Guaíba, Basso (2012) indica que a maior fonte de contaminação direta de suas águas deriva da carga orgânica, oriunda dos esgotos domésticos do município de Porto Alegre. Estudos realizados pelo DMAE, indicam que apesar de as águas do Lago Guaíba apresentarem variações em sua qualidade, o maior prejuízo está associado às áreas marginais, onde ocorre menor dispersão dos poluentes (DMAE, 2022). Tal característica já vem sendo avaliada como forma a minimizar os impactos ambientais, tanto que segundo a Lei Orgânica de Porto Alegre (PORTO ALEGRE, 2018), as margens do Guaíba passaram a ser consideradas “áreas de preservação permanente” com incentivo para sua recuperação e impedimento de atividades poluidoras no lago e seus afluentes (ANDRADE, 2018).

Bendati *et al.* (2000) estudou a qualidade da água do Lago Guaíba, indicando elevada carga de contaminantes, principalmente próxima à região metropolitana de Porto Alegre. O relatório disponibilizado pela Fepam indica que

o Lago Guaíba, de modo geral, apresenta qualidade ruim da água associada a parâmetros de oxigênio dissolvido, *Escherichia Coli* e fósforo total, desse modo, é imprescindível o monitoramento do corpo hídrico para efetividade e avanço do processo de gestão de recursos hídricos.

Andrade e Garss (2018) confirmaram que a qualidade da água do Lago Guaíba melhorou com a instalação da Estação de Tratamento de Esgoto Serriaria, além de indicarem a significativa importância de investimentos e obras de saneamento na região de Porto Alegre (RS) como forma de melhorar as condições ambientais do Lago Guaíba. Hijazin e Pereira (2011) indicaram que o corpo hídrico apresentou dados de parâmetros físicos, químicos e biológicos com correlação, além de não se enquadrar como utilizável para fins de potabilidade, segundo a Resolução CONAMA 357/2005. Os resultados são úteis para caracterização da qualidade das águas do Lago Guaíba para entendimento da qualidade ambiental como um todo.

Além disso, têm sido implementados programas governamentais com o objetivo de reduzir a poluição do lago, buscando mitigar os impactos industriais. Dentre essas iniciativas, destacam-se os projetos “Rio Guaíba” (1981), “Guaíba Vive” (1989) e “Pró-Guaíba” (1989), que se somam às atividades de monitoramento da qualidade conduzidas pelo DMAE, as quais já estavam em curso desde a década de 1970 (GUIMARAENS, 2015 *apud* ANDRADE, 2018).

Dessa forma, a análise dos estudos apresentados neste trabalho revela que múltiplos parâmetros de qualidade da água no Lago Guaíba excedem os limites aceitáveis estabelecidos para suas diversas finalidades. Entre os parâmetros avaliados pelos vários pesquisadores mencionados, um que frequentemente se encontra fora dos padrões aceitáveis e que impacta negativamente o corpo d'água é a presença de coliformes (fecais, totais e *Escherichia coli*). Essa contaminação está principalmente associada ao lançamento de esgotos domésticos na região do Lago Guaíba. A introdução de esgotos no lago afeta os níveis de coliformes e, por consequência, reduz os níveis de oxigênio dissolvido na água, comprometendo a capacidade de autodepuração dos poluentes na água e aumentando a toxicidade do lago. Isso, por sua vez, afeta as condições hidroquímicas da Laguna dos Patos, que está conectada ao Lago Guaíba. As mudanças na qualidade da água do lago têm impactos diretos em seus diversos usos, incluindo consumo humano, irrigação e atividades industriais, além de afetar a

biodiversidade aquática. Portanto, a necessidade de compreender e monitorar a qualidade ambiental do Lago Guaíba, para implementação de medidas de controle e vigilância da qualidade da água se mostra essencial.

Porém, cabe-se destacar que a região do Lago Guaíba apresenta escassez de estudos e pesquisas abrangentes. Além disso, muitos estudos disponíveis carecem de uma variedade significativa tanto em termos de distribuição geográfica quanto de acompanhamento ao longo do tempo. Essa limitada variabilidade espacial e temporal dificulta a obtenção de uma avaliação precisa e confiável.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo abordou um panorama sobre o Lago Guaíba em Porto Alegre/RS, destacando sua qualidade ambiental. Apesar da relevância local, o lago enfrenta negligência histórica quanto à qualidade, principalmente devido ao despejo de esgoto em toda a bacia hidrográfica. Isso prejudica o ecossistema, aumentando coliformes, diminuindo o oxigênio e intensificando a eutrofização, especialmente nas áreas de maior permanência da água próxima à região metropolitana de Porto Alegre.

A qualidade do Lago Guaíba está diretamente associada com a qualidade de vida das populações que no seu entorno habitam, e sua remediação deve ser prioridade pública para a região. Além disso, evidencia-se que para o aprimoramento da gestão dos recursos hídricos, se faz necessário integrá-la com o planejamento de uso e ocupação territorial.

Cabe enfatizar também a carência de estudos relacionados à qualidade da água do Lago Guaíba e a escassez de dados advindos dos monitoramentos ambientais realizados por órgãos responsáveis, dificultando a correta avaliação de sua qualidade e o conhecimento mais preciso desse ecossistema aquático.

Por fim, o Lago Guaíba demonstrou ser diversificado e com alto potencial de uso de suas águas, porém, compete aos cidadãos, empreendedores, legisladores e órgãos públicos o dever de se unir em prol de melhorias para conservação e proteção ambiental.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA. Atlas Esgotos, 2013. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiazJlZjQwZWU0YmRkYS00YjM0LWFhMjltMT_MyOTQ0NDIjNGQyIiwidCI6ImUwYmI0MDEyLTgxMGltNDY5YS04YjRkLTkyN2ZjZ_MFIYW4OCj9> . Acesso em: 21 agosto., 2022.
- AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA. Portal da Qualidade das Águas. Disponível em: < http://pnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx#_ftn1>. Acesso em: 20 agosto., 2022.
- ANDRADE, L.; RODRIGUES, L. R.; ANDREAZZA, R.; CAMARGO, F. A. O.. Lago Guaíba: uma análise histórico-cultural da poluição hídrica em Porto Alegre, RS, Brasil. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, p. 229-237, 2019.
- ANDRADE, L. *Impactos do Ambiente Urbano na Poluição dos Sedimentos do Lago Guaíba*. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo. UFRGS.116f. 2018.
- ANDRADE, R da R.; GARSS, C. F. A.. Qualidade da água do Lago Guaíba após a implantação da estação de tratamento de esgotos - ETE Serraria, Porto Alegre, RS. In: *Congresso Nacional de Saneamento e Meio Ambiente*. 2018.
- BACHI, F. et al. Estudo da sedimentação do Guaíba. *Ecos*, 17:32-35. 2000.
- BARROSO, P.. Relação da taxa de escolaridade com os indicadores de emprego e desemprego. *Conversas & Controvérsias*, v. 1, p. 31-39, 2010.
- BASSO, L. A. Bacias Hidrográficas do Rio Grande do Sul: implicações ambientais. In: VERDUM, R.; BASSO, L. A.; SUERTEGARAY, D. M. A. (Ed.). *Rio Grande do Sul: paisagens e territórios em transformação*. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2012. p. 355.
- BENDATI, M. M. et al. Avaliação da qualidade da água do Lago Guaíba (Rio Grande do Sul, Brasil) como suporte para a gestão da bacia hidrográfica. In: *Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*. 2000.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente Resolução CONAMA nº. 357/2005, 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*. 2005.
- PREFEITURA DE PORTO ALEGRE; DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTOS (DMAE). *Plano Municipal de Saneamento Básico: Modalidade – Esgotamento Sanitário*. 2020. Disponível em: <https://cespro.com.br/7850/PMSB.pdf>. Acesso em: 24 out., 2022.
- ESTEVES, F.; MENEZES, C.. Papel da Água e da Limnologia na sociedade Moderna. ESTEVES, FA. *Fundamentos de limnologia*, v. 3, p. 62-73, 2011.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIS ROESSLER - FEPAM. *Relatório de Qualidade da Água Superficial do Estado do Rio Grande do Sul*. 2020. Disponível em < <https://fepam.rs.gov.br/relatorios-da-qualidade-da-agua>> . Acesso em: 25 agosto., 2022.
- GUIMARAENS, R. Águas do Guaíba. Porto Alegre: *Libretos*. 216 p. 2015.
- HIJAZIN, C. A. H.; PEREIRA, A. M. S.. Avaliação das características do Lago Guaíba realizada na ETA José Loureiro da Silva, em Porto Alegre, RS. *Revista Atitude – Faculdade Dom Bosco de Porto Alegre*. v. 9, 93 p. 2011.

IDEESE - Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômico. Disponível em: < <https://www.dieese.org.br/>>. Acesso em: 27 de agosto 2022

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Censo Demográfico de Porto Alegre**. 2010. Disponível em < <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/porto-alegre/panorama>>. Acesso em: 20 agosto, 2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Porto Alegre, 2019**. Disponível em < <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/rs/porto-alegre.html>>. Acesso em: 20 agosto, 2022.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Normais climatológicas do Brasil (1991-2020)**. Disponível em: < <https://portal.inmet.gov.br/normais#>>. Acesso em: 27 agosto, 2022.

JOBIM, G. **Dispersão de poluentes: simulação numérica do Lago Guaíba**. Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 67f. 2012.

PORTO ALEGRE. Lei Complementar nº 775, de 23 de outubro de 2015. Disponível em: < <https://leismunicipais.com.br/a/rs/p/porto-alegre/lei-complementar/2015/77/775/lei-c>>. Acesso em: 25 agosto, 2022.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9433.htm#:~:text=LEI%20N%C2%BA%209>. Acesso em: 10 set., 2022.

PORTO ALEGRE. Lei Orgânica do Município de Porto Alegre. 2018. Disponível em: < <https://leismunicipais.com.br/lei-organica-porto-alegre-rs>>. Acesso em: 28 out., 2022.

MARTINS, I. L. R.; MARTINS, L. R.; TOLDO JR. E. E.; GRUBER, N. L.S.. Processos sedimentares na Lagoa dos Patos. In: CONGRESSO ABEGUA, Porto Alegre, ABEQUE. p. 191-213. 1987.

NICOLODI, J. L. O Padrão de Ondas no Lago Guaíba e sua influência nos processos de sedimentação. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Geociências. UFRGS.195f. 2007.

PMPOA. Prefeitura Municipal de Porto Alegre. Conheça Porto Alegre. Disponível em: < <https://prefeitura.poa.br/gp/projetos/conheca-porto-alegre>>. Acesso em: 18 agosto, 2022.

PRESTES, A. Porto Alegre em tempo de praia: a cidade e as praias do Guaíba entre os anos 1940 e o início dos anos 1970. Revista Historiar, v. 2, 25 p. 2008.

RIO GRANDE DO SUL. Atlas Socioeconômicos: Região Metropolitana de Porto Alegre, 2020. Disponível em: <<https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/regiao-metropolitana-de-porto-alegre-rmpa>>. Acesso em: 26 agosto, 2022.

RODRIGUES, K. C. T. T.; FILHO, U. A. S.; BRENE, P. R. A.; CAMERA, M. R. G.. Aspectos da economia regional de Porto Alegre. A Economia em Revista-AERE, v. 25, n. 1, p. 91-107, 2017.

RODRIGUES, M. L. K.; ROCHA, H. R.; FORMOSO, M. L. L. Avaliação do teor de arsênio em sedimentos fluviais sob a influência da atividade de curtumes. Fepam em Revista, Porto Alegre, v. 3, n. 2, p. 4-11, 2010.

RÜCKERT, F. O problema das águas poluídas na cidade de Porto Alegre (1853-1928). Diálogos, v. 17, n. 3, p. 1145-1172, 2013.

SANTOS, M. F.; HAMM, J.; SOUZA, F. S. Diagnóstico Ambiental de Postos de Combustíveis em Processo de Remediação de Área Contaminada no Município de Porto Alegre. Cippus, v. 9, n. 1, 2021.

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E INFRAESTRUTURA (SEMA). Bacias Hidrográficas do RS: Bacia Hidrográfica do Lago Guaíba. Disponível em: < <https://sema.rs.gov.br/g080-bh-guaiba>>. Acesso em: 12 agosto., 2022.

SOUZA, J. R.; MORAES, M. E. B.; SONODA, S. L.; SANTOS, H. C. R. G.. A importância da qualidade da água e os seus múltiplos usos: caso Rio Almada, sul da Bahia, Brasil. REDE-Revista Eletrônica do Prodema, v. 8, n. 1, 2014.

TOLDO JR, E. E.; DILLENBURG, S. R.; CORRÊA, I. C. S.; ALMEIDA, L. E. S. B. Holocene sedimentation in Lagoa dos Patos Lagoon, Rio Grande do Sul, Brasil. Journal of Coastal Research., v. 16, n. 3, p. 816-822, 2000.

TRINDADE, B. Análise de sobreposição de usos no Lago Guaíba como suporte ao zoneamento ecológico-econômico. Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 55 f. 2018.

VERLINDO, J.; BIASOLI, P. Trajetória do mercado de trabalho em Porto Alegre de 2000 a 2015. Indicadores Econômicos FEE, v. 44, n. 1, p. 121-140, 2016.

QUALIDADE DE GÉRBERA PRODUZIDA EM SUBSTRATOS ORGÂNICOS E SOB MANEJO DE IRRIGAÇÃO

Jamerson da Silva e Silva
(UNEB)

Pedro Henrique Máximo de Souza
Carvalho
(UFRPE)

Sérgio Oliveira Pinto de Queiroz
(UNEB)

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a qualidade de Gérberas produzidas em ambiente protegido, cultivada em diferentes substratos orgânicos, sob manejo da irrigação. Adotou-se delineamento experimental inteiramente casualizado, em esquema de parcelas subdivididas, tendo nas parcelas dois manejos de irrigação (FDR e evaporímetro de Piché) e nas subparcelas 3 tipos de substrato orgânico (casca de pinus; mistura de casca de pinus e bagaço de cana em 1:1; bagaço de cana), repetidos 4 vezes. As variáveis analisadas foram: comprimento da haste floral; número de flores comerciais; diâmetro de flor e haste floral. Os resultados obtidos permitem concluir que o uso casca de pinus e a mistura casca de pinus e bagaço de cana resultaram em produção de hastes de gérbera que atendem aos padrões de qualidade vigentes no mercado brasileiro.

Palavras-chave: Gerbera Jamesonii, Manejo de Água, Substratos Para Produção de Plantas.

INTRODUÇÃO

O mercado de flores apresenta tendência de expansão na economia brasileira, gerando 209.000 empregos diretos e, aproximadamente, 800.000 empregos indiretos (SCHOENMAKER, 2022), estando o Brasil entre os 15 maiores produtores mundiais, com elevado potencial de expansão. O PIB da cadeia de flores e plantas ornamentais foi de R\$ 7,16 bilhões em 2017; todavia, a estimativa da despesa total com flores e plantas ornamentais no Brasil em 2021, realizada pelo Instituto brasileiro de floricultura, contabilizou o valor de R\$ 10,925 bilhões (IBRAFLOR, 2022).

A produção de flores vem se expandindo na região Nordeste, com ampliação da área de produção e participação no mercado nacional, com acréscimo no número de produtores de 60 para 808, entre os anos de 1999 e 2008 (JUNQUEIRA; PEETS, 2014), tornando-se região promissora para o cultivo, especialmente de flores tropicais. A produção de flores e plantas ornamentais no Nordeste concentra-se, principalmente, nos estados de Pernambuco, Bahia, Ceará e Alagoas, ocupando áreas privilegiadas em termos climáticos e de oferta d'água, com possibilidade de expansão (BRAINER; OLIVEIRA, 2006).

Em meio a grande diversidade de espécies floríferas existentes no Brasil, a gérbera possui mercado garantido dentro da floricultura, em virtude da sua ampla variação de cores, que a torna atraente ao consumidor, resultando em boa aceitação de mercado (CARVALHO *et al.* 2018) e sua produção desperta grande interesse de produtores e investidores, devido a sua alta rentabilidade, demanda de pequenas áreas e rápido retorno do capital investido (COSTA ET al., 2020); todavia, a obtenção da produtividade esperada requer água em quantidade e qualidade adequadas, constituindo-se em um desafio para os produtores agrícolas, em especial no Semiárido nordestino. As variedades de gérbera, hoje cultivadas, são resultado de vários processos de seleção e melhoramento genético efetuados, resultantes das hibridações entre as espécies *Gerbera jamesonii* e *Gerbera viridifolia*, ambas provenientes do sul de África (DRAGOVIC, 2013).

A partir da adoção de tecnologias como o cultivo em ambiente protegido e a utilização de substratos comerciais para a produção de plantas a região Nordeste pode produzir uma grande variedade de flores de corte. A inserção de tais tecnologias se justifica pelo elevado nível de exigência do mercado

consumidor, associado ao alto valor econômico agregado dos produtos deste segmento. Paiva (2012) afirma que o ambiente de produção de gérberas exerce grande influência em seu desenvolvimento e aspectos como temperatura, densidade de substrato, umidade relativa do ar e disponibilidade de água podem acarretar má formação, comprometendo sua qualidade comercial. Por isso, seu cultivo é preferencialmente realizado em ambiente protegido, favorecendo um maior controle sobre as variáveis climáticas e de produção, proporcionando elevação da produtividade e qualidade das plantas, sendo a gérbera bastante suscetível a patógenos que podem ser acumulados durante ciclos sucessivos de cultivo (GUISELINI, 2010).

Dentre os aspectos que definem a qualidade das flores, a disponibilidade de água se destaca por ser determinante ao funcionamento fisiológico da planta e para que haja o controle da disponibilidade de água no substrato é necessária a adoção de métodos precisos e cada vez mais práticos de manejo da irrigação. O uso eficiente da água na agricultura irrigada é fundamental e pode ser alcançado adotando-se sistemas de irrigação mais eficientes, novas tecnologias que economizem água diminuindo perdas por evaporação e irrigação com déficit controlado. Essas medidas podem reduzir significativamente os gastos de água, inclusive com aumento de produtividade. Em se tratando de ambiente protegido e estando as plantas em um local de microclima diferente do meio externo, métodos e equipamentos acessíveis e que possam ser trabalhados em ambientes pequenos, tais como sondas baseadas na Reflectometria no Domínio da Frequência (FDR) e evaporímetros baseados no poder evaporativo do ar (Piché), podem adequar-se à realidade do pequeno e médio produtor de flores. Sensores de resistividade, capacitivos, Reflectometria no Domínio do Tempo (TDR) e Reflectometria no Domínio da Frequência (FDR) empregam as propriedades elétricas do solo para determinação do teor de umidade, entretanto, também apresentam incertezas quanto a sua precisão e exatidão, necessitando de calibrações específicas (SU *et al.*, 2014).

O sistema de produção em substratos vem sendo empregado na maioria dos cultivos comerciais de plantas ornamentais, dentre elas a gérbera (LUDWIG *et al.*, 2014), sendo importante fator para o cultivo em ambiente protegido, possibilitando o controle e padronização do ambiente radicular, objetivando a determinação do melhor padrão vital de cultivo no menor tempo (SILVA *et al.*,

2015); contudo, a elevação nos custos de produção com a aquisição de insumos agrícolas, leva a consideração das mais diversas alternativas, de modo a adequar os requisitos técnicos às condicionantes econômicas, proporcionando maior lucratividade à produção de flores e, nesse contexto, surge a busca por substratos de produção alternativos, especialmente utilizando resíduos que sejam encontrados com facilidade na região de produção. Andrade Júnior *et al.* (2019), adicionalmente, destacam a extrema importância da escolha do substrato na eficiência na propagação vegetativa das plantas.

Dentre os sistemas que compõem o cultivo de hortaliças sem uso do solo, o cultivo em substrato tem ganhado destacada importância em todo o mundo, visto a praticidade no uso e a possibilidade de aproveitamento de resíduos da agroindústria. No Brasil, a técnica tem sido estimulada, porém, discretamente empregada (MELO, 2015), em função da carência de estudos e informações sobre suas características e desempenho produtivo. O substrato é apontado como sendo de grande influência sobre o crescimento e qualidade das mudas produzidas e a mistura de materiais orgânicos ao substrato favorece características químicas, físicas e biológicas, de modo a criar um ambiente mais adequado para o desenvolvimento das raízes e da planta como um todo (MELO *et al.*, 2019). A escolha do substrato adequado deve considerar uma composição de matéria prima de baixo custo e boas propriedades químicas e físicas, auxiliando no desenvolvimento das raízes (COSTA *et al.*, 2017), pois, as características do substrato influenciam a absorção de nutrientes e a produção de gérbera de vaso, podendo alterar a qualidade final da planta (LUDWIG *et al.*, 2014).

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a viabilidade técnica do uso de diferentes substratos orgânicos e manejos da irrigação quanto às características qualitativas de plantas de Gérbera.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em ambiente telado (com sombreamento de 50%) no Departamento Tecnologia e Ciências Sociais – da Bahia - UNEB, no município de Juazeiro, BA, tendo coordenadas geográficas de 09°24'50" de latitude Sul e 40°30'10" de longitude Oeste, com altitude em torno de 368 m. O clima local é do tipo *Bswb*, semiárido, de acordo com a classificação

de Köppen, apresentando precipitação média anual de entre 380 e 760 mm, temperatura média anual de 26,7o C, mínima de 20,9o C e máxima de 32,6o C.

Adotou-se delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC) em esquema de parcelas subdivididas, tendo dois equipamentos para manejo da irrigação nas parcelas (sonda Hidrofarm I - FDR e evaporímetro de Piché) e três tipos de substratos nas subparcelas (Pinus, mistura 1:1 (50% cana-de-açúcar, 50% Pinus e bagaço de cana-de-açúcar), repetidos quatro vezes.

Realizou-se inicialmente a caracterização físico-hídrica dos substratos a serem trabalhados, seguindo metodologia descrita por Zorzeto *et al.*, (2014), além da calibração da sonda FDR para determinação de conteúdo de água presente em substrato. As mudas de gérberas foram obtidas a partir de replicação de explantes em laboratório, por meio de cultura de tecido, posteriormente aclimatadas em estufa.

A frequência de irrigação adotada foi por reposição diária de lâmina de água evaporada no dia anterior, utilizando dois métodos de leitura, através da reflectometria no domínio da frequência (FDR) e evaporímetro de Piche, como descrito por Doorenbos & Kassam (2000). Para determinar a ET_c , foi utilizada a equação abaixo (Doorenbos & Kassam, 2000).

$$ET_c = \frac{ET_o \times K_c}{CUD}$$

em que:

ET_c - evapotranspiração da cultura (mm.dia⁻¹);

ET_o - evapotranspiração de referência (mm.dia⁻¹);

K_c - coeficiente de cultivo;

CUD - coeficiente de uniformidade de distribuição ao início do experimento.

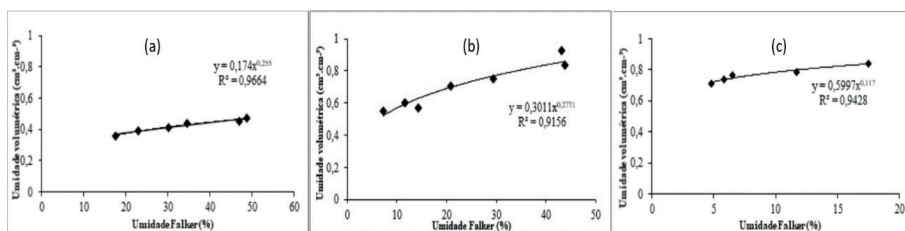
As variáveis analisadas foram: comprimento da haste floral; número de flores comerciais; diâmetro de flor e haste floral.

Os resultados obtidos foram sujeitos à análise de variância dos dados, através do teste de comparação das médias de tratamentos entre si, adotando-se *Tukey* a 5% de probabilidade, utilizando o *software* ASSISTAT versão 7.7 beta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas obtidas na calibração da sonda FDR Hidrofarm demonstraram que os substratos trabalhados apresentam diferentes pontos de capacidade de contêiner, quando relacionados ao método gravimétrico (método padrão), sendo 48%, 17% e 43% as capacidades de campo em unidade volumétrica medidas pela sonda FDR Hidrofarm nos substratos de casca de pinus, mistura 1:1 e cana-de-açúcar, respectivamente (Gráficos 1, 2 e 3).

Figura 1. (a) curva de calibração FDR para casca de pinus; (b) curva de calibração FDR para mistura 1:1; (c) curva de calibração FDR para bagaço de cana.



Isso pode ser explicado pela diversidade de características físicas em cada substrato trabalhado, tendo os substratos de casca de pinus, mistura 1:1 e cana-de-açúcar os valores de densidade 0,88, 0,65 e 0,23 g cm⁻³, respectivamente, onde a variabilidade espacial das propriedades do solo influencia a retenção de água, resultando em ampla variação na disponibilidade de água às plantas, no fluxo de água, ar e solutos no solo (TORMENA; SILVA, 2002).

Em estudo no âmbito da compactação e densidade em relação a retenção de água, Junior e Estanislau (1999) demonstraram que o aumento da densidade é inversamente proporcional ao volume e tamanho dos poros presentes, implicando assim em uma menor capacidade de retenção de água, de tal modo, causando variações nas leituras realizadas pela sonda FDR, pois a mesma baseia-se na constante dielétrica, que é a capacidade de um material não condutor transmitir ondas ou pulsos eletromagnéticos de alta frequência que podem sofrer variações conforme a quantidade de soluto presentes no meio (SANTOS, 2005).

Dentre os substratos analisados, o substrato de cana-de-açúcar apresentou os piores resultados nas variáveis: padrão comercial, diâmetro de flor e

comprimento de hastes quando trabalhados com manejo FDR, mas não sendo estatisticamente relevante. Já partindo do teste de médias, o mesmo se mostrou inferior dentre os demais substratos em todas as variáveis analisadas. Barbosa *et al.*, (2012) relatam a importância da boa disponibilidade de nutrientes para o cultivo de flores de corte e sua relação com o padrão comercial, mas existe insuficiência na disponibilidade de informações sobre a produção em substrato a base de bagaço de cana, pelo fato de sua densidade e retenção de água serem baixas, o que justifica a sua inferioridade na análise estatística.

Quanto ao manejo, ambos diferiram estatisticamente ao nível de 1% de probabilidade, mas quando comparados com o teste de médias, constata-se que o manejo FDR se sobressaiu em relação ao evaporímetro de Piche em todas as variáveis analisadas, fenômeno explicado pelo fato do evaporímetro de Piche ser um manejo via clima, que segundo (HELDWEIN *et al.*, 2001), se baseia em dois processos que são regidos pelos mesmos princípios físicos de mudança de estado da água e pelos mesmos elementos meteorológicos de um tanque de evaporação, enquanto que o FDR baseia-se em leituras no ambiente de crescimento das plantas via solo, realizando leituras diretas e mais exatas, tendo em vista que a região do vale do São Francisco é caracterizada por altas temperaturas e clima semiárido, como anteriormente mencionado.

Tabela 1. Desdobramento da interação entre os fatores substratos x manejos de irrigação para as variáveis: padrão comercial, diâmetro de flor, comprimento e diâmetro de haste.

Substrato	Padrão Comercial		Diâmetro de flor		Comprimento de haste		Diâmetro de haste	
	FDR	Piche	FDR	Piche	FDR	Piche	FDR	Piche
Casca de pinus	90.0000 aA	100.0000 aA	7.2867 aA	7.6994 aA	38.7160 aA	41.3920 aA	4.5747 aA	4.9219 aA
Mistura 1:1	83.3333 aA	95.0000 aA	7.2293 aA	7.8345 aA	42.1367 aA	42.1367 aA	3.9083 aB	4.6667 aA
Cana de açúcar	80.0000 aA	0.0000 bB	6.9640 aA	0.0000 bB	39.2860 aA	0.0000 bB	4.4650 aA	0.0000 bB

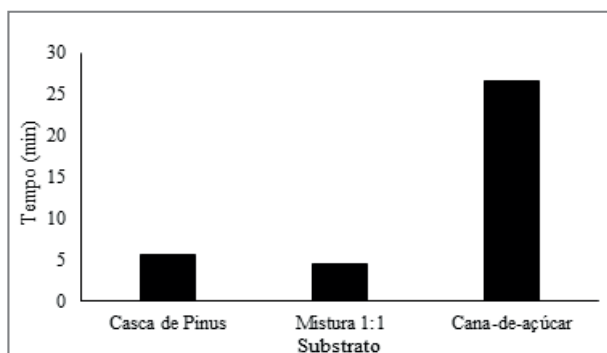
Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na linha, não diferem estatisticamente entre si.

Quando analisada a interação entre os fatores, percebe-se que para as variáveis PC, DH e CH, os substratos não diferiram entre si quando submetidos ao manejo FDR, enquanto o substrato de cana-de-açúcar diferiu tanto entre os demais substratos, quanto entre os dois manejos em todas as variáveis analisadas quando sujeito ao manejo com evaporímetro de Piche, acontecimento justificado pelo fato de não ter produzido nenhuma flor durante o decorrer do

experimento, manifestando a discussão de que o substrato de cana-de-açúcar não é indicado para produção de flores de corte quando trabalhados com o evaporímetro de Piché. Tais resultados coincidem com aqueles observados por Teixeira *et al.* (2015), que atribuíram o desempenho produtivo e qualitativo inferior de plantas de gladiolo, às propriedades físico-hídricas de substratos a base de bagaço de cana, uma vez que a limitação de volume para o desenvolvimento radicular reduz a capacidade do substrato manter água facilmente disponível, sem comprometer a concentração de oxigênio no meio (LUDWIG *et al.*, 2014).

Para a variável diâmetro de haste o substrato de mistura 1:1 foi inferior se comparado aos demais no manejo com FDR, o que pode ser esclarecido por seu tempo médio de irrigação em comparação aos demais substratos pelo manejo FDR, onde o mesmo apresentou o menor tempo médio de irrigação (figura 2). Apesar de desempenho similar para as demais variáveis qualitativas, verificou-se que o diâmetro de hastes de gérbera produzidas em mistura 1:1 apresentou resultado inferior àquelas sob produção em casca de pinus. Pirolli (2020) verificou que o diâmetro de hastes de gérbera é influenciado pela disponibilidade de água no substrato, o que se reflete na qualidade final do produto.

Figura 2. Tempo médio de irrigação para os substratos avaliados, sob manejo com FDR.

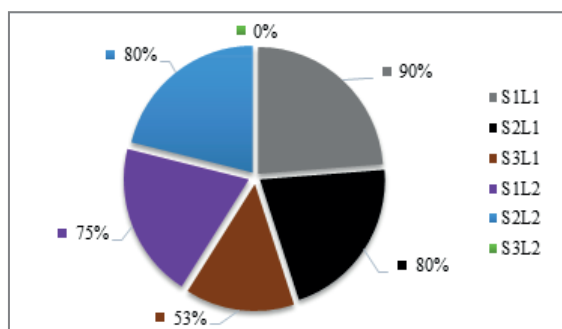


O menor tempo de irrigação diminuiu por consequência a quantidade de nutrientes, a exemplo do potássio, adicionados ao substrato, ocasionando um menor aporte às plantas do tratamento em questão, uma vez que o potássio é um elemento importante para a fisiologia da planta, considerado grande construtor de qualidade e produção das plantas. Silva *et al.* (2020) verificaram

que a quantidade de água aplicada a diferentes substratos, influenciou significativamente o diâmetro da haste e do capítulo das inflorescências, a produção comercial e total de diferentes cultivares de gérbera. Além disso, a disponibilidade de nutrientes está associada ao pH, a estabilidade biológica e a presença de compostos orgânicos dissolvidos nos substratos (CABELLERO *et al.*, 2009).

Considerando a variável padrão comercial, o substrato da mistura 1:1 apresentou viabilidade técnica com média de produção de flores com padrão comercial superior, especialmente quando trabalhada com manejo FDR, e superior aos demais substratos quando submetida ao manejo com evaporímetro de Piche (figura 3).

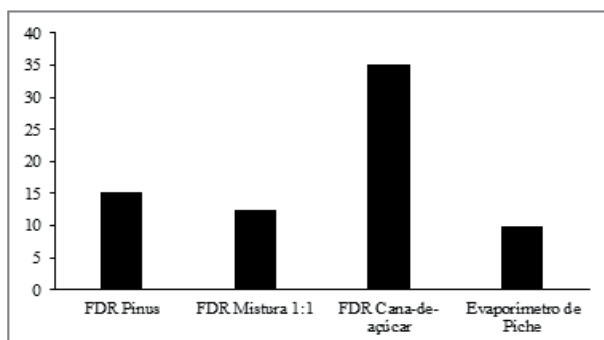
Figura 3. Porcentagem de produção de plantas com padrão comercial para cada tratamento: S1L1 – Pinus x FDR, S2L1 – Mistura 1:1 x FDR, S3L1 – Bagaço de cana X FDR, S1L2 – Pinus X Evaporímetro, S2L2 – Mistura 1:1 x Evaporímetro, S3L2 – Bagaço de cana x Evaporímetro.



O uso do bagaço de cana resultou no pior desempenho agrônomo das plantas de gérbera, possivelmente em função das características físicas, sendo que no tratamento S3L2 não houve produção de flores, enquanto o tratamento S3L1 apresentou o pior resultado para produção de flores com padrão comercial, ao considerar-se o padrão descrito em Ibraflor (2017). O uso da FDR proporcionou desempenho agrônomo superior da gérbera para todas as variáveis analisadas, o que pode ser explicado pela diferença de lâmina aplicada para os dois manejos.

O manejo com evaporímetro de Piche subestimou a quantidade de água a ser aplicada em relação ao FDR, resultando num menor aporte de nutrientes via fertirrigação, o que ocasionou a superioridade do FDR no teste de médias e porcentagem de flores com padrão comercial.

Figura 4. Média de lâmina de água aplicada por dia para os diferentes manejos e substratos.



CONCLUSÕES

Para as condições experimentais, os resultados obtidos permitem verificar a viabilidade técnica do uso da mistura de casca de pinus e bagaço de cana na proporção 1:1, quanto à manutenção de características qualitativas de plantas de gérbera. O manejo baseado na FDR proporcionou desempenho agrônômico superior das plantas de gérbera.

Desempenho agrônômico inferior das plantas de gérbera esteve associado à produção em bagaço cana-de-açúcar, sob manejo da água com evaporímetro de Piché.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE JÚNIOR, M. R.; RÊGO, M. M.; PESSOA, A. M. S.; SILVA, B. R. S.; SILVA, P. D.; RÊGO, E. R. Influência de substratos sobre propagação de cambará por meio de estacas. *Agropecuária Técnica*, v. 40 (1-2): p. 25-30, 2019.
- BARBOSA, J. G.; MARTINEZ, H. E. P.; KAMPF, A. N. Acúmulo de macronutrientes em plantas de crisântemo sob cultivo hidropônico em argila expandida para flor-de-corte. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v.34, n.4, p.593-601, abr. 1999.
- BRAINER, M. S. C. P. E OLIVEIRA, A. A. P. Perfil da floricultura no nordeste brasileiro. In: *Congresso Sober "Questões Agrárias, Educação no Campo e Desenvolvimento"*. XLIV. 2006. Fortaleza – CE. Sistemas agroalimentares e cadeias agroindustriais. 2006.

CABALLERO R; PAJUELO P; ORDOVÁS J; CARMONA E; DELGADO A. Evaluation and correction of nutriente availability to Gerbera jamesonii in various compost-based growing media. *Scientia Horticulturae* 122: 244-250, 2009.

CARVALHO, P. H. M. DE S., COSTA, W. R. S., SILVA, J. DA S. E., QUEIROZ, S. O. P., SOUZA, J. C. Desempenho Agrônômico de Gérbera sob reuso de Água. *Revista Brasileira de Agricultura Irrigada*, 12 (6); ,2018.

CARRIJO, O.A.; LIZ, R.S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v. 20, n. 4, p. 533-535, dezembro 2002.

COSTA, A. C. M.; ALVES CHIBA, H. S. Characterization of the production practices used by flower and ornamental plants producers in Santarém-PA (Brasil). *Revista Espacios*, v. 38, n. 38, p. 21, 2017.

COSTA, W. R. S.; CARVALHO, P. H. M.; SILVA, J. S.; ROCHA, R. C.; QUEIROZ, S. O. P. Produção de gérbera sob reuso e manejo de água. *Horticultura Argentina*, 39 (98): 58 - 69, 2020.

DOORENBOS, J.; KASSAM, A. H. Efeito da água no rendimento das culturas. Campina Grande: Tradução Gheyi H. R. e outros UFPB FAO, 2000. . 221 p.

DRAGOVIC, MARIA J. As Gérberas. Disponível em: <http://www.sra.pt/dica/index.php/producao-vegetal/floricultura/218-as-gerberas&62>; Acesso em: 18 de março de 2016.

GUISELINI, C.; SENTELHAS, P. C.; PANDORFI, H.; HOLCMAN, E. Manejo da cobertura de ambientes protegidos: Radiação solar e seus efeitos na produção da gérbera. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14 (6): 645-652, 2010.

HELDWEIN, A. B.; DALMAGO, G. A.; STRECK, L.; TAZZO, I. F.; TRENTIN, G. Utilização do evaporímetro de Piche exposto à radiação solar para estimar a evapotranspiração máxima do pimentão em estufa plástica. *Revista Brasileira de Agrometeorologia*, Santa Maria, v. 9, n. 2, p. 213-217, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE FLORICULTURA. Estudo do mercado atacadista. Disponível em: http://www.ibraflor.com/ns_mer_interno.php&62. Acesso em: 29 jul. 2017.

IBRAFLOR. O mercado de flores no Brasil. Disponível em: https://www.ibraflor.com.br/_files/ugd/b3d028_2ca7dd85f28f4add9c4eda570adc369f.pdf . 2022. Acesso em 14 mar. 2023.

JUNIOR, M. S. D.; ESTANISLAU, W. T. Grau de compactação e retenção de água de latossolos submetidos a diferentes sistemas de manejo. *R. Bras. Ciência do Solo*, 23: 45-51, 1999.

JUNQUEIRA, A. H.; PEETZ, M. S. O setor produtivo de flores e plantas ornamentais do Brasil, no período de 2008 a 2013: atualizações, balanços e perspectivas. *Revista Brasileira de Horticultura Ornamental*, v. 20 (2): 115-120, 2014.

KAMPF, A. N.; DAUDT, R. S. Diagnóstico da floricultura no Rio Grande do Sul. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.29, n.3, p.561-563, jul-set. 1999.

LUDWIG, F.; FERNANDES, D. M.; GUERRERO, VILLAS BÔAS, R. L. Características dos substratos na absorção de nutrientes e na produção de gérbera de vaso. *Hortic. bras.*, v. 32 (2): 184 - 189, 2014.

MALAVOLTA E. *Manual de nutrição mineral de plantas*. São Paulo: Editora Agronômica Ceres. 638p. 2006.

MELO, D. M. Reutilização do substrato e concentração da solução nutritiva no cultivo do tomateiro do grupo salada. 2015. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Jaboticabal, 2016.

MELO, A. R.; BEZERRA, A. C.; JUNIOR, A. R. L.; SILVA, M. B. P.; SILVA, E. A.; LEÃO, A. C.; ANDRADE, L. F. S.; ZUZA, J. F. C. Produção de mudas de maracujazeiro amarelo com diferentes concentrações de esterco bovino no substrato. *Braz. J. Anim. Environ. Res.*, v. 2 (4), p.: 1323-1330, 2019.

PAIVA, P. D. O. *Produção de flores de corte*. Lavras, Minas Gerais. 2013. 678 p.

SANTOS, R. M. *Calibração de sensores FDR (frequency domain reflectometry) para estimativa da umidade do solo*, 2005. Universidade federal da Bahia. Mestrado em Ciências Agrárias. Cruz das almas, BA. Dissertação de mestrado. 2005.

SCHOENMAKER, K. O mercado de flores no Brasil. In “*Estatísticas Mercado de Flores e Plantas. Ibraflor*”. Disponível em: www.ibraflor.com.br/_files/ugd/b3d0282ca7dd85f28f4ad_d9c4eda570adc369f.pdf. Acesso em 14/03/2023. 4 p.

SILVA, K. B.; PINTO, M. S. C.; MELO, E. N.; PEREIRA, L. M.; DANTAS, L. T.; BEZERRA, M. D.; SOUSA, N. A. Influência de diferentes substratos na emergência e crescimento inicial de plântulas de Chichá-do-cerrado (*Sterculia striata* A. St. Hill. & Naudin) Sterculiaceae. *Agropecuária Técnica*, V. 36 (1): 176-182, 2010. <http://periodicos.ufpb.br/ojs/index.php/at/index>

SILVA, D. O.; MARINHO, L. B.; SOUZA, J. C.; FELISBERTO, T. S.; ARAGÃO, C. A.; DEON, M. D. I.; LEAL, L. S. G. Produção de *Gerbera jamesonii* no Submédio do Vale do São Francisco. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 8, 2020. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i8.5770>

SU, S. L.; SINGH, D. N.; BAGHINI, M. S. A critical review of soil moisture measurement. *Measurement*, v. 54. 92-105, 2014.

TORMENA, C. A.; SILVA, A. P. Incorporação da densidade no ajuste de dois modelos à curva de retenção de água no solo. *R. Bras. Ciência do Solo*, 26:305-314, 2002.

ZORZETO, THAIS Q.; DECHEN, SONIA C. F.; ABREU, MÔNICA F.; JÚNIOR, FLÁVIO F. Caracterização física de substratos para plantas. Solos e nutrição de plantas. *Bragantia*, Campinas, v. 73, n. 3, p.300-311, 2014.

REVISÃO SOBRE OS FATORES INTERFERENTES NOS PROCESSOS ADSORTIVOS APLICADOS À DESFLUORETAÇÃO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Robson Alves de Oliveira
Universidade Federal de Rondônia

Roziane Sobreira dos Santos
Universidade Federal de Rondônia

RESUMO

A adsorção é muito pesquisada para a remoção de íons fluoreto (F^-) da água subterrânea, sendo que a temperatura, pH, massa de adsorvente e presença de íons interferentes influenciam na adsorção de F^- . O presente artigo revisa trabalhos recentes e suas conclusões sobre o efeito desses parâmetros na utilização da adsorção para a desfluoretação. Assim, foi possível concluir que: (I) a elevação da temperatura durante o processo não traz melhoria significativa para a adsorção de F^- ; (II) a capacidade de adsorção é estável em meio ácido, o que favorece a atração entre a superfície adsorvente e os íons F^- ; (III) que independentemente do adsorvente utilizado, um aumento da massa após um determinado limite leva a uma redução da capacidade de adsorção; (IV) que os íons HCO_3^- , CO_3^{2-} e PO_4^{3-} são os que apresentam efeito significativo na adsorção de F^- , e os íons NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- são os que menos interferem na remoção de F^- .

Palavras-chave: Desfluoretação, Águas Subterrâneas, Adsorção, Efeito do pH, Efeito da Massa de Adsorvente, Efeito dos Ânions.

INTRODUÇÃO

Os mananciais subterrâneos constituem-se em fontes de água de boa qualidade em áreas urbanas, bem como áreas rurais, porque são relativamente isentos de contaminantes orgânicos (AHAMAD *et al.*, 2018; BHAUMIK; MONDAL, 2014). No entanto, as características químicas das águas subterrâneas desempenham um papel importante ao determinar se estas estão disponíveis para utilização (KARMAKAR *et al.*, 2016; TOMAR; KUMAR, 2013). A presença de certos íons inorgânicos, em baixas ou altas concentrações, torna-a imprópria para consumo (AHAMAD *et al.*, 2018). O fluoreto (F^-) é um dos principais contaminantes da água subterrânea que causam problemas de saúde (DAYANANDA *et al.*, 2014; SAMARGHANDI *et al.*, 2015; TOMAR; KUMAR, 2013; WHO, 2011). Ele é considerado uma toxina cumulativa (ANSARI *et al.*, 2011; BHAUMIK; MONDAL, 2014) e um dos mais sérios limitadores para utilização da água subterrânea (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR; VARYANI, 2011).

Diante disso, algum tipo de tratamento especial deve ser empregado para remoção do excesso desse íon (BARATHI; KUMAR; RAJESH, 2014; BHAUMIK; MONDAL, 2014; TOMAR; KUMAR, 2013; TOMAR; PRASAD; KUMAR, 2013). A adsorção é um meio de separação de misturas que tem passado por um grande desenvolvimento, sendo frequentemente recomendada como um método simples e de baixo custo para remover o excesso de F^- da água subterrânea (RAGHAV; KUMAR, 2019), sendo econômico, é muito pesquisada para a remoção de F^- . Isto é particularmente importante em regiões pobres do mundo, onde instalações avançadas de tratamento de água não são uma opção (CRAIG; STILLINGS; DECKER, 2017).

Dentre os fatores que influenciam na adsorção de F^- , Suriyaraj e Selvakumar (2016) citam temperatura, pH e massa do adsorvente. É desejável ter o conhecimento desses parâmetros e da sua influência sobre a capacidade de adsorção, a fim de maximizar a eficiência do processo de adsorção de F^- (BHAUMIK; MONDAL, 2014). Além desses fatores deve-se considerar o efeito de íons interferentes que estão presentes na água e que podem competir no processo de adsorção e formar complexos estáveis com o F^- .

Assim, no presente artigo uma extensa revisão em trabalhos recentes foi realizada, com ênfase na influência da temperatura, pH, massa do adsorvente

e ânions, coexistentes na utilização da adsorção para a desfluoretação de água subterrânea para o abastecimento humano.

DESENVOLVIMENTO

A influência da temperatura na adsorção de F^-

Segundo Nascimento *et al.* (2014), a influência da temperatura em processos de adsorção está relacionada com a energia cinética, mobilidade, solubilidade e potencial químico do adsorvato. Assim, uma mudança na temperatura de um processo conduzirá a uma alteração na capacidade de adsorção. Vários autores constataram em seus estudos que um aumento da temperatura tem um efeito negativo no processo de adsorção de F^- , o que é um indicativo de que o processo é exotérmico, e que temperaturas mais baixas favorecem a remoção do F^- .

Provavelmente a elevação da temperatura provoca uma redução na espessura da camada limite (BHAUMIK; MONDAL, 2014), e altera a solubilidade do F^- (MONDAL; BHAUMIK; DATTA, 2015), assim os íons F^- tende a escapar da superfície adsorvente (fase sólida) para a solução (fase líquida), o que resulta na redução da capacidade de adsorção quando a temperatura é aumentada. Outra possibilidade, apontada por Mondal, Bhaumik e Datta (2015), é que ocorre um aumento na energia térmica do F^- adsorvido a temperaturas mais altas, o que acaba causando um aumento da dessorção.

Entretanto, são encontrados trabalhos nos quais é relatado que a adsorção de F^- aumenta, com a elevação da temperatura, o que é um indicativo de que o processo de adsorção é endotérmico.

De acordo com Ghosh *et al.* (2014), a elevação da temperatura provavelmente ocasiona um aumento dos sítios termicamente acessíveis para a adsorção de F^- , por desobstrução de poros, na superfície dos adsorventes.

Conclui-se que, dos 17 trabalhos analisados, em 12 foi constatado que uma elevação da temperatura de até 60 °C durante o processo não traz melhoria significativa para a capacidade de adsorção de F^- . Ressalta-se ainda que, essa constatação é muito importante para a utilização da adsorção para a desfluoretação, já que um sistema real deve funcionar a temperatura ambiente, e que

nesse sistema a elevação da temperatura para um eventual ganho na capacidade de adsorção não é viável economicamente.

A influência do pH na adsorção de F^-

A determinação do valor de pH favorável é uma etapa fundamental, pois este, controla todo o processo de desfluoretação química (NUR *et al.*, 2014; VITHANAGE; BHATTACHARYA, 2015). O pH interfere na interface sólido/líquido, alterando as cargas superficiais e os grupos funcionais, modificando as propriedades da superfície e os sítios ativos dos adsorventes (AZARI *et al.*, 2015; LIANG *et al.*, 2018). O primeiro passo na identificação do intervalo de pH favorável é a determinação do ponto de carga zero (pHPZC). O balanço de cargas elétricas na superfície do adsorvente pode ser positivo, negativo ou zero. O pHPZC é definido como o pH em que a carga líquida da superfície do adsorvente é zero. Se o $pH < pHPZC$, a carga de superfície é positivamente carregada pela quantidade excessiva de íons H^+ , consequentemente é favorecida a adsorção de ânions. Se $pH > pHPZC$, a carga de superfície é negativamente pelos íons OH^- , e em consequência é favorecida adsorção de cátions (KUMARI; BEHERA; MEIKAP, 2019; MULLICK; NEOGI, 2019).

No estudo de Ali, Alothman e Sanagi (2015), a capacidade máxima de adsorção ($1,44 \text{ mg g}^{-1}$) e remoção percentual (90%) foram obtidas em pH 7. Um aumento adicional no pH não aumentou a capacidade de adsorção. Portanto, esse valor foi considerado como sendo o pH ideal. Ansari *et al.* (2011) mostraram que a remoção de F^- utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas é altamente dependente do pH das soluções. A adsorção máxima de 93,5% foi obtida em pH 5. Para valores de pH mais elevados, a capacidade de adsorção diminuiu significativamente, atingindo 41,2% em pH 9. Essa redução da remoção de F^- na faixa de pH alcalino foi atribuída à competição por sítios de adsorção entre os íons hidroxila e F^- . Azari *et al.* (2015) demonstraram que a máxima remoção de F^- (100%), de um nanoadsorvente de óxido de ferro-prata ocorreu em pH 3. Esta condição levou a um aumento do número de prótons H^+ na superfície do adsorvente, induzindo uma carga positiva. Assim, a atração eletrostática entre os prótons da superfície e os íons F^- proporcionou um aumento da capacidade de adsorção. O desempenho da eficiência de adsorção

caiu rapidamente em condições neutra e alcalina, sendo de 60% em pH 7,0 e 30% em pH 11. Essa redução da adsorção em pH alcalino foi atribuída à elevada produção de OH^- , que gerou uma força de repulsão eletrostática com o F^- .

Babaeivlni e Khodadoust (2013) estudaram o efeito do pH (na faixa de 2 a 11), na adsorção de F^- sobre o pó de dióxido de titânio cristalino (TiO_2). Foi observado um aumento do pH final para valores de pH inicial menores que 7. Os autores atribuíram esse efeito a liberação de OH^- do $\text{Ti}(\text{OH})_4$ que é formado por hidrólise do TiO_2 na região de $4 \leq \text{pH} \leq 10$. Os autores esclarecem ainda que embora em pH mais baixo as espécies de F^- protonado possam se formar, a observação mostrou que o pH final aumenta, o que foi interpretado como resultado da liberação de íons de hidróxido na solução. Por outro lado, a liberação de prótons pode ser a razão para a redução do pH final observada para valores de pH inicial maiores que 7. A máxima captação de F^- foi observada em pH ácido (pH 2), com uma capacidade de adsorção de $0,2 \text{ mg g}^{-1}$. A capacidade de adsorção reduziu para $0,16 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 7, e para $0,14 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 9, e foi de apenas $0,02 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 11. Essa redução na absorção de F^- na solução alcalina foi atribuída à competição entre os grupos hidroxila e íons F^- pelos sítios ativos no adsorvente. Por outro lado, os sítios de superfície carregados positivamente na solução ácida aumentam a captação de F^- .

Barathi, Kumar e Rajesh (2014) utilizaram hidróxido de zircônio impregnado em uma matriz de celulose para remoção de F^- . No intervalo de pH 4,5 a 5,5 a adsorção na superfície do adsorvente é bastante eficiente. Os autores argumentaram que em meio fracamente ácido, o íon F^- pode interagir com os grupos hidroxilas superficiais da celulose carregadas positivamente. Acima do pH 5,5, a desprotonação dos grupos hidroxila da superfície do adsorvente e a competição entre a OH^- e o F^- pelos sítios de adsorção ativos reduziu a eficiência do processo.

Basu *et al.* (2013) estudando um adsorvente composto por cálcio, alginato e alumina, verificaram que numa faixa de pH entre 3,5 a 9,0, a eficiência de remoção de F^- foi $\geq 90\%$. A eficiência diminuiu para 85% apenas para valores $\text{pH} \geq 9$, devido à competição com íons OH^- . Esta independência da eficiência de remoção do adsorvente em relação ao pH faz com que ele possa ser utilizado para a remoção de F^- da água potável originada de diferentes fontes, sem qualquer ajuste do pH. Bhaumik e Mondal (2014) realizaram 2 tratamentos no

pó da casca da banana (BPD) e o utilizaram como adsorvente para a remoção de F^- de soluções aquosas, estudando o efeito do pH na faixa de 2 a 10. O pH_{PZC} foi de 6,2; 8,1 e 8,2 para o pó de casca de banana sem tratamento (BPD -1), o tratado termicamente (BPD-2) e o revestido com cálcio (BPD-3), respectivamente. Os melhores percentuais de adsorção de F^- ocorreram em pH 6. O BPD -1, o BPD-2 e o BPD-3 apresentaram percentuais de remoção de 57; 76 e 82%, respectivamente. Os autores atribuíram o melhor resultado do tratamento BPD-3 ao fato do pó de casca de banana ter sido quimicamente tratado com solução de Ca^{2+} . Ressalta-se, contudo, que o BPD-3 apresentou maior área de superfície específica. Levando-se em consideração que o pH sempre foi menor que pH_{PZC}, a superfície da BPD é sempre positiva. Assim, os autores argumentam que a elevada capacidade de adsorção de F^- encontrada para pH < 6,2 é devida à atração eletrostática do F^- com a superfície positiva do DBP.

Cai *et al.* (2015a) preparam um biossorvente utilizando resíduos de chá como meio de suporte para óxido de alumínio e poliácridamida aniônica (chá-PAM-Al), e estudaram a influência do pH na adsorção no intervalo de 2 a 11. A capacidade de adsorção aumentou significativamente com o aumento do pH de 2 para 4, permaneceu constante até pH 9 e depois diminuiu à medida que o pH foi tornando-se ainda mais elevado. Em pH mais baixo, a adsorção de F^- declinou, devido não apenas à formação de HF solúvel, mas também à perda de íons de alumínio do biossorvente. Nesse intervalo, a capacidade de adsorção do chá-PAM-Al foi de 7,5 mg g⁻¹. Em valores de pH mais alto, a presença de OH^- inibiu a adsorção de F^- , causando a desprotonação do chá-PAM-Al, que repele eletrostaticamente o íon F^- . Além disso, a competição entre os ânions pelos sítios ativos do biossorvente reduziu ainda mais a capacidade de adsorção. De acordo com os autores, uma vez que o pH da água subterrânea contaminada com F^- normalmente se encontra na faixa de 6 a 8, o chá-PAM-Al pode ser usado para remover o F^- sem o ajuste de pH.

Cai *et al.* (2015b) preparam 4 combinações de biossorventes utilizando resíduos de chá como meio de suporte para óxidos de Al e Fe: chá (sem tratamento), chá-Fe, chá-Al e chá-Al-Fe. As capacidades de adsorção dos adsorventes chá sem tratamento e chá-Fe diminuíram com o aumento do pH de 2 até 11. No entanto, as capacidades de adsorção dos adsorventes chá-Al e chá-Al-Fe exibiram uma tendência de aumento, à medida que o pH foi elevado de 2 até 4. Em seguida,

mantiveram-se constantes até pH 8, apresentando valores de capacidade de adsorção de 4,5 mg g⁻¹, e depois diminuíram quando o valor de pH foi elevado ainda mais. Para qualquer valor de pH, as capacidades de adsorção dos biosorventes chá-Al e chá-Al-Fe foram sempre maiores que as do chá sem tratamento e chá-Fe. Isso demonstrou que o carregamento de Al aumentou a capacidades de adsorção de F⁻ dos resíduos de chá. Além disso, a capacidades de adsorção do biosorvente chá-Al-Fe foi sempre maior do que a do chá-Al, indicando que o carregamento simultâneo de Fe e Al, aumentou ainda mais a eficiência de remoção de F⁻. O mecanismo predominante para a remoção de F⁻ foi a troca entre os grupos OH⁻ e F⁻ e a precipitação de AlF₃. Em condições ácidas, a adsorção de F⁻ sobre os biosorventes chá-Al-Fe e chá-Al diminuiu devido à formação preferencial de espécies solúveis AlF_x e a precipitação do AlF₃. A formação de ácido fluorídrico solúvel também contribuiu para o decréscimo da adsorção de F⁻. Considerando um pH básico, a redução da capacidade de remoção de F⁻ foi atribuída à repulsão eletrostática e a concorrência entre os íons OH⁻ e F⁻ pelos sítios de adsorção. Quanto ao porquê de os resíduos de chá natural e Chá-Fe apresentaram menores eficiências de remoção de F⁻ dentro da faixa de pH examinado, os autores atribuem isso a propriedade de adsorção das amostras. No exemplo do Chá-Fe, o óxido férrico hidratado não é influenciado pelo pH. Por conseguinte, a adsorção de F⁻ pelo Chá-Fe continuou a diminuir à medida que o pH da solução de aumento de 2 até 11.

Cai *et al.* (2016) desenvolveram um adsorvente híbrido, impregnando Li/Al LDHs (hidróxidos duplos lamelares) no trocador aniônico comercial D201 (LALDH-201), e analisaram o efeito do pH na faixa de 2 a 12. O LALDH-201 exibiu uma capacidade de adsorção maior que a do D201 e da alumina ativada (AA). Os autores atribuem o bom resultado apresentado pelo LALDH-201 ao fato de o adsorvente possuir mais sítios. A capacidade de adsorção do LALDH-201 aumentou rapidamente do pH 2 para 4, diminuiu ligeiramente do pH 4 para o pH 9, e diminuiu acentuadamente do pH 9 para 12. De acordo com os autores, essa dependência do pH pode ser interpretada pelos diferentes mecanismos de adsorção, que foram: (1) troca iônica entre o F⁻ e grupos covalentes da matriz do D201, (2) troca iônica entre o F⁻ e ânions permutáveis do Li/Al LDHs, e (3) troca de ligante para formar um complexo esfera interno, resultando na liberação do íon hidroxila. As capacidades de ambos, LALDH-201 e D201,

diminuíram em pH alcalino ($> 9,0$), possivelmente devido à competição entre OH^- e F^- pelos sítios de adsorção. Além disso, a maior concentração de íons hidroxila em solução alcalina restringe ainda mais a capacidade de adsorção de F^- do LALDH-201. A redução na adsorção observada para o D201 abaixo de pH 4 deve-se ao fato de que o F^- forma HF fracamente ionizado na solução ácida. Para o LALDH-201, a queda na capacidade de adsorção abaixo de pH 4 foi atribuída como um resultado de mais de um fator: a formação de HF fracamente ionizado, além disso, o LALDH-201 torna-se instável em pH 3,5, o que também é desfavorável para a adsorção de F^- . A capacidade de D201 foi relativamente estável em pH 4 a 9, onde a concentração de H^+ ou OH^- foi insuficiente para afetar a troca iônica. Para AA, os resultados da indicaram que sua capacidade de adsorção de F^- foi reduzida em pH baixo e alto, com o pH ideal em 5-6.

Cai *et al.* (2018) sintetizaram adsorventes híbridos de Li/Al-LDHs dopados com dopado com lantânio (La). A adsorção de F^- a diferentes pHs pelos adsorventes LA3 (não dopado com La) e LAL03 (dopado com La) foi muito maior do que a da AA. Os maiores valores de capacidade de adsorção foram observados em pH = 7, sendo de 31,5; 17,5 e 3,5 mg g^{-1} para o LAL03, o LA3 e AA, respectivamente. O LAL03 é carregado positivamente em pH = 7, e os autores atribuem isso a provável formação de Al-OH^{2+} e La-OH^{2+} , que é favorável para remoção de poluentes aniônicos como o F^- . Valores de pH < 4 não foram considerados devido à formação do HF fracamente ionizado. Quando o pH foi aumentado para 8 foi observada redução na adsorção de F^- , que foi atribuída à competição entre OH^- e F^- pelos sítios de troca. Para pH > 10 , a dissolução do alumínio da estrutura em camadas é atribuída como provável causa da redução da capacidade de adsorção. Os autores argumentam ainda que AA pode ser afetada negativamente por íons hidroxila em pHs elevados, o que resultou em sua faixa de pH ideal bastante estreita, de 5 a 6. Chai *et al.* (2013) demonstraram que um adsorvente compósito à base de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopado com sulfato está carregado positivamente para valores de pH $< \text{pHPZC}$, o que beneficia a adsorção de F^- . Assim, o adsorvente exibiu uma eficiência de adsorção elevada (de 90 a 70%), num amplo intervalo de pH (4 a 10). Para pH $> \text{pHPZC}$, a superfície das nanopartículas estava carregada negativamente, o que tende a repelir os íons F^- , reduzindo a adsorção. Como consequência, a pH $> 11,2$ a eficiência de remoção diminuiu consideravelmente. A baixa eficiência

de adsorção observada a $\text{pH} < 4$ foi atribuída à formação de HF, que reduziu a atração eletrostática entre o F^- e a superfície do adsorvente.

Chen *et al.* (2016) obtiveram uma boa capacidade de desfluoretação para a hidroxiapatita (HPA) dopada com sulfato (SHAP), em uma ampla faixa de pH (3 a 9). As capacidades de adsorção da SHPA e da HPA foram de 7,5 e 4,0 mg g^{-1} , respectivamente. Na faixa de pH de 9 a 11 foi observada uma queda expressiva na capacidade de adsorção para ambos adsorventes. Para um valor de $\text{pH} = 11$, as capacidades de adsorção da SHPA e da HPA foram de 3,5 e 0,5 mg g^{-1} , respectivamente. Cheng *et al.* (2014) propuseram uma modificação da AA através da mistura do adsorvente com solução de nitrato de lantânio (AA-La). A remoção de F^- foi fortemente dependente do pH da solução. O pHPZC da AA foi 8,94 e da AA-La foi 9,57. A máxima adsorção pela AA foi a pH 5,84 e pela AA-La a pH 4,99. A faixa de pH ideal para ambos adsorventes foi de 4 a 8.

Craig *et al.* (2015) testaram a laterita nativa e a bauxita como adsorventes para a remoção de F^- da água subterrânea em Gana, comparando-os com a AA, num intervalo de pH de 4 a 10. Na faixa de pH de 6,5 a 7,5, a bauxita adsorve de 8,9 a 10 % do F^- , e a laterita de 5,5 a 10%. A bauxita mostra sua maior capacidade de adsorção, de aproximadamente 40-45%, em pH de 5,5 a pH 4. Enquanto a laterita, não adsorve mais que 40% até que o pH seja de aproximadamente 4,5 ou menor. Em comparação, a AA adsorve 99% do F^- entre pH 5,5 e 6,5, mantendo uma adsorção de 92-95% em pH 7,5. Não foi observada diferença na capacidade de adsorção com a mudança na força iônica para qualquer um dos adsorventes. Segundo os autores isso indica que a força iônica não influencia na capacidade de adsorção de F^- , e que existe uma interação química forte, em vez de uma fraca atração eletrostática.

Dayananda *et al.* (2014) demonstraram que a eficiência de F^- adsorvido por adsorvente composto por alumina mesoporosa (Al_2O_3) carregada com CaO ($\text{CaO20@Al}_2\text{O}_3$), não sofreu variações significativas numa faixa de pH de 4 a 10, sendo sempre ≥ 90 %. Em comparação, o Al_2O_3 puro apresentou uma eficiência média de F^- adsorvido de 30%, para a faixa de pH de 4 a 10. Os valores de pHPZC encontrados para o Al_2O_3 puro e para o $\text{CaO20@Al}_2\text{O}_3$ foram de 8,2 e 11,91, respectivamente, o que indica que o $\text{CaO20@Al}_2\text{O}_3$ possui uma capacidade de adsorção de F^- melhor do que a do Al_2O_3 puro. Dehghani *et al.* (2016) estudaram a remoção de F^- por adsorção usando nanotubos de carbono de

paredes múltiplas e de paredes simples. A máxima remoção de F^- para ambos os adsorventes foi observada em pH ácido (pH 5). Isto se deve ao fato de não haver competição entre os grupos OH^- e íons F^- pelos sítios ativos, porque a superfície está carregada positivamente, o que favorece à atração eletrostática entre a superfície e os íons F^- .

Dong e Wang (2016) estudaram o efeito do pH (na faixa de 3 a 11), na adsorção de F^- por um adsorvente à base de hidrogel catiônico magnético carregado com lantânio (MCH-La). A capacidade de adsorção do MCH-La manteve um valor constante de 140 mg g^{-1} , na faixa de pH 2,8 a 5,2. Em seguida, apresentou uma redução para $121,2 \text{ mg g}^{-1}$, na faixa de pH 5,2 a 6,9. A capacidade de adsorção manteve-se estável como um aumento do pH até 9,2. Quando o pH foi aumentado ainda mais, a capacidade de adsorção caiu significativamente, atingindo 87 mg g^{-1} . O processo de adsorção de F^- do MCH-La foi altamente dependente do pH e não coincidiu com a variação dos valores do potencial zeta (7). Este resultado demonstrou que a atração eletrostática não foi a única razão para a adsorção de F^- no MCH-La. A capacidade de adsorção de F^- do MCH-La apresentou um valor máximo entre pH 2,8 a 5,2. A atração eletrostática entre o F^- e os grupos funcionais positivamente carregados na superfície do MCH-La, como o $-N^+(CH_3)_3$ e o $La-OH_2^+$, teve um efeito importante no processo de adsorção. Além disso, os grupos funcionais $La-OH_2^+$ puderam realizar troca com F^- na solução, o que também contribuiu para a capacidade de adsorção. Como o aumento do pH de 5,2 para 6,9, o MCH-La apresentou uma menor capacidade de adsorção que foi atribuída à transformação entre o $La-OH_2^+$ e o $La-OH$. A capacidade de adsorção diminuiu consideravelmente na faixa de pH de 6,9 a 9,2 por causa da redução nos valores do potencial zeta. Para valores de pH entre 9,2 a 11, a grande quantidade de $-OH$ na solução compete com o F^- pelos sítios ativos de adsorção nas nanopartículas de MCH-La, o que foi outro fator importante para reduzir a capacidade de adsorção.

Gao *et al.* (2014) demonstraram que a eficiência de remoção F^- com o adsorvente (Mg-Al-LDH) aumentou com pH, atingindo um máximo de 80% a pH 5. A eficiência diminuiu para valores maiores de pH. Os autores observaram uma acentuada redução na eficiência de remoção de F^- , de aproximadamente 70% para 20%, quando o pH foi aumentado de 7 para 11. Essa redução na remoção de F^- para valores de pH acima de 7 foi atribuída a um aumento na

concentração dos íons OH^- . Já a baixa eficiência para $\text{pH} < 3$, deve-se, provavelmente, à protonação dos íons F^- e também a dissolução de parte das camadas dos materiais em meio ácido. Ghosh *et al.* (2014) estudaram o efeito do pH na adsorção de F^- sobre o adsorvente HCZMO. A redução na capacidade de adsorção observada na faixa de pH ácido forte ($\text{pH} \leq 3$), foi atribuída à presença de HF na solução com o F^- ($\text{pK}_a = 3,3$). Os autores observaram que a capacidade de adsorção melhorou com o aumento do pH de 3 para 5. Isso é consequência do aumento da concentração de F^- , devido a dissociação do HF na solução aquosa. A capacidade de adsorção foi mais elevada no intervalo de pH entre 5 e 7, variando de aproximadamente 5 a 13 mg g^{-1} , para concentrações iniciais de F^- de 5 a 20 mg L^{-1} , respectivamente. Esta observação pode ser atribuída ao fato de que a superfície do HCZMO torna-se positiva em $\text{pH} < 5,8$ (pHPZC) devido à protonação, e os íons F^- da solução serão ligados à superfície do material. A capacidade de adsorção diminuiu consideravelmente para valores de $\text{pH} \geq 7,0$.

Gong *et al.* (2012) estudaram o efeito do pH na adsorção de F^- por cinco diferentes tipos de alumina. Os autores constataram que a adsorção de F^- foi fortemente dependente do pH, e que um pH ácido fraco favorece a remoção de F^- . No tratamento da água subterrânea o alto pH e os ânions coexistentes também afetaram negativamente a remoção de F^- . A melhor remoção de F^- ocorreu entre pH 5,5 e 6,7. No pH de 6,5-8,5, as aluminas A3, A4 e A5 foram mais sensíveis ao pH do que a A1 e a A2, apresentando acentuada redução na capacidade de adsorção. Os adsorventes sintetizados em laboratório apresentaram melhor remoção do que o $\text{Al}(\text{OH})_3$ e Al_2O_3 comercial. A remoção do F^- pelos adsorventes comerciais foi significativamente inibida pelo pH elevado. A remoção de F^- pelos diferentes adsorventes variou na ordem de $\text{A1} > \text{A2} > \text{A3} > \text{A4} > \text{A5} > \text{Al}_2\text{O}_3$ comercial $> \text{Al}(\text{OH})_3$ comercial. Assim, os adsorventes A1 e A2 apresentaram melhor desempenho que outros adsorventes no tratamento da amostra real.

He *et al.* (2016) prepararam um adsorvente composto por nanofios ultralongos de hidroxiapatita (HPA) para a remoção de F^- . Quando o pH era inferior a 5, os nanofios de HAP estavam carregados positivamente, resultando numa eficiência de remoção de $\text{F}^- > 90\%$. Quando o pH estava entre 6 a 9, o valor do potencial zeta estava próximo de zero, ficando a remoção de F^- estabilizada em aproximadamente 85%. Quando o valor de pH era superior a 10, os nanofios de

HAP estavam carregados negativamente, o que resultou na redução da remoção de F^- . Hu *et al.* (2018) estudaram o efeito do pH na adsorção de F^- utilizando esferas magnéticas de Fe_3O_4 /quitosana/ $Al(OH)_3$. A adsorção de F^- foi medida para valores iniciais de pH na faixa de 2 a 11. O pH da solução foi ajustado usando solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl ou NaOH. Para o intervalo de pH de 2 a 4, as capacidades de adsorção foram de aproximadamente 32; 41,5 e 44,5 mg g^{-1} , respectivamente. A maior capacidade de desfluoretação foi de 50,39 mg g^{-1} , no pH 5. Isto ocorreu porque no meio ácido o grupo $-NH_2$ pode ser protonado para $-NH_3^+$ e parte do $Al(OH)_3$ também pode ser dissolvido em Al^{3+} . O $-NH_3^+$ e o Al^{3+} proporcionaram um aumento da adsorção de F^- nas esferas de Fe_3O_4 /quitosana/ $Al(OH)_3$ devido à força de atração eletrostática. Enquanto, para o intervalo de pH de 6 a 11, as capacidades de adsorção foram de aproximadamente 39,5; 32,5; 32,5; 23,5; 20 e 17,5 mg g^{-1} , respectivamente.

Jia *et al.* (2015) comprovaram que o adsorvente compósito à base de bayerita e ferridrita (LFBC) foi eficiente sob fracas condições básicas e ácidas. Na faixa de pH de 6 a 8, as taxas de remoção de F^- foram maiores que 90%, e diminuíram para 67,5% a pH 11. A pHs 5 e 4 as taxas de remoção diminuíram para 88,30% e 77,95%, respectivamente. Para valores de pH inicial abaixo de 8, os valores de pH final aumentaram após a adsorção de F^- , o que indica que a concentração de íons OH^- aumentou. Segundo os autores, para a maioria dos adsorventes baseados em óxidos metálicos, a troca iônica entre os grupos OH^- da superfície e o F^- da solução desempenha um papel preponderante no processo de adsorção. Assim, o aumento do valor do pH foi atribuído a troca iônica entre os grupos OH^- e F^- . No entanto, todos os valores de pH final diminuíram, quando os valores do pH inicial eram maiores do que 8. Esse resultado indica que os íons OH^- em solução também foram adsorvidos pelo adsorvente, ocupando sítios de adsorção, assim as taxas de remoção de F^- diminuíram.

Jin *et al.* (2016) estudaram a adsorção de F^- em nanoplaquetas porosas de MgO . Os autores demonstraram que na faixa de 2 a 11, o valor do pH tem pouca influência na taxa de remoção de F^- . No entanto, quando o valor de pH aumenta para além de 12, a taxa de remoção de F^- diminuiu consideravelmente. A rápida redução da quantidade de F^- adsorvido na faixa de pH alcalino pode ser atribuída à competição de íons hidroxila com o F^- pelos sítios de adsorção. Kang, Yu e Ge (2017) prepararam nanobastões de óxido de cério (CeO_2)

e investigaram a influência do pH da solução no desempenho de remoção de F^- , concluindo que, a adsorção é fortemente dependente do pH. A concentração inicial de F^- analisada foi de 50 mg L^{-1} , a massa de adsorvente foi de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e o tempo de contato de 12 horas. A capacidade de adsorção primeiro aumenta, e depois diminui rapidamente com o aumento do pH. Em pH 2 a capacidade de adsorção foi de aproximadamente 72 mg g^{-1} . A capacidade de adsorção máxima foi obtida em pH 3 (aproximadamente 80 mg g^{-1}). Para o intervalo de pH de 4 a 11, a capacidade de adsorção diminui de aproximadamente 52 para 10 mg g^{-1} . De acordo com os autores, esse resultado pode ser, pelo menos em parte, atribuído às mudanças na carga superficial do adsorvente. A condição ácida é benéfica para formar mais ligações de hidrogênio e uma superfície carregada positivamente. Assim, aumentará a força de atração eletrostática e a reação de troca entre os íons F^- negativos e a superfície positivamente carregada do adsorvente, melhorando a capacidade de adsorção em baixos valores de pH. No entanto, valores de pH muito baixos ($\text{pH} < 3$) levam à diminuição da capacidade de adsorção. Enquanto em pH elevado, a desprotonação promove uma carga negativa na superfície do adsorvente, e a força eletrostática repele o F^- . Além disso, a quantidade excessiva de íons hidroxila pode competir por sítios ativos no processo de adsorção, resultando em baixa capacidade de adsorção. Segundo os autores, esses resultados confirmam que as interações eletrostáticas e as reações de troca ânion/ligante desempenham papéis importantes no processo de remoção de F.

Karmakar *et al.* (2016) obtiveram uma capacidade de adsorção de 100% para o fumarato de alumínio (do AlFu MOF), num intervalo de pH 2 a 7. A capacidade de adsorção caiu para valores de pH maiores do que 8. O pH_{PZC} do AlFu MOF foi a pH 8,1. Para valores de pH baixos, o adsorvente é carregado positivamente, o que facilita a adsorção de F^- . Já para valores de pH mais elevados, há abundância de OH^- , reduzindo a adsorção. Kumari, Behera e Meikap (2019) estudaram o efeito do pH inicial na remoção de F^- por alumina por ativação ácida em H_2SO_4 (AAA) na faixa de 3 a 9. Foi utilizada uma solução de F^- com concentração inicial de 40 mg L^{-1} , uma massa de alumina de 14 g L^{-1} , um tempo de contato de 3 horas a uma temperatura de $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Os autores observaram que as faixas extremas de pH mais baixo e mais alto foram desfavoráveis para a adsorção de F^- pela AAA. Um pH muito baixo promove a formação de ácido

fluorídrico fraco, bem como, de complexos AlF^{2+} e AlF^+ que levam à diminuição da adsorção de F^- . Na região básica o motivo da redução da adsorção de F^- é o ambiente competitivo entre os íons F^- e OH^- para adsorver-se na AAA. Ambos os efeitos adversos foram pouco significativos na faixa de pH de 6-7, o que contribuiu para a adsorção máxima de F^- na AAA, que foi de aproximadamente 97%. Assim, o pH 6,5 foi considerado como sendo o pH ideal.

Liang *et al.* (2018) estudaram o efeito do pH (na faixa de pH 5 a 9) na adsorção de íons F^- em esferas de quitosana magnética carregadas com La^{3+} (MCLB) e com terras raras misturadas (MCLRB). A capacidade máxima de adsorção foi registrada em pH 5, sendo de aproximadamente 3,3 e 3,65 mg g^{-1} para o MCLB e o MCLRB, respectivamente. Em seguida a capacidade de adsorção mostrou uma redução. A adsorção de F^- do MCLRB foi maior que a do MCLB. Os autores consideraram que o MCLRB por ter sido mais efetivo em adsorver o F^- , é promissor para ser utilizado no futuro. Com o aumento do pH, a concentração de OH^- na solução aquosa aumenta, e o OH^- compete com o F^- pelos sítios de adsorção na superfície dos adsorventes, o que leva a um declínio da capacidade de adsorção. A adsorção de F^- nos adsorventes foi atribuída a troca aniônica entre o OH^- e F^- . Além disso, a interação ácido-base de Lewis também desempenha um papel importante no processo. Os autores esclarecem que a quitosana e seus derivados são adsorventes poliméricos orgânicos catiônicos. Sob condições ácidas, a carga negativa de íons dos metais pesados diminui, o que leva à diminuição da capacidade de neutralização. Sob condições alcalinas, a carga negativa da solução é aumentada, mas a molécula adsorvente contém um grupo amida, que é parcialmente hidrolisado em carboxílico após a alcalinização, e a adsorção é reduzida.

Lin, Liu e Chen (2016) ao verificarem o efeito do pH sobre a adsorção de F^- pelo adsorvente UiO-66-NH_2 , demonstraram que a pH = 7, a capacidade de adsorção no equilíbrio foi de 44,25 mg g^{-1} . Quando o pH foi alterado de 7 para 3, a capacidade de adsorção aumentou ligeiramente para 47,65 mg g^{-1} . Isso indicou que a capacidade de adsorção do UiO-66-NH_2 foi bastante estável em meio ácido. Em contraste, quando o pH foi alterado de 7 para 11, a capacidade de adsorção diminuiu significativamente para 26,46 mg g^{-1} . Esse resultado revelou que o ambiente básico causa um efeito adverso sobre a capacidade de

adsorção do UiO-66-NH₂. Os autores atribuem esse resultado à concorrência entre o F⁻ e o OH⁻, que reduz a capacidade de adsorção.

Mahapatra, Mishra e Hota (2013) utilizaram um adsorvente à base de alumina para a remoção de F⁻, alcançando um pH ideal de 7. Em pH ácido, a protonação cria uma superfície carregada positivamente na alumina, ocasionando um aumento da força de atração entre a superfície do adsorvente e os íons F⁻. Em pH 9, a eficiência de adsorção diminui porque a solução adquire uma carga negativa, e há repulsão entre a superfície da alumina negativamente carregada e os íons F⁻. Neste caso, os íons OH⁻ também competem com o F⁻, colaborando para a redução da adsorção. A um pH altamente ácido (pH 3), há a formação de ácido fluorídrico e, conseqüentemente, a adsorção de F⁻ diminui. Markeb *et al.* (2017) sintetizaram nanopartículas magnéticas (NPs) de Ce-Ti@Fe₃O₄ que foram testadas para remoção de F⁻ na faixa de pH de 5 a 11. A percentagem de remoção e a capacidade de adsorção de F⁻ diminuem, com o aumento do pH. Mesmo assim, em pH 11, a porcentagem de remoção ainda era de 80%. De acordo com os autores, a diminuição da porcentagem de remoção pode ser atribuída às mudanças na superfície dos NPs, que se tornaram mais carregados negativamente. Portanto, uma competição pelos sítios de adsorção dos íons OH⁻ com íons F⁻ ocorre na solução aquosa, bem como, modificações do nanomaterial nesta faixa de pH. No pH 5 e 7, as maiores porcentagens de remoção de F⁻ e os maiores valores de capacidade de adsorção foram de 99,85 e 98,33%, e 10,31 e 10,32 mg g⁻¹, respectivamente.

Mobarak *et al.* (2018) estudaram o efeito do pH (no intervalo de 2 a 10) na adsorção de F⁻ utilizando argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H₂O₂. Todas as argilas testadas (cruas e modificadas), apresentaram as capacidades máximas de adsorção de F⁻ em pH 2. Nessa condição, as porcentagens de remoção de F⁻ foram de 39,54 e 90,86% para a argila natural rica em matéria orgânica (argila NC) e a para a argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H₂O₂ (argila DTAB/H₂O₂), respectivamente. Segundo os autores, é bem reconhecido que a superfície do DTAB/H₂O₂ é altamente protonada em meio ácido forte devido ao aumento de H⁺ em solução. Portanto, a remoção máxima de F⁻ a pH 2,0 é atribuída às forças de atração eletrostática entre os íons F⁻ carregados negativamente, e a carga positiva da superfície da argila DTAB/H₂O₂. A percentagem máxima

de adsorção da argila DTAB/H₂O₂ diminuiu para de 86,11% com o aumento do pH da solução para 3. Em pH 5 e 7, a desprotonação da superfície da argila DTAB/H₂O₂ levou a uma diminuição na eficiência de remoção de F⁻, resultando nos valores de 69,76 e 41,79%, respectivamente. Em condições de pH alcalino, as fortes forças repulsivas entre o íon de F⁻ e os sítios de carga negativa na superfície da argila DTAB/H₂O₂ levaram a uma redução na adsorção de F⁻. Além disso, a competição entre o OH⁻ e F⁻ também contribuiu para a redução, resultando nas percentagens de 13,79 e 12,04% em pH 8 e 10, respectivamente.

Mohan, Kumar e Srivastava (2014) estudaram a remoção de F⁻ de águas subterrâneas utilizando biocarbone da palha de milho, com remoção magnética (MCSBC) e não magnética (CSBC). O pHPZC do CSBC foi de 2,01 e o do MCSBC de 1,96. O percentual máximo de remoção de F⁻, alcançado a pH 2, foi de aproximadamente 95 e 90%, para o CSBC e o MCSBC, respectivamente. A adsorção diminuiu bruscamente do pH 2 para 4, caindo para aproximadamente 0 e 10%, para o CSBC e o MCSBC, respectivamente. A taxa de adsorção manteve-se aproximadamente constante no intervalo de pH 4 a 10. Mondal, Bhaumik e Datta (2015) utilizaram cinzas de fibra de coco impregnadas com hidróxido de alumínio (adsorvente AICFA), para a remoção de F⁻. O pH do meio teve um efeito significativo sobre a adsorção de F⁻. O pHPZC do AICFA foi de 7,2. A adsorção máxima foi obtida em pH 5, apresentando uma eficiência de aproximadamente 97% e uma capacidade de adsorção de aproximadamente 0,97 mg g⁻¹. Nesse caso, como o pH < pHPZC, a carga de superfície é positiva, e a atração eletrostática entre a superfície do AICFA e os íons F⁻ favorece a adsorção. A remoção de F⁻ não foi satisfatória para valores de pH abaixo de 5. Isso pode ser atribuído à distribuição de F⁻ e HF, que é controlada pelo pH da solução. Os resultados também revelaram que a remoção de F⁻ reduziu significativamente quando o pH ≥ 8. Nesse caso, como o pH > pHPZC, a carga de superfície é negativa e, conseqüentemente, ocorre repulsão eletrostática entre o F⁻ e a superfície do AICFA.

Mukherjee *et al* (2017) estudaram o efeito do pH na adsorção de F⁻ por biomassa de alga *Nostoc sp.* (BTA394) tratadas com Ca²⁺. A maior percentagem de remoção de F⁻ foi 73,43%, alcançada em pH 5, e esta diminuiu gradualmente com o aumento do pH. A disponibilidade de íons H⁺ devido à protonação em pH ácido resulta no aumento da biossorção de F⁻ no biossorvente. A medida que o

pH aumenta, a basicidade do bioissorvente também aumenta, devido à presença de íons OH^- , o que causa repulsão dos íons F^- carregados negativamente. Isso, por sua vez, não é favorável ao processo de bioissorção. Mullick e Neogi (2019) estudaram o efeito do pH da solução na adsorção de F^- utilizando adsorvente compósito de magnésio (Mg), manganês (Mn) e zircônio (Zr), impregnados em carvão ativado em pó (AC), via síntese assistida por ultrassom. Foi verificada a remoção de F^- no intervalo de pH da solução de 2 a 12. Foram estudados os compósitos metálicos individuais impregnados no carvão ativado em pó. Para os compósitos AC-Zr, AC-Mg e AC-Mn, o pHPZC foi encontrado em pH 5,44; 9,44 e 6,23, respectivamente. Para o compósito tri-metal AC-Mg-Mn-Zr o pHPZC aumentou para 11,9. Com isso a faixa de trabalho do pH favorável para adsorção de F^- é muito ampla, indicando a potencial aplicabilidade do compósito para águas fluoretadas coletadas de diferentes fontes. A partir da solução extremamente ácida (pH 2) a fortemente alcalina (pH 10), a remoção de F^- obtida atingiu 96%, caindo consideravelmente para 11% em pH 12. Os autores atribuem essa queda à presença excessiva de íons OH^- competindo com íons F^- pelos sítios ativos. Abaixo do pH de 11,9, a superfície é carregada positivamente e a adsorção de F^- é favorável, ocorrendo pela força de atração eletrostática. Com um pH extremamente alto de 12, o excesso de íons OH^- neutraliza a carga positiva da superfície e reduz a capacidade de adsorção. Nesta faixa, a adsorção ocorre pelo processo de troca iônica.

Nur *et al.* (2014) averiguaram que a capacidade de adsorção de F^- , utilizando óxido férrico hidratado (HFO), reduziu continuamente de aproximadamente 12 para 3 mg g^{-1} , com o aumento do pH de 3 para 7. Os autores atribuíram esse efeito a um aumento das cargas negativas na superfície do HFO, que ocorre com o aumento do pH, e causa repulsão dos íons F^- negativamente carregados. Para valores de pH mais elevados, o aumento da concentração de íons OH^- , que compete com o F^- , também favorece a redução da adsorção. Prasad, Amin e Selvaraj (2014), utilizando compósito adsorvente à base de Zr, extrato de Aloe vera e quitosana, e constataram um aumento na adsorção de F^- no intervalo de pH de 2 a 7. A eficiência de adsorção máxima de 98,55% foi obtida em pH 7. Entretanto, em condições alcalinas (pH 9), a sorção foi inferior a 78,20%. A adsorção diminuiu com aumento ainda maior do pH. Essa redução foi atribuída à competição entre os íons OH^- e o F^- pelos sítios de adsorção. Além

disso, os grupos funcionais do adsorvente estão carregados negativamente em condições alcalinas.

Raghav e Kumar (2019) estudaram o efeito do pH na adsorção de F^- dois adsorvente compósitos, um de alginato carregado com Fe-Al-Ni (AFAN) e outro de pectina carregada com Fe-Al-Ni (PFAN). De acordo com os autores, os resultados mostraram que na faixa de 2 a 10, o pH teve um efeito desprezível na adsorção de F^- , o que indicou que tanto o PFAN, quanto o AFAN apresentaram boa propriedade de adsorção em uma ampla faixa de pH. Para os dois adsorventes, a condição de pH ácido foi mais favorável a adsorção de F^- . As capacidades de adsorção do PFAN e do AFAN aumentaram até pH 6 (7,85 e 7,05 mg g^{-1} , respectivamente), diminuíram até pH 10 (5,2 e 4,4 mg g^{-1} , respectivamente), e sofreram um decréscimo acentuado até pH 12 (3,2, e 2,4 mg g^{-1} , respectivamente). A maior capacidade de adsorção de F^- foi obtida em $pH < 7$. Em $pH > 7$, a diminuição da taxa de adsorção de F^- foi atribuída à competição entre OH^- e F^- . Os valores finais de pH também foram analisados e aumentaram após a adsorção. Isto pode ser atribuído à protonação dos grupos -OH na superfície do adsorvente. Além disso, a troca de ligantes entre OH^- e F^- pode liberar o OH^- , o que aumenta o pH de equilíbrio da solução. Tang e Zhang (2016) obtiveram uma taxa de remoção de F^- superior a 90%, a baixos valores de pH (2,9-6,1), utilizando adsorvente compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV). O pH ácido é benéfico para a remoção de F^- pelo adsorvente porque ocorre o consumo de íons OH^- da água por íons de hidrogênio, o que promove a troca de grupos de F^- e M-OH. A remoção diminuiu gradualmente com o aumento do pH da solução, atingindo 82% a pH 10,1. O adsorvente apresentou uma alta capacidade de adsorção ($> 21 \text{ mg } g^{-1}$), no intervalo de pH 2,9 a 10,1.

Thakur *et al.* (2014) sintetizaram um adsorvente compósito magnético seletivo ao íon F^- com nanopartículas de Fe_3O_4 encapsuladas em uma rede de Zr (IV) e poliácridamida (Zr-PAM/ Fe_3O_4). O adsorvente apresentou uma adsorção de F^- de aproximadamente 80% na faixa de pH 1 a 8, com um máximo de 93%, a pH 3. Os autores concluem que o compósito é eficiente numa larga faixa de pH. A presença de uma maior concentração de íons F^- livres a pH 3 conduziu a uma adsorção mais elevada. Íons OH^- competem com os íons de F^- pelos sítios de ligação disponíveis no adsorvente em meio alcalino, reduzindo a adsorção para valores mais elevados de pH. Tomar, Prasad e Kumar

(2013) averiguaram que a eficiência de remoção de F^- de um adsorvente composto à base de zircônio e manganês aumentou de aproximadamente 30 para 90%, com o aumento do pH de 1 até 7. Esse aumento na remoção foi atribuído a atração entre a superfície carregada positivamente e os íons de F^- . No entanto, após o pH 7 a eficiência de adsorção diminuiu, caindo para aproximadamente 50% a pH 10. Isso ocorre porque com o aumento da concentração de íons OH^- em solução, esses passam a competir com F^- pelos sítios de adsorção. Ademais, também ocorre uma mudança na carga de superfície do adsorvente, que passa a ser negativa.

Vences-Alvarez *et al.* (2015) obtiveram um pHPZC de 8,7 para o carbono ativado granular comercial (GAC) e de 8,9 para o GAC modificado com 0,05 mol L^{-1} de La (GAC-La0,05). O GAC-La0,05 apresentou uma carga positiva no pH utilizado nos ensaios de adsorção de F^- (pH = 7). Essa condição favorece a adsorção de F^- devido à atração eletrostática entre o adsorvente carregado positivamente e o ânion F^- . A capacidade de adsorção mais elevada (aproximadamente 6 mg g^{-1}), foi obtida entre pH 5 e 6. Com o aumento do pH para 10, a capacidade de adsorção diminuiu para aproximadamente 3 mg g^{-1} . Isso está fortemente relacionada com a pHPZC. Quando o pH que é inferior a 8,9, o adsorvente está carregado positivamente e, conseqüentemente, atrai os íons F^- . Por outro lado, a medida que o pH aumenta ($> 8,9$), a superfície do material adsorvente torna-se mais negativa, indicando um aumento da repulsão eletrostática entre o F^- e GAC-La0,05. Isso explica a baixa capacidade de adsorção do material em pH 10.

Wan *et al.* (2015) estudando o efeito no pH na adsorção de F^- pelo adsorvente ACMN, observaram que quando o pH da solução variou de 2 para 4, a taxa de adsorção aumentou de 35,18 para 70,10%. Para um amplo intervalo de pH (4 a 10), a taxa de remoção apresentou bom desempenho (aproximadamente 70%), mas caiu para valores de pH > 10 .

Wang *et al.* (2014) estudaram o efeito do pH (na faixa de 1 a 11) na capacidade de adsorção de F^- de um adsorvente a base de zircônio (IV) imobilizado em carboximetilcelulose de sódio (CMC-Zr). Os autores observaram um aumento da capacidade de adsorção, com o aumento do pH numa faixa de 1 a 4. A capacidade máxima de adsorção de F^- no CMC-Zr foi de 47 mg g^{-1} em pH

4. A capacidade de adsorção diminui para valores de pH maiores que 4, que foi considerado como sendo o pH ideal.

Wu *et al.* (2016) atestaram que a adsorção de F^- por adsorvente composto de hidróxido de alumínio e oxalato (HAO), apresentou uma tendência decrescente com o aumento do pH, sendo o pHPZC = 7. A taxa de remoção diminui bruscamente na faixa de pH de 2 a 4, caindo de aproximadamente 63% para aproximadamente 37%. A redução foi mais lenta na faixa de pH 4 a 10. Quando o pH estava entre 10 e 11, a taxa de remoção tem nova redução brusca, de aproximadamente 33% para aproximadamente 25%. Para $pH \geq 11$, a remoção diminuiu lentamente novamente. Essa redução da remoção em pH alcalino foi atribuída à competição entre os íons OH^- e o F^- pelos sítios de adsorção na superfície.

Xiang *et al.* (2014) realizaram estudo do efeito do pH da solução na adsorção de F^- com adsorvente Ca–Al–La. Quando o valor de pH foi menor do que 3, à formação de ácido fluorídrico fracamente ionizado interferiu na eficiência de adsorção de F^- , que foi de aproximadamente 85%. Para uma faixa de pH de 3 a 11, os autores obtiveram uma excelente adsorção de F^- , com uma eficiência de remoção aproximadamente 90%. O pH ideal de remoção foi de 6,8, apresentando uma eficiência de remoção de 96,65%. A quantidade de F^- adsorvido diminuiu para aproximadamente 80% quando o valor do pH foi maior do que 11, provavelmente devido a competição entre os íons F^- e OH^- .

Xu *et al.* (2016) estudaram o efeito do pH da solução na remoção de F^- utilizando alumina mesoporosa (MA). Os resultados mostraram que o pH ideal para adsorção de F^- foi 3, e que nessa condição, a taxa de remoção atingiu 97,7%. A taxa de remoção de F^- diminui acentuadamente com o aumento do pH da solução, atingindo 60% em pH 4,0 e 50% em pH de 5. O pH final de equilíbrio da solução manteve-se entre 7,5 e 7,7 após a adsorção, o que é mais neutro do que o pH ideal para a MA. A taxa de remoção de F^- cai para 34,39% quando o pH da solução aumenta para 11. Com base nos resultados acima, os autores concluem que a MA sintetizada é inadequada para remover F^- de solução alcalina forte. A eficiência de remoção de F^- foi fortemente dependente do pH da solução e a capacidade máxima de adsorção de F^- foi obtida em pH 3. De acordo com os autores, esse fenômeno pode ser explicado da seguinte maneira: quando o pH da solução é menor que 3, os íons F^- podem formar HF ou complexação de AlF_x , o que resulta em menos eficiência de remoção de F^- ;

por outro lado, a repulsão eletrostática dos íons F^- para a superfície carregada negativamente da MA está notavelmente aumentando quando o pH da solução excede 3. A competição por sítios ativos entre os íons de hidróxido, em excesso, também causa uma diminuição progressiva da remoção de F^- com o aumento do pH da solução. Além disso, os valores de pH de equilíbrio da solução após a adsorção de F^- estão em torno de 7, exceto para os valores finais da curva (5,9 e 8,2 respectivamente), o que é bastante próximo do pH de uma água neutra. Os autores esclarecem ainda que, este resultado indica que é desnecessário ajustar o pH da solução com ácido ou base no processo de tratamento de água potável quando o pH final é de cerca de 7. Isso leva à uma redução de custos e simplifica os procedimentos para remover o F^- na água.

Yu *et al.* (2018) analisaram a influência do pH da solução no desempenho da adsorção de F^- utilizando fibras mesoporosas de ZrO_2 . O valor do pH afeta dramaticamente a capacidade de adsorção, sendo a capacidade máxima de adsorção obtida em pH 3. À medida que o valor do pH da solução aumentou de 2 para 9, a capacidade diminuiu de 128,22 para 11,86 mg g⁻¹. A mudança na superfície do adsorvente foi intensamente influenciada pelo valor do pH, e desempenhou um papel essencial na interação entre o adsorvente e o F^- . Como o valor de pH da solução estava abaixo do pHPZC do ZrO_2 (pHPZC = 4), os grupos hidroxilas na superfície das fibras estavam protonados, o que resultou no aumento dos sítios ativos e no reforço da interação entre o adsorvente e o F^- . Em contraste, a superfície das fibras de ZrO_2 transportou cargas negativas em valores de pH alto, que foram repelidas pelo F^- pela mesma propriedade eletrônica. Houve um declínio da capacidade de adsorção quando o valor de pH foi reduzido para 2 devido ao fato de ácido fluorídrico foi formado e parte do F^- tornou-se indisponível para adsorção.

Zhu *et al.* (2015a) constataram que um adsorvente composto por alunite foi eficiente na faixa de pH 6 a 8, com taxas de remoção de F^- > 89%. A taxa de remoção reduziu para 81,2% a pH 11 e para 73,8% a pH 4. O pHPZC do adsorvente foi a 8,37. Zhu *et al.* (2015b) observaram que com o aumento do pH de 2 para 9, a capacidade de adsorção de F^- de um adsorvente óxido bimetálico Al_2O_3 - ZrO_2 sofreu uma redução de 46,38 para 19,8 mg g⁻¹. Os autores atribuíram esse comportamento a competição que ocorre entre os íons OH^- e F^- pelos sítios de adsorção a pH elevado. O potencial zeta é positivo na faixa de pH de

2 a 2,6, o que favorece a remoção de F^- , devido à atração eletrostática entre o F^- e o adsorvente. O potencial zeta é negativo quando o pH é superior a 2,6, o que é um outro motivo para a capacidade de adsorção ter diminuído, com o aumento do pH.

Após a análise de 52 artigos, conclui-se que o processo de adsorção de F^- é altamente dependente do pH, e que a capacidade de adsorção dos adsorventes é estável em meio ácido, o que favorece a protonação, criando uma superfície carregada positivamente nos adsorventes, ocasionando um aumento da força de atração entre a superfície e os íons F^- . Foi constatado ainda que os adsorventes para remoção de F^- normalmente funcionam bem em uma estreita faixa de pH, e que em apenas 17 trabalhos os materiais adsorventes utilizados foram eficientes na faixa de pH alcalino. Isso é importante porque espera-se que águas subterrâneas apresentem pH levemente alcalino, assim, a desfluoretação dessas águas só será possível com um adsorvente que seja eficiente nessa faixa de pH. Observou-se ainda que as faixas de pH mais baixo e mais alto são desfavoráveis para a adsorção de F^- . Para valores de $pH < 3-4$ ocorre a formação do HF fracamente ionizado e, conseqüentemente, a adsorção de F^- diminui. Para $pH > 9-10$, a eficiência de adsorção diminui porque a solução adquire uma carga negativa, e há repulsão entre a superfície dos adsorventes negativamente carregados e os íons F^- . Neste caso, os íons OH^- também competem com o F^- , colaborando para a redução da adsorção.

O efeito da massa de adsorvente na remoção de F^-

Como a adsorção é uma operação de transferência de massa, a massa de adsorvente também interfere diretamente na remoção de F^- .

Ali, Alothman e Sanagi (2015) aplicaram massas de um adsorvente com-pósito a base de nanopartículas de ferro variando de 0,5-5,0 g L^{-1} . Os autores obtiveram a máxima capacidade de adsorção de 1,44 mg g^{-1} para a massa de 2,5 g L^{-1} , com a qual obteve-se uma remoção percentual de F^- de 90%. Um aumento adicional na massa ($> 2,5$ g L^{-1}) não resultou em qualquer aumento na capacidade de adsorção. Azari *et al.* (2015) demonstraram que com o aumento da massa de óxido de ferro e prata (3:1) de 0,1 para 1 g L^{-1} , a porcentagem de remoção aumentou de 26,21 para 100%, e a capacidade de adsorção diminuiu de 26,21

para 10 mg g⁻¹. De acordo com os autores, isso aconteceu porque um aumento da quantidade de adsorvente fornece um maior número de sítios ativos disponíveis para a ligação do F⁻. A maior eficiência de adsorção de F⁻ foi obtida com a massa de 1 g L⁻¹, porém, considerando o custo adsorvente os autores adotaram o uso de 0,5 g L⁻¹ por ser um valor mais econômico. Babaeiveli e Khodadoust (2013) estudaram o efeito das massas de 10 a 50 g L⁻¹ do adsorvente dióxido de titânio cristalino em pó (TiO₂) na adsorção de F⁻. A adsorção aumentou, com o aumento da massa até 25 g L⁻¹. Para massas de 37,5 a 50 g L⁻¹, não foi observado aumento na adsorção, porque foi obtida a saturação.

Barathi, Kumar e Rajesh (2014) utilizaram massas de hidróxido de zircônio impregnado em uma matriz de celulose variando de 6 a 12 g L⁻¹, com a remoção de F⁻ sendo efetiva na faixa de 10 a 12 g L⁻¹. Os autores atribuem o aumento da adsorção à forte atração eletrostática entre o F⁻ e o adsorvente biopolímero. Além de 12 g L⁻¹, os sítios de adsorção ativos estão saturados e não há alteração significativa na porcentagem de adsorção. Bhaumik e Mondal (2014) utilizaram pó da casca da banana para a adsorção de F⁻, variando a massa de 0,01 a 1,0 g L⁻¹. A porcentagem de adsorção de aumentou, com o aumento da massa de adsorvente, sendo que os maiores percentuais de adsorção foram 69,4, 81,3 e 82,6% para BPD -1 (sem tratamento), BPD-2 (tratado termicamente) e BPD-3 (revestido com cálcio), respectivamente. Foi observado que, até um certo nível, massas mais altas resultaram em maiores remoções de F⁻. Isso foi atribuído à maior disponibilidade de área superficial e de volume de poros.

Cai *et al.* (2015a) estudaram o efeito da massa do biossorvente chá como meio de suporte para alumínio e poliácridamida aniônica (chá-PAM-Al), variando-a de 0,4 a 3,2 g L⁻¹. O aumento da massa de chá-PAM-Al de 0,4 para 1,2 g L⁻¹, aumentou a remoção de F⁻ de 71,5 para 89,7%. Esse resultado foi atribuído ao aumento da área de superfície e do número de sítios de superfície disponíveis para adsorção. Para dosagens superiores a 1,2 g L⁻¹, não houve aumento significativo na porcentagem de remoção de F⁻. Cai *et al.* (2015b) testaram resíduos de chá carregados com óxidos de Al/Fe com diferentes massas do adsorvente (0,4 - 8 g L⁻¹). A remoção (%) de F⁻ aumentou, com o aumento da massa, devido ao aumento do número de sítios superficiais ativos. Além disso, os biossorventes chá-Al e Chá-Al-Fe exibiram maiores porcentagens de remoção de F⁻ do que o resíduo de chá sem tratamento e chá-Fe. Este resultado

demonstra que o carregamento de Al, aumenta a capacidade de adsorção de F^- . Para chá-Al e chá-Al-Fe, o nível máximo de remoção de F^- ocorreu na faixa de 0,4 a 2 g L^{-1} . Mesmo com um aumento ainda maior da massa de adsorvente, não foi observada mudança na porcentagem de remoção de F^- . Isso pode ser devido à baixa concentração de F^- remanescente disponível em concentrações mais altas de biossorvente.

Dayananda *et al.* (2014) estudaram o efeito da massa de adsorvente $CaO20@Al_2O_3$ na adsorção de F^- . Foi observado que inicialmente a porcentagem de remoção de F^- aumentou rapidamente com o aumento da massa, e que a remoção máxima ocorreu quando a massa foi de 3 g L^{-1} . A porcentagem de remoção de F^- aumentou de 20 para 90%, com o aumento na massa de $CaO20@Al_2O_3$ de 0,25 para 7,5 g L^{-1} . Entretanto, quando a massa foi superior a 3 g L^{-1} , não foi observado um aumento significativo na remoção de F^- com o aumento da massa. Assim, os autores consideraram que 3 g L^{-1} seria a massa ótima dos adsorventes de Al_2O_3 e $CaO20@Al_2O_3$. Nessa condição, AAI_2O_3 puro removeu aproximadamente 56% do F^- da solução, enquanto o $CaO20@AAI_2O_3$ removeu aproximadamente 90% do F^- . Ghosh *et al.* (2014) variaram a massa do adsorvente HCZMO de 0,2 a 1 g L^{-1} , sendo que a massa de adsorvente para a remoção máxima de F^- foi de 1 g L^{-1} . As porcentagens de adsorção aumentaram de 40 para 98,0% com o aumento da massa de 0,2 para 1 g L^{-1} . O aumento da adsorção com concentrações crescentes é uma consequência direta da maior quantidade de sítios de ligação disponíveis para o F^- .

Gong *et al.* (2012) estudaram o efeito da massa de cinco diferentes tipos de alumina na desfluoretação. Para reduzir a concentração de F^- de água natural abaixo de 1,0 mg L^{-1} , as massas necessárias de A1, A2, A3, A4 e A5 foram 0,2; 0,3; 0,5; 0,5 e 1 g L^{-1} , respectivamente. Já para os adsorventes comerciais $Al(OH)_3$ e Al_2O_3 , a massa foi 5 g L^{-1} para ambos, com o F^- sendo reduzido para 1,86 e 1,28 mg L^{-1} , respectivamente. Hu *et al.* (2018) estudaram o efeito da massa de esferas magnéticas de Fe_3O_4 /quitosana/ $Al(OH)_3$ no intervalo de 0,05 - 0,25 g L^{-1} . Para as massas de 0,05 e 0,10, as capacidades de adsorção foram de 23,5 e 35,5 mg g^{-1} , respectivamente. Assim, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da massa de adsorvente. Segundo os autores isso ocorreu porque os sítios de adsorção aumentaram à medida que a massa aumentou. Para as massas de 0,15; 0,20 e 0,25 g L^{-1} as capacidades de adsorção foram de aproximadamente

31; 23,5 e 18,5 mg g⁻¹, respectivamente. Assim, a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da massa. Portanto, um excesso de adsorvente reduz a eficiência da adsorção, com a melhor massa sendo a de 0,10 g L⁻¹.

Kumari, Behera e Meikap (2019) constataram que um aumento na massa da alumina por ativação ácida em H₂SO₄, de 2 a 26 g L⁻¹, aumenta a eficiência de remoção de F⁻ de 50,2 para 99,2%, mas reduz a capacidade de adsorção de 10,15 para 0,32 mg g⁻¹. A massa ideal encontrada foi de 14 g L⁻¹. Os autores apontam duas prováveis causas para essa variação: (i) a concentração constante de F⁻ que foi utilizada (40 mg L⁻¹), e (ii) os sítios ativos no adsorvente constantes por unidade de massa. Com o aumento da massa de adsorvente, o número de sítios disponíveis para adsorção de F⁻ aumenta, portanto, mais F⁻ é removido. Mas, com o incremento ainda maior da massa de adsorvente, não há a utilização do excesso de adsorvente disponível por unidade de massa, o que atribui à redução da capacidade de adsorção. Consequentemente, ocorre menor eficiência de utilização por unidade de massa do adsorvente. Mobarak *et al.* (2018) estudaram o efeito da massa de argila rica em matéria orgânica tratada com solução de surfactante catiônico/H₂O₂ na adsorção de F⁻ (argila DTAB/H₂O₂) no intervalo de 2 a 12 g L⁻¹. As percentagens de remoção de F⁻ variaram de 25,9 a 92,6% com massas de 2 a 8 g L⁻¹. O aumento da taxa de captação de F⁻ com a massa de adsorvente foi atribuído ao aumento da área de superfície, com mais sítios ativos disponíveis para a adsorção de F⁻. Um aumento na massa da argila DTAB/H₂O₂ superior a 8 g L⁻¹ não permitiu nenhuma melhoria clara na porcentagem de remoção de F⁻.

Mullick e Neogi (2019) estudaram a influência da massa na adsorção de F⁻ utilizando adsorvente compósito de magnésio, manganês e zircônio impregnados em carvão ativado em pó via síntese por ultrassom no intervalo de 0,5 a 2 g L⁻¹. O aumento da massa de 0,5 para 1 g L⁻¹, ocasionou um aumento na captação de F⁻. Os autores atribuíram a rapidez do processo à grande força motriz da transferência de massa entre os poros livres e os íons F⁻ e ao tamanho maior dos sítios de adsorção. Um aumento da massa para valores superiores a 1 g L⁻¹, ocasionou pequeno aumento na remoção, com o processo tornando-se gradual devido à saturação dos poros e redução da força motriz de transferência de massa com a menor quantidade de íons F⁻ remanescentes na solução. Assim, 1 g L⁻¹ foi adotada como sendo a massa ótima.

Rafique *et al.* (2013) observaram que para uma massa de alumina ativada modificada imobilizada de 5 g L⁻¹, a eficiência de remoção de F⁻ foi de 70 % e a capacidade de adsorção de 0,35 mg g⁻¹. A adsorção percentual de F⁻ aumentou, com o aumento da massa de adsorvente. Segundo os autores, esse aumento na eficiência de remoção, com a massa, foi devido ao aumento da área de superfície e mais sítios ativos estavam disponíveis para adsorção de F⁻. Mas para uma massa maior que 10 g L⁻¹, a percentagem de remoção não aumentou. Assim, essa foi considerada como a massa ideal, sendo obtida uma eficiência de remoção de F⁻ de 95% e uma capacidade de adsorção de 0,48 mg g⁻¹. Raghav e Kumar (2019) analisaram o efeito da massa de dois adsorventes à base dos polímeros pectina e alginato e óxido trimetálico (Fe-Al-Ni) no intervalo de 0,05 a 0,5 g L⁻¹, para ambos os adsorventes (PFAN e AFAN). A porcentagem e a capacidade de adsorção de F⁻ foram máximas para o PFAN e o AFAN na massa de 0,5 g L⁻¹, o que resultou em 98,2 e 92%, e 10,91 e 2,3 mg g⁻¹, respectivamente. A percentagem de adsorção aumentou, com o aumento da massa de adsorvente em ambos os casos, devido à disponibilidade de um maior número de sítios ativos para a adsorção de F⁻.

Tang e Zhang (2016) analisaram o efeito da massa de 0,3 a 1,5 g L⁻¹ de adsorvente compósito de óxido bimetálico Fe (III) e Ce (IV) na remoção de F⁻. A remoção de F⁻ aumentou de 85,74 para 94,73%, com o aumento da massa de adsorvente de 0,3 para 0,5 g L⁻¹. Nenhum aumento adicional da taxa de remoção de F⁻ foi observado com um aumento ainda maior da massa de adsorvente. Assim, 0,5 g L⁻¹ foi definida como sendo a massa ótima. Thakur *et al.* (2014) otimizaram a massa de um adsorvente seletivo ao íon F⁻ composto por Fe₃O₄, Zr (IV) e poliacrilamida (Zr-PAM/Fe₃O₄) na faixa de 4⁻¹⁰ g L⁻¹. Inicialmente, a remoção percentual aumentou, com o aumento na massa. De acordo com os autores, o aumento do número de sítios de adsorção ativos com massas crescentes de adsorvente explica o aumento na eficiência de remoção. A partir da massa de 6 g L⁻¹, a adsorção tornou-se constante porque a quantidade de sítios disponíveis no compósito é maior do que a necessária para a Co de F⁻ (5 mg L⁻¹). Wang *et al.* (2014) estudaram o efeito da massa de adsorvente CMC-Zr na faixa de 4 a 20 g L⁻¹. A percentagem de adsorção aumentou de aproximadamente 85 para 90%, com o aumento da massa de 4 para 8 g L⁻¹, respectivamente. Isso foi atribuído à crescente área de superfície e mais sítios ativos disponíveis

para adsorção. No entanto, a percentagem de adsorção diminui para massas superiores a 8 g L^{-1} . De acordo com os autores, essa redução deve-se aos sítios de adsorção estarem saturados durante o processo.

Após a análise de 19 artigos nos quais foi estudado o efeito da massa de adsorvente na remoção de F^- , constatou-se que, independentemente do adsorvente utilizado, um aumento da quantidade de adsorvente fornece um maior número de sítios ativos disponíveis para a ligação do F^- . Entretanto, após um determinado valor de massa, atinge-se um limite, e com um incremento da massa não há a utilização do excesso de adsorvente disponível. Consequentemente, ocorre menor eficiência de utilização por unidade de massa do adsorvente e a capacidade de adsorção tende a diminuir. Isso ocorre como consequência da baixa concentração de F^- remanescente.

O efeito dos íons coexistentes na remoção de F^-

Naturalmente a água contém ânions como cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}) e fosfato (PO_4^{3-}) além de cátions metálicos, que podem competir no processo de adsorção e formar complexos estáveis com o F^- .

Após a análise de 23 artigos, conclui-se que os íons HCO_3^- , CO_3^{2-} e PO_4^{3-} são os que mais apresentam efeito significativo na adsorção de F^- , reduzindo a capacidade de adsorção. Este decréscimo na adsorção é atribuído a competição pela adsorção entre o íon F^- e esses íons interferentes. Além disso, Azari *et al.* (2015) argumentam ainda que o impacto do impacto desses ânions no processo de adsorção também pode ser devido à afinidade desses íons com os adsorventes. Ressalta-se ainda que de acordo com Cai *et al.* (2016) e Cai *et al.* (2018), em geral, os ânions de maior valência exercem efeito interferente mais significativo na desfluoretação.

Ansari *et al.* (2011) destaca que o efeito do bicarbonato pode ser explicado pelo fato de que bases conjugadas de ácidos fracos produzem mais íons hidroxila, que competem com o F^- pelos sítios de adsorção. Cai *et al.* (2015b) destacam que a redução da capacidade de adsorção de F^- com o aumento da concentração de bicarbonato deve-se ao aumento do pH na solução. Ainda segundo Chen *et al.* (2016), uma alta concentração de HCO_3^- reduz a adsorção

de F^- porque o raio iônico do HCO_3^- (1,56 Å) é semelhante ao do F^- (1,33 Å), de modo que o HCO_3^- adapta-se na estrutura do adsorvente, competindo com o fluoreto. Para Hu *et al.* (2018) o efeito adverso do CO_3^{2-} é devido ao fato do carbonato ter uma forte capacidade de adsorção para H^+ na solução. Outro íon que visivelmente interfere na adsorção de F^- , reduzindo a percentagem de remoção é o PO_4^{3-} . Para Nur *et al.* (2014) os mecanismos de adsorção do fosfato faz com que esse íon seja fortemente adsorvido em óxidos metálicos e hidróxidos de elevada valência sendo, portanto, capaz de competir facilmente com F^- . Entretanto Chai *et al.* (2013), Ghosh *et al.* (2014) e Wan *et al.* (2015) esclarecem que considerando a faixa típica de concentração natural de fosfato nas águas subterrâneas (que varia de 0 a 5 mg L⁻¹), é muito baixa, daí o efeito desse íon sobre a adsorção de F^- dificilmente deve ser um fator limitante para a desfluoretação da água subterrânea. De acordo com He *et al.* (2016) e Hu *et al.* (2018), CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} afetam significativamente a remoção de F^- porque esses íons são hidrolisados, conduzindo a um aumento do valor do pH. Como resultado, mais íons OH^- podem competir com o F^- pelos sítios de adsorção ativos, o que resulta na diminuição da capacidade de adsorção.

Por outro lado, os íons NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- foram os que menos interferiram na remoção de F^- . Nur *et al.* (2014) esclarece que o sulfato compete com F^- melhor do que Cl^- e o NO_3^- . Já o nitrato e cloreto são incapazes de competir bem com a F^- , quando estão em concentrações iguais. Segundo os autores, essa ordem de competição de ânions é semelhante ao relatado em outros estudos. Segundo Karmakar *et al.* (2016), ânions não especificamente adsorventes, como o nitrato e cloreto, não interferem no processo de adsorção. Para Chen *et al.* (2016), o SO_4^{2-} não reduz significativamente a adsorção de F^- , devido ao seu maior raio iônico (2,30 Å). O cloreto e o nitrato não reduzem significativamente a adsorção de F^- porque esses dois íons possuem uma menor afinidade de ligação com os sítios ativos. Além disso, esses ânions possuem raio iônico maior do que o F^- .

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que uma elevação da temperatura, de até 60 °C, durante o processo não traz melhoria significativa para a capacidade de adsorção de F^- . E essa constatação é muito importante para a utilização da adsorção para a

desfluoretação, já que um sistema real deve funcionar a temperatura ambiente, e que nesse sistema a elevação da temperatura para um eventual ganho na capacidade de adsorção não é viável economicamente.

Em relação a influência do pH na adsorção de F^- , conclui-se que a capacidade de adsorção dos adsorventes é estável em meio ácido, o que favorece a protonação, criando uma superfície carregada positivamente nos adsorventes, ocasionando um aumento da força de atração entre a superfície e os íons F^- . Foi constatado ainda que em 17 trabalhos os materiais adsorventes utilizados foram eficientes na faixa de pH alcalino. Isso é importante porque espera-se que águas subterrâneas apresentem pH levemente alcalino, assim a desfluoretação dessas águas só será possível com um adsorvente que seja eficiente nessa faixa de pH. Observou-se ainda que as faixas de pH mais baixo e mais alto são desfavoráveis para a adsorção de F^- .

Em relação ao efeito da massa de adsorvente na remoção de F^- , conclui-se que independentemente do adsorvente utilizado, um aumento da quantidade de adsorvente fornece um maior número de sítios ativos disponíveis para a ligação do F^- . Entretanto, após um determinado valor de massa, atinge-se um limite, e com um incremento da massa não há a utilização do excesso de adsorvente disponível. Consequentemente, ocorre menor eficiência de utilização por unidade de massa do adsorvente e a capacidade de adsorção tende a diminuir. Isso ocorre como consequência da baixa concentração de F^- remanescente.

Em relação ao efeito dos ânions coexistentes na remoção de F^- , conclui-se que os íons HCO_3^- , CO_3^{2-} e PO_4^{3-} são os que mais apresentaram efeito significativo na adsorção de F^- . Por outro lado, os íons NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- foram os que menos interferiram na remoção de F^- .

REFERÊNCIAS

- AHAMAD, K.U. et al. Equilibrium and kinetics modeling of fluoride adsorption onto activated alumina, alum and brick powder. *Groundwater for Sustainable Development*, 2018. DOI: 10.1016/j.gsd.2018.06.005.
- ALI, I.; ALOTHMAN, Z.A.; SANAGI, M.M. Green Synthesis of Iron Nano-Impregnated Adsorbent for Fast Removal of Fluoride from Water. *Journal of Molecular Liquids*, v. 211, p. 457 – 465, 2015. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.07.034.

ANSARI, M. et al. The defluoridation of drinking water using multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 132, n. 8, p. 516–520, 2011. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.05.008.

AZARI, A. et al. Iron-silver oxide nanoadsorbent synthesized by co-precipitation process for fluoride removal from aqueous solution and its adsorption mechanism. *RSC Advances*, v. 5, n. 106, p. 87377–87391, 2015. DOI: 10.1039/c5ra17595j

BABAEIVELNI, K.; KHODADOUST, A.P. Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 394, n. 1, p. 419–427, 2013. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.11.063.

BARATHI, M.; KUMAR, A.S.K.; RAJESH, N. A novel ultrasonication method in the preparation of zirconium impregnated cellulose for effective fluoride adsorption. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, n. 3, p. 1090–1099, 2014. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2013.11.023.

BASU, H. et al. Synthesis and characterization of alumina impregnated alginate beads for fluoride removal from potable water. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 224, n. 6, p. 1572, 2013. DOI: 10.1007/s11270-013-1572-7.

BHAUMIK, R.; MONDAL, N.K. Optimizing adsorption of fluoride from water by modified banana peel dust using response surface modelling approach. *Applied Water Science*, v. 6, n. 2, p. 115–135, 2014. DOI: 10.1007/s13201-014-0211-9.

CAI et al. Enhanced removal of fluoride by tea waste supported hydrous aluminium oxide nanoparticles: Anionic polyacrylamide mediated aluminium assembly and adsorption mechanism. *RSC Advances*, v. 5, n. 37, p. 29266–29275, 2015a. DOI: 10.1039/c5ra01560j.

CAI et al. Removal of fluoride from drinking water using tea waste loaded with Al/Fe oxides: A novel, safe and efficient biosorbent. *Applied Surface Science*, v. 328, p. 34–44, 2015b. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.164.

CAI et al. Efficient defluoridation of water using reusable nanocrystalline layered double hydroxides impregnated polystyrene anion exchanger. *Water Research*, v. 102, p. 109–116, 2016. DOI: 10.1016/j.watres.2016.06.030.

CAI. et al. Enhanced fluoride removal by La-doped Li/Al layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 509, p. 353–359, 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.09.038.

CHAI, L. et al. Sulfate-doped Fe₃O₄/Al₂O₃ nanoparticles as a novel adsorbent for fluoride removal from drinking water. *Water Research*, v. 47, n. 12, p. 4040–4049, 2013. DOI: 10.1016/j.watres.2013.02.057.

CHEN, L. et al. Enhanced fluoride removal from water by sulfate-doped hydroxyapatite hierarchical hollow microspheres. *Chemical Engineering Journal*, [s. l.], v. 285, p. 616–624, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.036.

CHENG, J. et al. La³⁺-modified activated alumina for fluoride removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 278, p. 343–349, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.06.008.

CRAIG, L. et al. Comparing activated alumina with indigenous laterite and bauxite as potential sorbents for removing fluoride from drinking water in Ghana. *Applied Geochemistry*, v. 56, p. 50–66, 2015. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.02.004

CRAIG, L.; STILLINGS, L. L.; DECKER, D. L. Assessing changes in the physico-chemical properties and fluoride adsorption capacity of activated alumina under varied conditions. *Applied Geochemistry*, v. 76, p. 112–123, 2017. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.11.011

- DAYANANDA, D. et al. Preparation of CaO loaded mesoporous Al₂O₃: Efficient adsorbent for fluoride removal from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 248, p. 430–439, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.064.
- DEHGHANI, M.H. et al. Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using single- and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, [s. l.], v. 216, p. 401–410, 2016. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.01.057.
- DONG, S.; WANG, Y. Characterization and adsorption properties of a lanthanum-loaded magnetic cationic hydrogel composite for fluoride removal. *Water Research*, v. 88, p. 852–860, 2016. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.013.
- GAO, C. et al. Millimeter-sized Mg-Al-LDH nanoflake impregnated magnetic alginate beads (LDH-n-MABs): A novel bio-based sorbent for the removal of fluoride in water. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 7, p. 2119–2128, 2014. DOI: 10.1039/c3ta13526h.
- GHOSH, A. et al. Agglomerated nanoparticles of hydrous Ce(IV) + Zr(IV) mixed oxide: Preparation, characterization and physicochemical aspects on fluoride adsorption. *Applied Surface Science*, v. 307, p. 665–676, 2014. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.095.
- GONG, W.X. et al. Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. *Chemical Engineering Journal*, v. 189–190, p. 126–133, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.041.
- HE, J. et al. Performance of novel hydroxyapatite nanowires in treatment of fluoride contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 303, p. 119–130, 2016. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.028.
- HU, H. et al. Preparation and characterization of novel magnetic Fe₃O₄/chitosan/Al(OH)₃beads and its adsorption for fluoride. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 114, p. 256–262, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.03.094.
- JIA, Y. et al. Porous 2-line ferrihydrite/bayerite composites (LFBC): Fluoride removal performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 268, p. 325–336, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.080.
- JIN, Z. et al. Effective removal of fluoride by porous MgO nanoplates and its adsorption mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 675, p. 292–300, 2016. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.118.
- KANG, D.; YU, X.; GE, M. Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO₂ for fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 330, n. July, p. 36–43, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.07.140.
- KARMAKAR, S. et al. Aluminium fumarate metal-organic framework: A super adsorbent for fluoride from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 303, p. 10–20, 2016. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.030.
- KUMARI, U.; BEHERA, S.K.; MEIKAP, B. C. A novel acid modified alumina adsorbent with enhanced defluoridation property: Kinetics, isotherm study and applicability on industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 365, n. October 2018, p. 868–882, 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.064.
- LIANG, P. et al. Comparison of La³⁺ and mixed rare earths-loaded magnetic chitosan beads for fluoride adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, [s. l.], v. 111, p. 255–263, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.12.151.
- LIN, K.Y.A.; LIU, Y.T.; CHEN, S.Y. Adsorption of fluoride to UiO-66-NH₂ in water: Stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 461, p. 79–87, 2016. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.08.061.
- MAHAPATRA, A.; MISHRA, B.G.; HOTA, G. Studies on electrospun alumina nanofibers for the removal of chromium(vi) and fluoride toxic ions from an aqueous system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 4, p. 1554–1561, 2013. DOI: 10.1021/ie301586j.

MARKEB, A.A. et al. Adsorption process of fluoride from drinking water with magnetic core-shell Ce-Ti@Fe₃O₄ and Ce-Ti oxide nanoparticles. *Science of the Total Environment*, v. 598, p. 949–958, 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.191.

MOBARAK, M. et al. Modification of organic matter-rich clay by a solution of cationic surfactant/H₂O₂: A new product for fluoride adsorption from solutions. *Journal of Cleaner Production*, v. 192, p. 712–721, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.05.044.

MOHAN, D.; KUMAR, S.; SRIVASTAVA, A. Fluoride removal from ground water using magnetic and nonmagnetic corn stover biochars. *Ecological Engineering*, v. 73, p. 798–808, 2014. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.08.017.

MONDAL, N. K.; BHAUMIK, R.; DATTA, J.K. Removal of fluoride by aluminum impregnated coconut fiber from synthetic fluoride solution and natural water. *Alexandria Engineering Journal*, v. 54, n. 4, p. 1273–1284, 2015. DOI: 10.1016/j.aej.2015.08.006.

MUKHERJEE, S. et al. Elucidation of the sorptive uptake of fluoride by Ca²⁺-treated and untreated algal biomass of *Nostoc* sp. (BTA394): Isotherm, kinetics, thermodynamics and safe disposal. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 107, p. 334–345, 2017. DOI: 10.1016/j.psep.2017.03.006.

MULLICK, A.; NEOGI, S. Ultrasound assisted synthesis of Mg-Mn-Zr impregnated activated carbon for effective fluoride adsorption from water. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 50, n. September 2018, p. 126–137, 2019. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.09.010.

NASCIMENTO, R.F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>>. Acesso em 28 mar. 2019.

NUR, T. et al. Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chemical Engineering Journal*, v. 247, p. 93–102, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.009.

PRASAD, K. S.; AMIN, Y.; SELVARAJ, K. Defluoridation using biomimetically synthesized nano zirconium chitosan composite: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 276, p. 232–240, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.038.

RAFIQUE, A. et al. Removal of fluoride from drinking water using modified immobilized activated alumina. *Journal of Chemistry*, v. 2013, p. 1–7, 2013. DOI: 10.1155/2013/386476.

RAGHAV, S.; KUMAR, D. Comparative kinetics and thermodynamic studies of fluoride adsorption by two novel synthesized biopolymer composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 203, n. June 2018, p. 430–440, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.09.054.

SAMARGHANDI, M. R. et al. Defluoridation of water using activated alumina in presence of natural organic matter via response surface methodology. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 1, p. 887–897, 2015. DOI: 10.1007/s11356-015-5293-x.

SURIYARAJ, S. P.; SELVAKUMAR, R. Advances in nanomaterial based approaches for enhanced fluoride and nitrate removal from contaminated water. *RSC Advances*, v. 6, n. 13, p. 10565–10583, 2016. DOI: 10.1039/C5RA24789F.

TANG, D.; ZHANG, G. Efficient removal of fluoride by hierarchical Ce-Fe bimetal oxides adsorbent: Thermodynamics, kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 721–729, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.019.

TOMAR, V.; KUMAR, D. A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. *Chemistry Central Journal*, v. 7, n. 1, p. 51, 2013. Acesso em 28 mar. 2019. DOI: 10.1186/1752-153X-7-51.

TOMAR, V.; PRASAD, S.; KUMAR, D. Adsorptive removal of fluoride from water samples using Zr-Mn composite material. *Microchemical Journal*, [s. l.], v. 111, p. 116–124, 2013. DOI: 10.1016/j.microc.2013.04.007.

VENCES-ALVAREZ, E. et al. Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum-carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 455, p. 194–202, 2015. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.05.048.

WAN, Z. et al. Preparation and characterization of γ -AlOOH @CS magnetic nanoparticle as a novel adsorbent for removing fluoride from drinking water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 443, p. 115–124, 2015. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.12.012.

WANG, J. et al. A sorbent of carboxymethyl cellulose loaded with zirconium for the removal of fluoride from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 252, p. 415–422, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.05.008.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality*. Suíça: WHO publications, 4. ed., 2011. 541 p. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151_eng.pdf;jsessionid=129498AFFD72E8D435D37AAF3D7024BE?sequence=1>. Acesso em 28 mar. 2019.

WU et al. High efficient removal of fluoride from aqueous solution by a novel hydroxyl aluminum oxalate adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 464, p. 238–245, 2016. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.10.045.

XIANG, W. et al. Synthesis and characterization of cotton-like Ca-Al-La composite as an adsorbent for fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 250, p. 423–430, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.118.

XU, N. et al. Controllable synthesis of mesoporous alumina with large surface area for high and fast fluoride removal. *Ceramics International*, v. 42, n. 14, p. 15253–15260, 2016. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.164.

YU, Z. et al. Characterization and adsorption mechanism of ZrO₂ mesoporous fibers for health-hazardous fluoride removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 346, p. 82–92, 2018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.12.024

ZHU et al. Controlled synthesis of natroalunite microtubes and spheres with excellent fluoride removal performance. *Chemical Engineering Journal*, v. 271, p. 240–251, 2015. a. DOI: 10.1016/j.cej.2015.03.011.

ZHU et al. Fluoride removal from aqueous solution by Al(III)-Zr(IV) binary oxide adsorbent. *Applied Surface Science*, v. 357, p. 91–100, 2015. b. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.09.012.

SOBRE OS ORGANIZADORES

Clecia Simone Gonçalves Rosa Pacheco

Pós-doutorado em Agroecologia e Desenvolvimento Territorial pelo Programa de Pós-Graduação em Agroecologia e Desenvolvimento Territorial - PPGADT/UNIVASF (2021-2022). Doutora em Agroecologia e Desenvolvimento Territorial pelo Programa de Pós-Graduação em Agroecologia e Desenvolvimento Territorial - PPGADT/UNIVASF (2019-2021). Doutora em Educação - UCSF/ Argentina (2014-2017). Master of Science em Educação - UI/Lisboa/Portugal (2007-2009). Mestre em Tecnologia Ambiental pelo Instituto Tecnológico de Pernambuco - ITEP/PE (2012-2014). Especialista em Auditoria e Perícia Ambiental - UNESA/SP (2019-2020). Especialista em Direito Ambiental - FAMART (2021-2022); Licenciada em Geografia - UPE (1997-2001). Bacharelada em Geografia - UNESA/RJ (2019-2022).
Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1988817143994600>

Reinaldo Pacheco dos Santos

Doutorando em Agroecologia e Desenvolvimento Territorial pelo Programa de Pós-Graduação em Agroecologia e Desenvolvimento Territorial (PPGADT) da Universidade Federal do Vale do São Francisco (Univasf). Mestrado Profissional em Dinâmicas de Desenvolvimento do Semiárido pelo Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Dinâmicas de Desenvolvimento do Semiárido (PPGDDeS) da Universidade Federal do Vale do São Francisco (Univasf) (2022); Especialista em Gestão Escolar pelo Instituto Superior de Teologia Aplicada (2010). Graduado em Geografia pela Universidade de Pernambuco (UPE). Graduado em Pedagogia pela Universidade Norte do Paraná (2008). Perito Ambiental (InBS); Membro da la Red Iberoamericana de Medio Ambiente (REIMA); Vice-Líder do Grupo de Pesquisas Geoambientais e Agroecológicas (GPGeA) do Instituto Federal do Sertão Pernambucano (IFSertãoPE), atuando nas seguintes Linhas de Pesquisa: 1. Geografia Contextualizada, Educação e Sustentabilidade Semiárida; 2. Ecodinâmica Ambiental e Recuperação de Áreas Degradadas; 3. Ecoturismo, Geoturismo e Manejo de Áreas Protegidas. Membro do Comitê Científico da Editorial da Editora Científica Digital. Autor de diversos artigos na área de Educação, Educação Ambiental, Ecopedagogia; Territórios Semiáridos; Agroecologia; Ecossistemas, Paleoecossistemas e Paleodunas.

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9147174509760048>

ÍNDICE REMISSIVO

A

Ácidos Lácticos: 65

Adsorção: 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 167

Adsorção: 9, 10, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 53

Agitación Magnética: 10, 17, 18, 20, 21

Águas Subterrâneas: 136, 137, 151, 157, 163, 164

B

Bacterias Fotosintéticas: 64, 65, 71, 72, 73, 75, 76, 78

D

Degradação de Corante: 30

Desfluoretação: 135, 136, 138, 139, 144, 147, 157, 159, 162, 163, 164

Dióxido de Titânio: 30, 34, 140, 158

Dopagem: 29, 30, 34, 43

E

Efeito da Massa de Adsorvente: 136, 157, 159, 161, 162, 164

Efeito do pH: 136, 140, 141, 142, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155

Efeito dos Ânions: 136, 164

Efluentes: 11, 13, 14, 26, 30, 31, 47, 50, 51, 52, 54, 55, 56, 57, 59, 60, 70, 81, 89, 92, 112, 113, 114, 116

Eletroquímica: 30, 31, 33, 49

F

Fotocatálise Heterogênea: 30, 31

Fotoeletroquímica: 30, 31, 33

G

Gerbera Jamesonii: 123, 124, 133, 134

Gestão Ambiental: 80, 81, 100

I

Isotermas: 10, 13, 14, 18, 21, 24, 25, 26

L

Lago Guaíba: 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 116, 117, 118, 119, 120, 121

Laguna de Oxidación: 50, 51, 52, 55, 56, 57, 58, 59, 61

Levaduras: 64, 65, 69, 71, 72, 73, 75, 76

M

Manejo de Água: 123, 133

Materia Orgânica: 10, 51, 52, 53, 54, 57, 58, 59, 66

Metales Pesados: 11, 13, 14, 24, 25, 26, 27, 53, 63, 65, 66, 67, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76

Microorganismos: 58, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 72, 76

Minerales: 51, 53, 59, 60, 66, 67, 68

P

Plomo: 9, 10, 11, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 70, 74, 75, 76, 77

Puzolana Activada: 10, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 26

Q

Qualidade da Água: 80, 81, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 97, 99, 100, 102, 103, 113, 115, 116, 117, 118, 119, 121

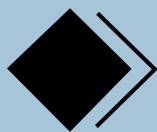
Qualidade das Águas: 83, 100, 102, 114, 117, 119

S

Substratos Para Produção de Plantas: 123

T

Tratamiento: 10, 11, 12, 14, 15, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 66, 67, 68, 73, 74, 75, 76, 78



científica digital



VENDA PROIBIDA - ACESSO LIVRE - OPEN ACCESS

