

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

***Musa* spp. no tratamento de esgotos: desempenho de um digestor integrado a leito de evapotranspiração e reúso do pseudocaule para produção otimizada de carvão ativado**

Moisés de Souza Luz Faria
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

MOISÉS DE SOUZA LUZ FARIA

***Musa* spp. no tratamento de esgotos: desempenho de um digestor integrado a leito de evapotranspiração e reúso do pseudocaule para produção otimizada de carvão ativado**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Alisson Carraro Borges

Coorientadora: Rita de C. S. de Sousa

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

F224m
2024

Faria, Moisés de Souza Luz, 1997-
Musa spp. no tratamento de esgotos: desempenho de um
digestor integrado a leito de evapotranspiração e reuso do
pseudocaule para produção otimizada de carvão ativado / Moisés
de Souza Luz Faria. – Viçosa, MG, 2024.
1 dissertação eletrônica (95 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Alisson Carraro Borges.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.184>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico.
2. Sistemas alagados construídos. 3. Biomassa vegetal. 4. Carvão
ativado. 5. Adsorção. I. Borges, Alisson Carraro, 1977-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 22. ed. 628.35

MOISÉS DE SOUZA LUZ FARIA

***Musa* spp. no tratamento de esgotos: desempenho de um digestor integrado a leito de evapotranspiração e reúso do pseudocaule para produção otimizada de carvão ativado**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 29 de julho de 2024.

Assentimento:

Moisés de Souza Luz Faria
Autor

Alisson Carraro Borges
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 10/04/2025 às 09:47:21 e pelo orientador em 15/04/2025 às 16:11:03. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **DL8K.BB93.QTXP** e clique no botão 'Validar documento'.

Aos meus pais, Elzi e Romeu, por todo incentivo, luta, persistência e empatia, dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por fornecer saúde a minha vida, por me dar paz, pela força diária e por ter honrado a todas minhas orações e pela sabedoria em momentos de decisão.

Agradeço imensuravelmente à minha mãe, Elzi, que sempre foi e é uma modelo de coragem e persistência na vida. Você é um exemplo de luta e superação diária para mim. Ao meu pai, Romeu, por sempre ter me ensinado que educação e conhecimento sempre devem ser uma das principais motivações para a vida e por ter me apoiado em todos esses anos com todo seu amor. Este trabalho é uma dedicatória a vocês.

Aos meus irmãos, Lázaro e Eduardo, que mesmo sob distância mantivemos união e apoiamos as conquistas de cada um. À minha melhor amiga, Gabriela, que mesmo distante me faz sentir bem nas conversas e sempre me apoiou e incentivou como um verdadeiro amigo faz. Muito do que sou e do que tenho aptidão foi descoberto com você. Te admiro profundamente. Ao meu amigo, Jhonatan, por ter me amparado no início desta jornada e por ter me oferecido muito quando eu tinha pouco.

Ao meu amigo Jones, que se foi durante este trabalho, mas segue vivo em mim e em seus amigos como um exemplo de alegria plena e vontade profunda de viver. A todos os verdadeiros professores de minha vida escolar, com ressalva especial a Luciana e Amélia. Vocês foram essenciais na minha formação. Agradeço também o Professor Gilberto Augusto, Professora Damaris Guimarães e Professora Patrícia Fontes por me auxiliarem nesta jornada com recomendações, conselhos e disponibilidade em minhas requisições.

À Professora Renata, que sempre se mostrou inteiramente dedicada e gentil mediante a quaisquer dúvidas e solicitações de auxílio neste projeto. À Professora Solimar por toda presteza, atenção, gentileza e empatia dada em seções deste projeto. À Tatiany, que me auxiliou em seções cruciais deste projeto, e sempre se mostrou uma pessoa solícita e empática. À Professora Michelle pelo conhecimento, presteza e disposição em ajudar quando precisei. À Professora Rita pela orientação neste projeto e pelas reuniões/conversas esclarecedoras e construtivas. Sou imensamente grato por ter encontrado cada uma de vocês. Agradeço especialmente ao Professor Alisson, que aceitou me orientar sem hesitar e sempre me auxiliou nos momentos que mais precisei. Ao Sr, um imenso obrigado por ter aberto as portas do LQA para mim. Espero contribuir de forma, pelo menos, parecida com o que o Sr contribuiu à minha formação. O Sr é um grande exemplo de profissional para mim.

Aos meus colegas de laboratório que, de alguma forma, me auxiliaram e

me receberam e acolheram no Laboratório da Qualidade Ambiental, com menção especial a Adriana que me acompanhou de perto nesta jornada e compartilhou de momentos de tristeza e alegria. Você merece muito e conquistará tudo o que deseja. Agradeço também à Ana Carolina e Mariele, pelos momentos de riso e descontração diária no laboratório. Um imenso obrigado ao Bruno Claudio, que me auxiliou em parte dos experimentos deste projeto com muita destreza e cuidado.

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

Por fim, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo financiamento deste projeto (APQ-03626-22) e pela concessão da bolsa de estudos.

“A vida pode ser pesada, especialmente se você tentar carregar tudo de uma vez só.

Parte de crescer e se mudar para novos capítulos de sua vida é sobre agarrar e soltar. É sobre saber quais coisas manter e quais deixar. Decida o que vai segurar, e deixe o resto partir. Pois até mesmo sob páginas viradas e pontes derrubadas, tudo aquilo que você perde ainda é um passo que você dá!”

(Taylor Alison Swift)

RESUMO

FARIA, Moisés de Souza Luz, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2024. ***Musa* spp. no tratamento de esgotos: desempenho de um digestor integrado a leito de evapotranspiração e reúso do pseudocaule para produção otimizada de carvão ativado.** Orientador: Alisson Carraro Borges. Coorientadora: Rita de Cassia Superbi de Sousa.

As atuais tecnologias usadas no tratamento de esgotos podem apresentar limitações quando considerados seus custos de implementação e operação. A situação enfrenta mais desafios quando se cogita a aplicação desses sistemas em zonas rurais. Por esse motivo, as soluções baseadas na natureza (SbN) têm se mostrado como boas alternativas, devido à sua eficiência e ao seu baixo custo de instalação e manutenção. Os chamados tanques de evapotranspiração (TEvap) constituem uma configuração mista de um sistema alagado construído (SAC) e tanque séptico impermeável, que objetivam a “descarga zero” de efluente, diminuindo o potencial de risco da contaminação dos corpos hídricos. O intuito desse trabalho foi avaliar a remoção de poluentes do esgoto doméstico em um digestor integrado a leito de evapotranspiração (DIET), utilizando-se como culturas a bananeira (*Musa* spp.) e a taioba (*Xanthosoma sagittifolium*), além de verificar a absorção de nutrientes (fósforo e nitrogênio) pela taioba e avaliar a viabilidade de consumo da banana do DIET em relação à contaminação microbiológica (coliformes totais, enterobactérias e *Escherichia coli*). Neste sentido, foi empregado uma ANOVA de dois fatores avaliando-se os efeitos de entrada e saída do DIET (fator corrente) e diferentes vazões (fatores ciclos de 500 L d⁻¹ e 750 L d⁻¹) na remoção dos parâmetros demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), demanda química de oxigênio (DQO), cor verdadeira, cor aparente, turbidez, condutividade elétrica, coliformes totais, *Escherichia coli*, fósforo (total e reativo), nitrogênio (formas amoniacal, total Kjeldahl e nitrato), além da variação do pH. No intuito de promover o reaproveitamento de resíduos biomássicos e aplicação como possível substrato, foi avaliado o potencial do carvão ativado do pseudocaule da bananeira para remoção de fósforo (poluente presente nos esgotos domésticos). A produção do carvão foi realizada em ambiente com baixa concentração de oxigênio, utilizando-se o pseudocaule da bananeira como fonte precursora. Foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR), avaliando-se o efeito do ativante, temperatura de pirólise e tempo de ativação quanto à área superficial. Para caracterização do carvão foram realizadas microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial e tamanho de poros por Brunauer-Emmett-Teller (BET), difração de raios-x (DRX), potencial zeta,

ponto de carga-zero (pH_{pOz}) e análise imediata. Posteriormente foram conduzidos testes de cinética e isotermas com solução de fósforo em bancada laboratorial, com um ponto ótimo selecionado do delineamento com base nos menores gastos de energia e reagente e com maior área superficial. Os resultados demonstraram remoção estatisticamente significativa de DBO_5 (30% - corrente), DQO (43% - corrente), turbidez (36% - corrente), cor aparente (38% - corrente, 17% - ciclo), coliformes totais (52% ou 0,31 logs – corrente), *Escherichia coli* (38% ou 0,29 logs – corrente, 44% ou 0,34 logs - ciclo) e diferença no pH (aumento de 4,5% - ciclo). A remoção de nitrogênio e fósforo pela taioba, no segundo ciclo resultou em cerca de 1% para ambos os nutrientes. Não houve contagem para nenhum dos microrganismos na polpa da banana, embora tenha havido contagem para enterobactérias em atmosfera próxima. O carvão ativado obteve elevados valores de área superficial, com ponto ótimo nas condições de 400°C, 60 min e 2 kg kg^{-1} , obtendo-se uma área de cerca de 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. O ponto de carga zero indica que o carvão produzido favorece a adsorção de ânions em $\text{pH} < 7,30$. O carvão demonstrou bons resultados na adsorção de fósforo, sendo o modelo de Langmuir o melhor ajustado à isoterma em 20°C, com q_{max} de 11,8 mg g^{-1} , e o modelo de pseudo-segunda ordem como o melhor ajuste para cinética, com tempo de equilíbrio em 7h.

Palavras-chave: tratamento de água residuária; sistema alagado construído; biomassa ligno-celulósica; carvão ativado; adsorção.

ABSTRACT

FARIA, Moisés de Souza Luz, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2024. ***Musa* spp. in sewage treatment: performance of a digester integrated with an evapotranspiration bed and reuse of pseudostem for optimized production of activated carbon.** Adviser: Alisson Carraro Borges. Co-adviser: Rita de Cassia Superbi de Sousa.

Current sewage technologies used in wastewater treatment can present limitations when considering their implementation and operational costs. This situation faces even more challenges when these systems are considered for rural areas. For this reason, nature-based solutions (NBS) have emerged as promising alternatives, thanks to their efficiency and low installation and maintenance costs. The called evapotranspiration tanks (TEvap) represent a hybrid system combining a constructed wetland (CW) and an impermeable septic tank, aimed at achieving "zero-discharge" of effluent, thus reducing the potential risk of contamination in water bodies. The aim of this study was to evaluate the removal of pollutants from domestic sewage in a digester integrated with an evapotranspiration bed (DIET), using banana plants (*Musa* spp.) and taioba (*Xanthosoma sagittifolium*) as crops, as well as to assess nutrient absorption (phosphorus and nitrogen) by taioba and evaluate the feasibility of consuming bananas from DIET concerning microbiological contamination (total coliforms, enterobacteria, and *Escherichia coli*). In this regard, a two-factor ANOVA was applied to evaluate the effects of DIET input and output (flow factor) and different flow rates (500 L d⁻¹ and 750 L d⁻¹ cycles) on the removal of biochemical oxygen demand (BOD₅), chemical oxygen demand (COD), true color, apparent color, turbidity, electrical conductivity, total coliforms, *Escherichia coli*, phosphorus (total and reactive), nitrogen (ammoniacal, total Kjeldahl, and nitrate), as well as pH variation. To promote the recycling of biomass waste and its potential as a substrate, the study also assessed the potential of activated carbon derived from banana pseudostems for phosphorus removal (a common pollutant in domestic wastewater). The biochar was produced in a low-oxygen environment using banana pseudostem as the precursor. A central composite rotatable design (CCRD) was used to assess the effects of activator, pyrolysis temperature, and activation time on the surface area. The biochar was characterized through scanning electron microscopy (SEM), surface area and pore size (Brunauer-Emmett-Teller method, BET), X-ray diffraction (XRD), zeta potential, zero-charge point (pH_{pzc}), and proximate analysis. Subsequently, kinetic tests and isotherms with phosphorus solution were conducted in a laboratory setup, with an optimal point selected based on minimal energy and reagent consumption and the

highest surface area. Results showed a statistically significant removal of BOD₅ (30% - flow), COD (43% - flow), turbidity (36% - flow), apparent color (38% - flow, 17% - cycle), total coliforms (52% or 0.31 logs – flow), *Escherichia coli* (38% or 0.29 logs – flow, 44% or 0.34 logs - cycle), and pH variation (increase of 4.5% - cycle). The removal of nitrogen and phosphorus by taioba in the second cycle resulted in approximately 1% removal for both nutrients. No microorganism counts were found in the banana pulp, although enterobacteria were counted in the surrounding atmosphere. The activated carbon exhibited high surface area values, with an optimal point at 400°C, 60 min, and 2 kg kg⁻¹, resulting in a surface area of approximately 1000 m² g⁻¹. The point of zero charge indicates that the produced carbon favors the adsorption of anions at pH < 7.30. The carbon showed promising results in phosphorus adsorption, with the Langmuir model best fitting the isotherm at 20°C, with a q_{max} of 11.8 mg g⁻¹, and the pseudo-second-order model providing the best fit for kinetics, with equilibrium time at 7 hours.

Keywords: wastewater treatment; constructed wetland; ligno-cellulosic biomass; activated carbon; adsorption.

CONTEÚDO

Capítulo I: INTRODUÇÃO GERAL	13
REFERÊNCIAS	16
Capítulo II: DIGESTOR INTEGRADO A LEITO DE EVAPOTRANSPIRAÇÃO NO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO	18
1. INTRODUÇÃO	18
2. MATERIAL E MÉTODOS	20
2.1. Material	20
2.2. Métodos	22
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.1. Ensaios de evapotranspiração	30
3.2. Caracterização do esgoto doméstico (ponto afluente no DIET)	31
3.3. Remoção de poluentes do DIET	32
3.4. Absorção de nutrientes (taioba)	43
3.5. Análises microbiológicas na banana	44
4. CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS	49
Capítulo III: CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA: PRODUÇÃO OTIMIZADA E DESEMPENHO NA ADSORÇÃO DE FÓSFORO	54
1. INTRODUÇÃO	54
2. MATERIAL E MÉTODOS	56
2.1. Material	56
2.2. Métodos	56
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
3.1. Análise imediata	65
3.2. Superfície de resposta e ponto ótimo	66
3.3. Análise imediata – ponto ótimo	73
3.4. Isoterma de adsorção de N₂ e distribuição de volume de poros	73
3.5. Difração de Raios-X (DRX)	74
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
3.7. Ponto de carga-zero (pH_{pcz}) e potencial zeta (ζ)	78
3.8. Cinética e isoterma de adsorção de P	80

4. CONCLUSÃO.....	87
REFERÊNCIAS.....	88
Capítulo IV: CONCLUSÃO GERAL	94
1. CONCLUSÕES.....	94
2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO GERAL

O tratamento inapropriado de águas residuárias gera prejuízos para a saúde humana e ambiental em todo o planeta. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), anualmente, mais de um 1,2 milhão de pessoas morrem em todo o globo devido às faltas de acesso à água, saneamento e higiene apropriados. Cerca de 45% dessas mortes é proveniente de um saneamento precário, o que está associado a outras doenças negligenciadas como verminoses intestinais e esquistossomose, por exemplo. A diarreia, mesmo que amplamente prevenível, ainda configura um problema expressivo em países de baixa renda ocasionando, por exemplo, no ano de 2019 a morte de quase 400 mil crianças com menos de 5 anos. Não obstante, a ausência de um saneamento básico configura um quadro potencial de fontes inseguras de água, desnutrição, fome e propagação da pobreza (OMS, 2023).

Atualmente, a demanda por água residuária como fonte confiável de água e nutrientes para a agricultura tem aumentado com o crescimento populacional, urbanização e escassez de água. A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) divulgou uma projeção de que, em 2050, o consumo excessivo de água, sua degradação e os impactos das alterações climáticas irão reduzir a disponibilidade deste recurso para a população mundial, que alcançará a marca de mais de 9 bilhões de pessoas. Uma vez que a agricultura se mantém como o setor de maior consumo de água, o objetivo deve ser o caminho da sustentabilidade com investimentos a longo prazo, ao invés de apenas a adoção da rentabilidade imediata (OMS, 2020).

O sexto objetivo de desenvolvimento sustentável da Organização das Nações Unidas busca garantir, até 2030, a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos, requerendo investimentos em estruturas apropriadas para instalações sanitárias e promoção da higiene. Pelo menos quatro outros objetivos (1 – erradicação da pobreza, 2 – fome zero, 3 – saúde e bem-estar e 14 – vida na água) estão conectados a este e serão impactados positivamente com o seu alcance (OMS, 2024). Entretanto, os problemas de escassez, saneamento, higiene e distribuição de água estão cada vez mais frequentes. Segundo a FAO, estima-se que até o ano de 2050, uma em cada quatro pessoas sofrerá com escassez recorrente de água (FAO, 2023).

O Brasil tem apresentado, nas últimas 3 décadas, avanços quanto ao acesso a serviços de abastecimento de água e esgoto em todas as regiões. Entretanto, mesmo com melhoria em alguns parâmetros, o cenário do saneamento atual ainda urge por maior trabalho e investimentos

do poder público (CASTRO & CERZINI, 2022). Segundo o censo 2022 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 63,2% dos domicílios brasileiros contém um sistema de esgotamento sanitário, seja conexão a uma rede geral ou a uma fossa séptica (IBGE, 2023). Mesmo que a maior parte da população esteja presente em áreas urbanas, a gestão política e questões fiscais/orçamentárias constituem um desafio para o provimento de serviços de saneamento em áreas rurais (CASTRO & CERZINI, 2022).

As águas residuárias domésticas e agroindustriais possuem em sua composição elevados teores de nutrientes (nitrogênio, fósforo), metais (cobre, chumbo e zinco) (YUE *et al.*, 2018) e compostos orgânicos (GUO *et al.*, 2020; WIRASNITA *et al.*, 2018). Todos esses componentes contribuem com danos ao meio aquático seja pela depleção dos níveis de oxigênio dissolvido, aumento dos níveis de eutrofização ou toxicidade.

Como resultado, sérios prejuízos são gerados aos seres que de alguma forma utilizam este recurso. Desse modo, tem havido uma busca por alternativas de tratamento que sejam eficientes e que apresentem menores custos de operação e manutenção em relação aos sistemas convencionais. Esses estudos visam mitigar os impactos ambientais causados por águas residuárias provenientes de atividades humanas domésticas, industriais ou agrícolas (LEE *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2020).

Os sistemas centralizados de tratamento de águas residuárias domésticas têm sido empregados historicamente como um controlador de poluição de recursos hídricos na grande parte dos países. Entretanto, muitas das tecnologias empregadas atualmente, como sistemas tipo lodos ativados, biorreatores e separação de membrana, dependem custos elevados sendo este um entrave para instalação em áreas rurais e/ou periurbanas.

A busca por uma tecnologia com baixo custo de operação/manutenção e que seja eficiente para o tratamento de águas residuárias tem adquirido proporções relevantes como uma alternativa ao tratamento convencional. Os sistemas alagados construídos (SAC) representam uma tecnologia sustentável, com potencial para tratar poluentes de águas residuárias, tais como matéria orgânica, metais tóxicos e nutrientes, além de apresentarem vantagens como custos mais acessíveis, facilidade de operação e serem ambientalmente sustentáveis (EL BARKAOUI *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2023; WIRASNITA; MORI; TOYAMA, 2018; WU *et al.*, 2015a).

Os SAC compreendem um sistema que mimetizam os sistemas alagados naturais (*wetlands*) compostos basicamente por uma vegetação, substrato, solo, microrganismos e água, os quais gerenciam um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos. As apresentações mais

comuns se baseiam no tipo de escoamento da água residuária por um tanque ou recipiente que contém a vegetação e substrato (WU *et al.*, 2015).

Uma das possíveis configurações de um SAC compreende ao chamado sistema de “descarga zero”, ou Tanque de Evapotranspiração (TEvap). Esta configuração opera como um tanque impermeável que recebe o efluente numa câmara anaeróbia em sua seção inferior. Os nutrientes são absorvidos pelas plantas e retidos no meio filtrante e a água é perdida por evaporação no solo, ou transpiração da vegetação. Desse modo, é importante selecionar plantas com elevado consumo de água e crescimento rápido (REIS *et al.*, 2023).

Diversas variáveis influenciam a eficiência de remoção de poluentes dentro de um SAC, tais como a profundidade da água, o tempo de retenção hidráulica, carga hidráulica, tipo de alimentação do efluente e configuração do sistema (WU *et al.*, 2015). O tipo de planta e substrato selecionados são considerados fatores críticos e desempenham um papel fundamental nos mecanismos físicos e biológicos de tratamento (EL BARKAOUI *et al.*, 2023).

O carvão ativado de fontes renováveis tem recebido uma atenção especial quanto à sua aplicação como um possível substrato dos SAC, uma vez que pode ser utilizado como adsorvente de poluentes das águas residuárias (ANGEL *et al.*, 2022). Uma vantagem de utilizar materiais biomássicos como precursores do carvão ativado está no reaproveitamento que promove um ciclo sustentável ao meio ambiente, além desse tipo de material ter um menor custo quando comparados a fontes não renováveis (LIU *et al.*, 2021).

A produção do carvão ativado ocorre mediante à pirólise, que consiste no processo de decomposição térmica da biomassa em ambiente isento ou com baixa concentração de oxigênio (SILVA *et al.*, 2023). A ativação, por outro lado, consiste numa etapa que pode ocorrer anterior ou posteriormente à pirólise utilizando agentes químicos ou físicos. O ácido fosfórico (H_3PO_4), por exemplo, apresenta inúmeras vantagens como um ativador químico em processos de indústrias alimentícia, química e farmacológica devido à sua natureza não contaminante (NEME *et al.*, 2022). Apesar do apelo sustentável do H_3PO_4 , o cloreto de zinco ($ZnCl_2$) tem se mostrado potencialmente favorável à ativação química, devido à sua capacidade de ativação específica, durante o processo de desidratação de materiais ligno-celulósicos ao desenvolvimento de uma estrutura porosa específica (KHALILI *et al.*, 2000).

Dada a importância nas seleções do substrato e planta como fatores relevantes para o tratamento de águas residuárias em SAC, esta dissertação foi subdividida em dois artigos, sendo o primeiro com o objetivo de analisar a eficiência de um tanque de evapotranspiração

modificado, nomeado como digestor integrado a leito de evapotranspiração (DIET) no tratamento de esgoto doméstico quanto ao efeito de diferentes vazões na remoção de poluentes. Além disso, buscou-se analisar o potencial de uma vegetação de rápido crescimento (taioba) consorciada à bananeira para remoção de fósforo e nitrogênio e aumento da evapotranspiração. Por fim, foram avaliados parâmetros microbiológicos no fruto da bananeira, a fim de verificar possíveis contaminações. O segundo artigo foi desenvolvido com o intuito de promover o ciclo de reaproveitamento de resíduos, no qual foi produzido carvão ativado do pseudocaule da bananeira. Foi desenvolvida uma superfície de resposta para produção do carvão, modificando-se a temperatura de pirólise, o tempo de ativação e a concentração de ativante, delimitando-se a área superficial como resposta. Por fim, análises complementares de caracterização e a avaliação da capacidade de remoção de fósforo pelo carvão também foram realizadas.

REFERÊNCIAS

CASTRO, C. N. DE; CEREZINI, M. T. **SANEAMENTO RURAL NO BRASIL: DESAFIOS PARA A AMPLIAÇÃO DO ACESSO**. [s.l: s.n.].

DA SILVA, M. D. *et al.* Citrus fruit residues as alternative precursors to developing H₂O and CO₂ activated carbons and its application for Cu(II) adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 23, p. 63661–63677, 1 maio 2023.

DEL ANGEL, E. *et al.* Treatment of domestic wastewater using activated carbon prepared from sugarcane bagasse. **Tecnología y ciencias del agua**, v. 13, n. 1, p. 144–183, 1 jan. 2022.

EL BARKAOUI, S. *et al.* A critical review on using biochar as constructed wetland substrate: Characteristics, feedstock, design and pollutants removal mechanisms. **Ecological Engineering**, v. 190, p. 106927, maio 2023.

FAO. **2050: A escassez de água em várias partes do mundo ameaça a segurança alimentar e os meios de subsistência**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.fao.org/news/story/pt/item/283456/icode/>>. Acesso em: 3 nov. 2023.

GUO, Z. *et al.* Removal pathways of benzofluoranthene in a constructed wetland amended with metallic ions embedded carbon. **Bioresource Technology**, v. 311, p. 123481, set. 2020.

IBGE. **Panorama do Brasil**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/panorama>>. Acesso em: 12 nov. 2023.

KHALILI, N. R. *et al.* Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. **Carbon**, v. 38, n. 14, p. 1905–1915, 2000.

LEE, C.; FLETCHER, T. D.; SUN, G. Nitrogen removal in constructed wetland systems. **Engineering in Life Sciences**, v. 9, n. 1, p. 11–22, 20 fev. 2009.

LIU, H.; CHENG, C.; WU, H. **Sustainable utilization of wetland biomass for activated carbon production: A review on recent advances in modification and activation methods.** *Science of the Total Environment* Elsevier B.V., , 10 out. 2021.

NEME, I.; GONFA, G.; MASI, C. **Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review.** *Heliyon* Elsevier Ltd, , 1 dez. 2022.

REIS, M. C. G. *et al.* A preliminary experimental study simulating evapotranspiration process in TEvap tanks cultivated with different forages. **Environmental Technology (United Kingdom)**, 2023.

WANG, D. *et al.* Enhancement of micropollutant biotransformation by adding manganese sand in constructed wetlands. **Heliyon**, v. 9, n. 4, 1 abr. 2023.

WHO. **The top 10 causes of death.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death>>. Acesso em: 4 nov. 2023.

WHO. **WHO at the UN Water Conference 2023.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/events/detail/2023/03/22/default-calendar/who-at-the-un-water-conference-2023>>. Acesso em: 13 nov. 2023.

WHO. **Targets of other Sustainable Development Goals directly linked to health.** 2024. Disponível em: <<https://www.who.int/europe/about-us/our-work/sustainable-development-goals/targets-of-other-sustainable-development-goals-directly-linked-to-health>>. Acesso em: 4 nov. 2023.

WIRASNITA, R.; MORI, K.; TOYAMA, T. Effect of activated carbon on removal of four phenolic endocrine-disrupting compounds, bisphenol A, bisphenol F, bisphenol S, and 4-tert-butylphenol in constructed wetlands. **Chemosphere**, v. 210, p. 717–725, nov. 2018.

WU, H. *et al.* A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 594–601, jan. 2015.

YUE, C.; LI, L. Y.; JOHNSTON, C. Exploratory study on modification of sludge-based activated carbon for nutrient removal from stormwater runoff. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 37–45, nov. 2018.

ZHAO, J.; GAO, J.; LIU, J. Preparation of a New Iron-Carbon-Loaded Constructed Wetland Substrate and Enhanced Phosphorus Removal Performance. **Materials**, v. 13, n. 21, p. 4739, 23 out. 2020.

Capítulo II

2. DIGESTOR INTEGRADO A LEITO DE EVAPOTRANSPIRAÇÃO NO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO

1. INTRODUÇÃO

A água desempenha papel vital no equilíbrio e manutenção de espécies do planeta, além de ser relevante em usos domésticos e atividades comerciais como transportes e pesca. O grau de poluição e contaminação deste recurso, entretanto, tem atingido níveis preocupantes por meio dos efeitos da industrialização, crescimento populacional, além de atividades domésticas e agrícolas (GUPTA; ALI, 2013).

O leito de evapotranspiração é um sistema híbrido constituído por um tanque séptico e sistema alagado construído (SAC), impermeável, preenchido com várias camadas de diferentes substratos, sendo revestido por solo e plantas de rápido crescimento e alto consumo de água (PAULO *et al.*, 2019). É um sistema ambientalmente sustentável empregado no tratamento de águas residuárias de diversos tipos como efluentes domésticos, agroindustriais e lixiviados de aterros sanitários (FRÉDETTE *et al.*, 2019; WU *et al.*, 2015).

O leito de evapotranspiração é comumente utilizado para tratamento das chamadas águas negras, que correspondem à fração de águas residuárias domésticas provenientes de vasos sanitários, contendo basicamente urina, fezes e papel higiênico. Mesmo que produzida em menor quantidade quando comparada aos outros tipos de águas residuárias domésticas, o efluente gerado contém a maior parte de patógenos e outros nutrientes (PAULO *et al.*, 2019).

O funcionamento de um TEvap baseia-se na entrada da água residuária na seção inferior do sistema, numa câmara anaeróbia, onde ocorre sua digestão anaeróbia. À medida que o nível de água do sistema aumenta, as camadas superiores inundam até que o nível da água atinja a camada de solo na superfície, na qual as forças da capilaridade, vento, calor e absorção pela planta eliminam a água por evaporação/transpiração, enquanto os nutrientes são removidos pela incorporação da biomassa nas plantas. Um dimensionamento correto de um TEvap promove o chamado sistema “descarga zero” de efluente (BEEBE *et al.*, 2014; PAULO *et al.*, 2019).

Diferentes configurações dos sistemas subsuperficiais têm sido estudadas quanto à capacidade de evapotranspiração de determinadas vegetações. Frédette *et al.* (2019) estudaram a taxa de evapotranspiração do salgueiro (*Salix miyabeana* SX67) em um sistema de larga escala. Reis *et al.* (2023a) avaliaram o efeito de diferentes forrageiras (*Cynodon* spp. e

Pennisetum spp.) na evapotranspiração, condutividade elétrica e pH do sistema, empregando-se água residuária mista (fração sintética e suinocultura). Paulo *et al.* (2019) investigaram a taxa de evapotranspiração de um TEvap com bananeira (*Musa cavendishii*), taioba (*Xanthosoma sagittifolium*) e beri (*Canna* spp.). Mittal *et al.* (2023) verificaram o efeito da evapotranspiração na geração de células elétricas, utilizando-se vegetação de *Canna indica* e esgoto doméstico. Curneen e Gill (2016) investigaram o desempenho de tanques impermeabilizados e vegetados com salgueiro como uma alternativa ao tratamento dos efluentes de técnicas sépticas.

O tipo de planta selecionada e sua poda são importantes para o bom funcionamento das diferentes configurações (LIU; CHENG; WU, 2021). A adoção da configuração “tradicional” previne a contaminação do ambiente, uma vez que os poluentes ficam retidos no substrato (FRÉDETTE *et al.*, 2019). No Brasil, o sistema tem mostrado boa aceitabilidade, mas pesquisas com diferentes condições climáticas, culturas e configurações ainda são necessárias (REIS *et al.*, 2023).

A remoção de nutrientes em SAC “tradicional” é intensamente influenciada pelos componentes do sistema e regimes de operação. Os SAC têm apresentado bons desempenhos na remoção de matéria orgânica e sólidos, mas ainda encontram desafios na remoção de nutrientes como fósforo e nitrogênio. A assimilação de nitrogênio pelas plantas e remoção pelos processos de nitrificação-desnitrificação ainda apresentam muitas particularidades. A remoção de fósforo pode ser elevada se empregados materiais com alta capacidade de adsorção (VYMAZAL, 2014). Entretanto, apesar do principal meio de remoção do fósforo estar associado à adsorção no substrato, os processos de sorção do nutriente são finitos à medida em que o meio se torna saturado (VYMAZAL, 2007).

A configuração TEvap e SAC em conjunto, como sistemas que possuem vegetações com expressivas taxas de evapotranspiração e tratam o sistema de forma contínua são alternativas que podem ser melhor estudadas. O sistema utilizado neste trabalho utilizou três bananeiras em estágio adulto, com mais três plantas em estágio de crescimento. Tal sistema foi concebido em trabalho anterior (LOPES, 2024) no mesmo grupo de pesquisa e denominado de digestor integrado a leito de evapotranspiração (DIET). A taioba foi utilizada como vegetação complementar e plantada em toda área superficial livre do substrato. O meio filtrante foi preenchido com brita comercial granulometria “zero” e o sistema foi abastecido com esgoto doméstico.

Face ao exposto, neste trabalho objetivou-se verificar o desempenho de um DIET quanto à remoção de poluentes submetido à dois regimes de vazão. Além disso, buscou-se verificar o potencial da taioba como um removedor de nutrientes do esgoto doméstico (fósforo e nitrogênio). Por fim, foi avaliada a viabilidade de consumo do fruto da bananeira aplicando-se teste de contaminação microbiológica (coliformes totais, enterobactérias e *Escherichia coli*) e analisada a presença dos bioaerossóis na atmosfera circundante ao DIET.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos e análises deste capítulo foram realizados no Laboratório da Qualidade Ambiental (LQA) e na Área Experimental de Tratamento de Resíduos (AETR), do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Análises complementares foram realizadas no Laboratório de Microbiologia de Patógenos de Origem Alimentar e Hídrica (LAMPOAH), no Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da UFV.

2.1. Material

O módulo experimental foi composto por dois reservatórios concêntricos, no qual um reservatório tipo “bombona” de PEAD (230 L) foi inserido no centro do reservatório de PEAD com capacidade de 1000 L. O objetivo deste recipiente central foi de receber a água residuária bruta e sedimentar os sólidos mais grosseiros, a fim de que a digestão anaeróbia desse material evitasse o entupimento do material de enchimento do tanque maior. A água residuária acessava a parte exterior da bombona pela abertura circular superior de sua parede e adentrava ao meio de enchimento do módulo experimental, ou seja, o leito de evapotranspiração. O abastecimento contínuo do leito era garantido por um dosador (torneira boia) do tanque anterior que garantia o fluxo do esgoto doméstico para o DIET.

A brita comercial “número 1” era o material de enchimento deste módulo e a vegetação foi composta por duas culturas, sendo a primeira a bananeira (*Musa spp.*) e a segunda a taioba (*Xanthosoma sagittifolium*). Este módulo já se encontrava aclimatado e em operação por mais de 12 meses. O corte raso (para taioba) e manutenção foram realizadas à medida em que interferentes externos (folhas, insetos e outros objetos) se depositavam na superfície, ou quando folhas das próprias culturas instaladas secavam/desprendiam do sistema. Anterior às análises e operação do módulo para esse projeto foi realizada uma poda superficial de folhas secas de ambas as vegetações, as folhas de taioba foram cortadas e o local foi limpo.

O sistema foi abastecido sob regime contínuo com esgoto doméstico oriundo dos bairros e condomínios situados à montante do campus da UFV. Parte do esgoto gerado pela comunidade foi destinado a um tanque de concreto dentro da Universidade Federal de Viçosa e foi transportado por uma bomba centrífuga, a cada dois dias para um reservatório de capacidade de 10.000 L, na Área Experimental de Tratamento de Resíduos (AETR) do Departamento de Engenharia Agrícola. O esgoto foi, então, distribuído para o módulo experimental sob vazão controlada por uma válvula gaveta. Na Figura 1.1, apresenta-se um esquema do sistema de abastecimento do DIET.

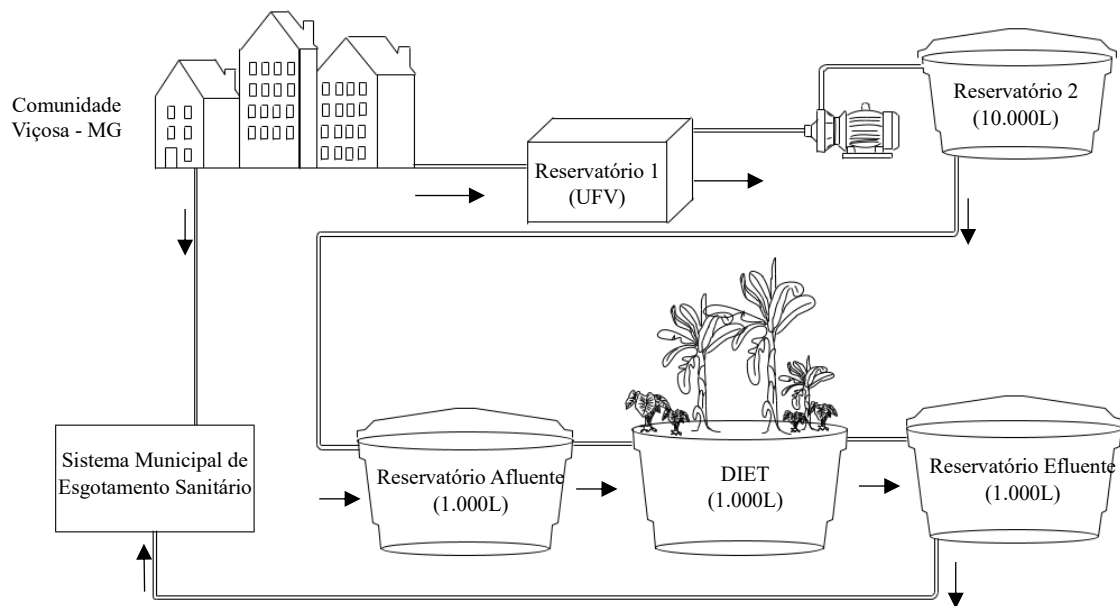


Figura 1.1: Esquema de distribuição do esgoto doméstico utilizado no DIET. As setas indicam o fluxo de efluente, iniciando-se na Comunidade (Viçosa-MG) e finalizando-se no Sistema de Tratamento Municipal de Tratamento de Esgoto de Viçosa - MG. Fonte: o autor.

Os reservatórios afluente e efluente foram instalados na perspectiva de calcular a taxa de evapotranspiração do DIET tomando-se o balanço de massa diário como base. Devido às etapas que antecederam a chegada do esgoto desde sua produção na comunidade até sua chegada no reservatório afluente, três processos de sedimentação ocorriam nos reservatórios, o que caracteriza um efluente menos concentrado no módulo experimental. Na Figura 1.2 apresentam-se duas configurações (tipicamente com cultura de taioba e início de ciclo com poda das folhas) do mesmo módulo experimental.

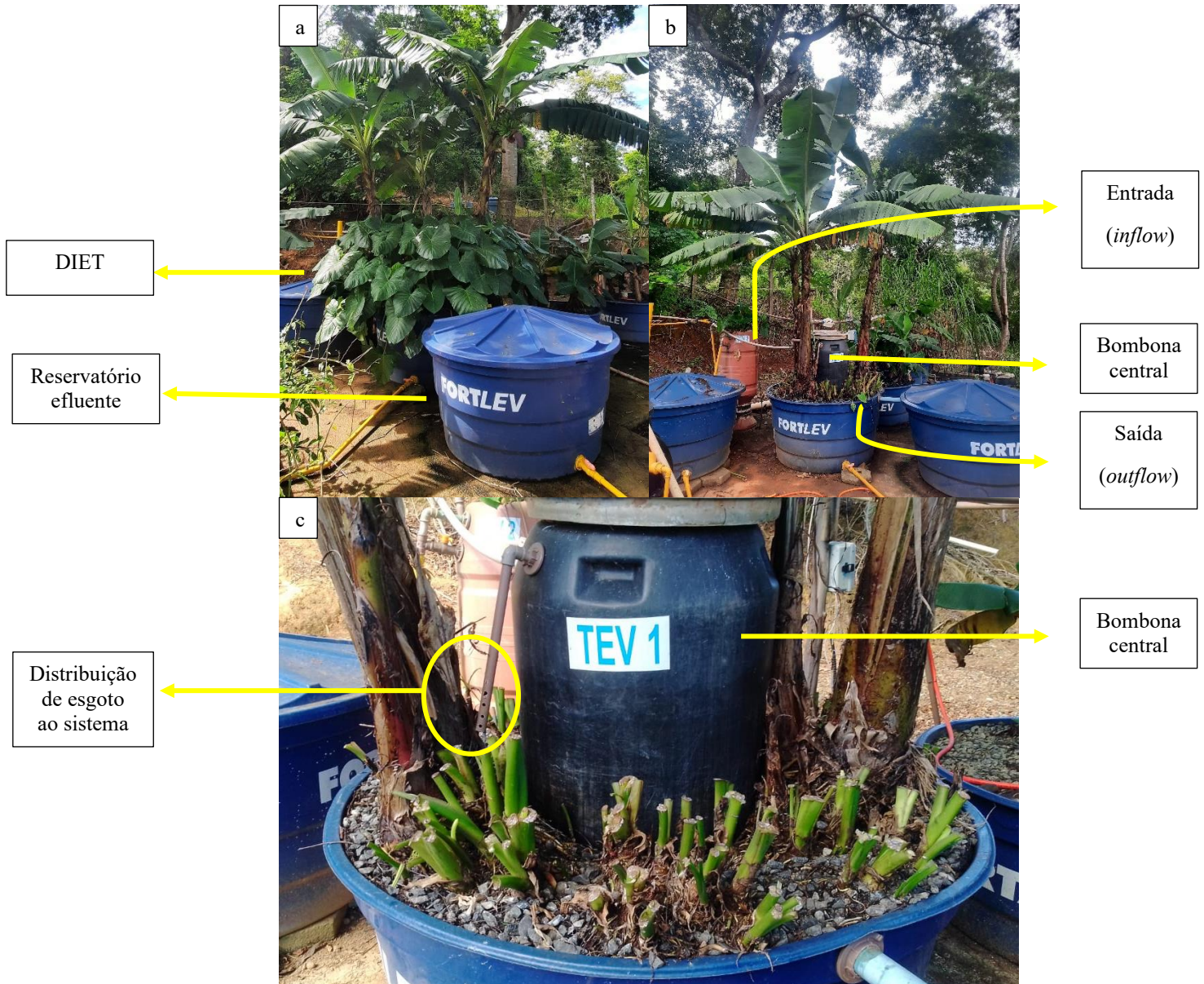


Figura 1.2: DIET utilizado nos experimentos. (a): sistema antes da operação no primeiro ciclo (com folhas de taioba); (b): sistema preparado para início do primeiro ciclo com poda das folhas de taioba; (c): bombona central do DIET. Fonte: O Autor.

2.2. Métodos

2.2.1. Condições de coleta e operação

A coleta de amostras foi realizada em pontos de entrada (*inflow*) e saída (*outflow*) do DIET, semanalmente, em modelo simples durante 21 semanas, com análises químicas e biológicas conduzidas sob triplicata para cada parâmetro estudado, exceto para coliformes totais e *Escherichia coli*, que foram conduzidas sob um ensaio somente. Os ensaios foram iniciados e finalizados em 06/10/2023 e 25/04/2024, respectivamente. O sistema operou sob o regime de duas vazões, referenciados neste trabalho como primeiro e segundo ciclos (duração

aproximada de 10 semanas cada), sendo configurados com vazões nominais de 750 L d⁻¹ e 500 L d⁻¹, respectivamente.

Os valores de vazão mencionados foram obtidos com base em experimentos prévios conduzidos pelo grupo de pesquisa, conforme descrito em trabalho anterior (LOPES, 2024). Foram testadas diferentes vazões, e a de 750 L d⁻¹ mostrou-se satisfatória em termos de eficiência no tratamento. A segunda vazão, de 500 L d⁻¹, foi selecionada com base nos resultados do primeiro ciclo. Visando potencializar o tratamento da água residuária, optou-se por aumentar o tempo de residência, reduzindo a vazão para otimizar o processo.

Entre o primeiro e segundo ciclo, também houve um corte raso da vegetação de taioba, além da limpeza de sólidos do tanque afluente e bombona central. Ocorreram duas pausas intermitentes no período de ensaios, sendo a primeira por motivo de possível diferenciação de parâmetros do esgoto, em período de recesso de fim de ano (18/11/2023 – 21/01/2023), e a segunda por aclimatação do DIET durante mudança para o segundo ciclo de operação (03/02/2024 – 06/03/2024). Durante o período de recesso e mudança de ciclos, o sistema continuou sendo abastecido continuamente, sendo interrompidas apenas as análises. Durante a mudança de ciclos, a vazão nominal foi a de 500 L d⁻¹.

A remoção de poluentes foi calculada com base no percentual de remoção de concentração, de acordo com Reis *et al.* (2023).

2.2.2. Determinação da taxa de evapotranspiração (ET_{DIET})

O cálculo da taxa de evapotranspiração foi determinado de acordo com o método adaptado de Ouédraogo *et al.* (2023), empregando-se o balanço de massa para a água. O volume de controle (VC) considerado foi a região delimitada pelo DIET.

A evapotranspiração foi calculada diariamente por meio da mensuração dos níveis de água dos tanques de afluente, efluente e evapotranspiração. Os níveis foram medidos com uma régua graduada para os tanques do experimento. De acordo com o balanço de massa para o VC, tem-se que:

$$\dot{W}_{entra}^{VC} - \dot{W}_{sai}^{VC} + \dot{W}_{gerado}^{VC} = \dot{W}_{acúmulo}^{VC} \quad (1.1)$$

Em que:

- \dot{W}_{entra}^{VC} : taxa de água que acessa o VC (mm³ d⁻¹);
- \dot{W}_{sai}^{VC} : taxa de água que deixa o VC (mm³ d⁻¹);

- \dot{W}_{gerado}^{VC} : taxa de água gerada (positivo) ou consumida (negativo) pelo VC ($\text{mm}^3 \text{d}^{-1}$);
- $\dot{W}_{acúmulo}^{VC}$: taxa de acúmulo no VC ($\text{mm}^3 \text{d}^{-1}$).

As considerações para a modelagem do balanço de massa foram:

- Os volumes de sólidos totais no afluente e efluente foram considerados desprezíveis frente ao volume de água;
- As formas de entrada de água no VC foram pela corrente afluente e precipitação por meio de chuva;
- A geração ou consumo de água pelo volume de controle foram desprezadas;
- As formas de saída de água do VC foram pela corrente efluente, coleta de amostras e evapotranspiração do sistema;
- As paredes dos reservatórios afluente, efluente, DIET foram considerados ortogonais à sua base;
- A área superficial do VC foi considerada como a área útil para evaporação e que foi passiva de receber volume de precipitação, ou seja, a área superficial do DIET subtraindo-se a área da bombona central;
- A evaporação nos tanques de afluente, efluente e bombona central foi considerada desprezível (todos estes recipientes estão com tampa);
- Os níveis de água da bombona central e do substrato do DIET foram considerados os mesmos, dado um sistema de vasos comunicantes e mesma pressão aplicada a estes.
- O meio de enchimento do DIET (reservatório) operou sob regime estacionário;

O rearranjo da equação (1.1) fornece a equação (1.2):

$$ET_{DIET} = \dot{Q}_{af}^{VC} + \dot{P}A_{VC} - V_{am} - \dot{Q}_{ef}^{VC} - \dot{Q}_{ac}^{VC} \quad (1.2)$$

Em que:

- ET_{DIET} : taxa de evapotranspiração do DIET ($\text{mm}^3 \text{d}^{-1}$);
- \dot{Q}_{af}^{VC} : quantidade de água residual que acessa o DIET diariamente ($\text{mm}^3 \text{d}^{-1}$);
- \dot{P} : precipitação diária no DIET ($\text{mm} \text{d}^{-1}$);
- A_{VC} : área superficial do DIET (mm^2);
- V_{am} : volume diário retirado para análises ($\text{mm}^3 \text{d}^{-1}$);
- \dot{Q}_{ef}^{VC} : quantidade de água residual que deixa o DIET diariamente ($\text{mm}^3 \text{d}^{-1}$);
- \dot{Q}_{ac}^{VC} : quantidade de água residual que acumula no DIET ($\text{mm}^3 \text{d}^{-1}$);

As quantidades de águas residuárias que entravam e saíam do VC foram medidas por diferenças diárias de níveis dos tanques de afluente e efluente, respectivamente. As medidas por níveis foram empregadas para evitar o erro pelas oscilações de vazão ao longo do dia. Desse modo, os termos \dot{Q}_{af}^{VC} e \dot{Q}_{ef}^{VC} da equação (1.2) foram expressos pelo valor medido na régua graduada para os tanques, cuja marca de nível se encontra em escala volumétrica (L).

O termo \dot{Q}_{ac}^{VC} foi considerado nulo devido às condições de efluente contínuo no DIET. Desse modo, a equação (1.2) fica resumida à equação (1.3):

$$ET_{DIET} = \dot{Q}_{af}^{VC} + \dot{P}A_{VC} - V_{am} - \dot{Q}_{ef}^{VC} \quad (1.3)$$

Os dados de precipitação foram coletados utilizando-se 4 provetas alocados na área do DIET (dados existentes para dias em que houvesse precipitação). A precipitação diária do DIET foi considerada a média da precipitação registrada nas quatro provetas. O dado de precipitação diária, em mm d⁻¹, foi obtido empregando-se o valor de ET_{DIET} e dividindo-o pela área que o tanque ocupa, a qual para as especificações do fabricante é de cerca de 1,81 m², dada a especificação nominal de 1,52 m de diâmetro de topo.

2.2.3. Análises físicas, químicas e biológicas

2.2.3.1. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A DBO₅ foi determinada por meio do teste de 5 dias de DBO₅ por medida em sonda de luminescência acoplado a um multímetro (Hach, HQ440D) de acordo com APHA (2023). As amostras foram diluídas entre 20 e 60 vezes utilizando-se uma solução nutritiva combinada.

2.2.3.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada pelo método de refluxo fechado de acordo com APHA (2023). Foi construída uma curva padrão da concentração de DQO pela absorbância, no comprimento de onda de 600 nm, para a faixa de 20 mg L⁻¹ a 800 mg L⁻¹, com caminho óptico de 10 mm. As amostras foram quantificadas utilizando-se espectrofotômetro (Hach, DR6000).

2.2.3.3. Fósforo

As concentrações de fósforo total (P_{total}) e fósforo na forma inorgânica (P_{fosf}) foram determinadas pelo método colorimétrico do ácido ascórbico de acordo com APHA (2023), utilizando-se espectrofotômetro (Hach, DR6000). Este método apresenta um limiar mínimo de detecção de 0,01 mg L⁻¹. Foi construída uma curva-padrão da concentração de fósforo reativo em função da absorvância no comprimento de onda de 880 nm, na faixa de leitura de 0,15 mg

L^{-1} e $1,05 \text{ mg L}^{-1}$. O fósforo orgânico (P_{org}) foi determinado pela diferença entre P_{total} e P_{fosf} da mesma amostra.

2.2.3.4. Nitrogênio

Foram medidas três formas de nitrogênio: o nitrogênio total Kjeldahl (NTK), o nitrogênio amoniacal total (NAT) e o nitrogênio na forma de nitrato ($N\text{-NO}_3$). Como o nitrogênio na forma de nitrito ($N\text{-NO}_2$) é pouco estável e se apresenta em concentrações ínfimas, a soma das duas formas (NTK e $N\text{-NO}_3$) foi considerada o nitrogênio total (NT). A diferença entre NTK e NAT corresponde ao nitrogênio presente em formas orgânicas (N_{org}).

As mensurações das concentrações de NAT e NTK foram realizadas utilizando-se os métodos de titulometria ácido-base e semi-micro-Kjeldahl, respectivamente, preconizadas no *Standard Methods* da APHA (2023).

Para quantificação de nitrogênio no nitrato ($N\text{-NO}_3$) foi utilizado o método colorimétrico 8171 – redução de cádmio - da Hach, com sachês de pó NitraVer® Nitrate 5, utilizando-se espectrofotômetro (Hach, DR6000).

2.2.3.5. Cor

Foram mensuradas as formas de cores aparente (C_{apar}) e verdadeira (C_{verd}) das amostras. As medidas se diferenciam pela inclusão da etapa de filtração da amostra com papel filtro $0,45 \mu\text{m}$ para a cor verdadeira, anterior à medição do parâmetro. O método espectrofotométrico (Hach, DR6000) de comprimento de onda único, com platina-cobalto (Pt-Co) do *Standard Methods* (APHA, 2023), foi adotado para detecção. As medidas foram expressas em unidades de cor (uC Pt-Co) utilizando-se um comprimento de onda de 656 nm . Foi gerada uma curva padrão de concentração (10 a 200 uC Pt-Co) em função da absorbância.

2.2.3.6. Coliformes Totais e *Escherichia coli*

Os microrganismos dos grupos coliformes totais e a *Escherichia coli* foram quantificados pelo sistema cromogênico Colilert® Quanti-Tray 2000 da IDEXX. Foi realizada uma análise por cada ponto de coleta (entrada e saída do DIET), semanalmente.

2.2.3.7. pH

A análise de pH foi realizada utilizando-se potenciômetro com sonda acoplada (Hach, HQ40d).

2.2.3.8. Condutividade elétrica

A análise de condutividade elétrica foi realizada utilizando-se condutivímetro (Hach, MP-6).

2.2.3.9. Turbidez

A análise de turbidez foi realizada utilizando-se turbidímetro portátil (Thermo Scientific Orion, AQ3010).

2.2.3.10. Nutrientes acumulados

Foram analisados os nutrientes P_{total} e NTK das folhas e caules de taioba (*Xanthosoma sagittifolium*) incorporados em suas biomassas ao longo do ciclo 2. As análises foram realizadas como disposto nos tópicos 2.2.2.3 (fósforo) e 2.2.2.4 (nitrogênio), exceto pela etapa de digestão que seguiu adaptação de acordo com Matos (2012). Anterior à etapa de digestão (e destilação para o caso do nitrogênio), as folhas de taioba do ciclo 2 de operação foram coletadas e secas em estufa de circulação forçada de ar (Marconi, MA035A) à temperatura de 65°C, até que a massa atingisse valor constante. A amostra foi moída com auxílio de um processador compacto (Philco, PH900 Turbo). Uma subamostra de 0,1 g foi classificada em *mesh* 270 e separada para os processos de digestão e posterior quantificação de nutrientes.

2.2.3.11. Análise da banana

A banana foi submetida a análises complementares de patógenos (coliformes totais, enterobactérias e *Escherichia coli*). A coleta foi executada de acordo com o método adaptado de Alves *et al.* (2017) em dois cachos em diferentes estágios de maturação do DIET. No primeiro cacho, o qual se encontrava em estado de maturação, foi coletada uma amostra em sua penca central (banana voltada para o interior do sistema de tratamento), e no segundo cacho (expansão e crescimento) houve a subdivisão em três pencas (topo, meio, base) com uma banana sendo coletada em cada nível, rotacionando o ponto de coleta. Na Figura 1.3, encontra-se um esquema da posição (vista superior) e altura da banana para o segundo cacho. A identificação “U” refere-se à única posição de amostra coletada para o cacho 1 (meio). As alocações das numerações são referentes à posição real da amostra do cacho. Isso quer dizer, por exemplo que a banana “3” (cachos 2) estava posicionada para fora do sistema e se encontrava na base do cacho.

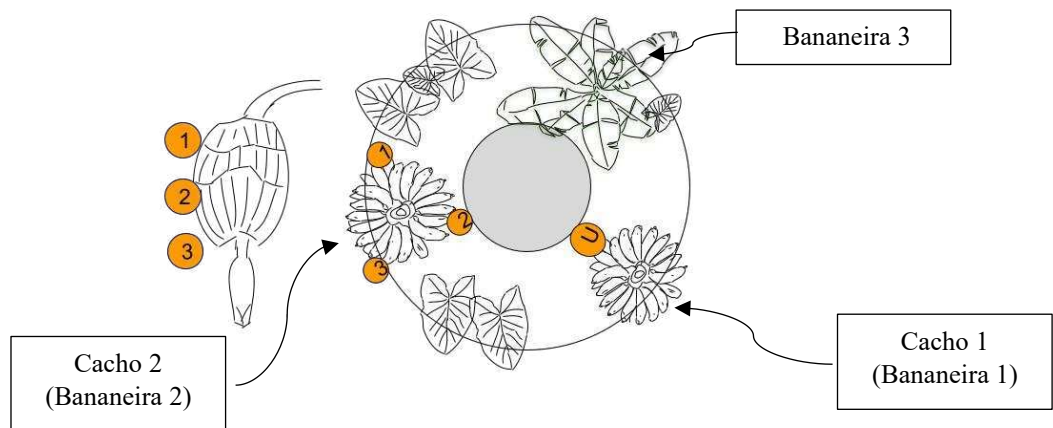


Figura 1.3: Numerações das amostras do cacho 2 da banana (numerações 1,2 e 3) e amostra única (U) do primeiro cacho. Fonte: O Autor.

Destaca-se que a vista superior da Figura 1.3 objetivou representar as mudas de bananeira que estivessem em estágio de desenvolvimento mais avançado. Após coleta, os frutos foram armazenados em sacos estéreis e levados imediatamente para análise. Cada banana foi subdividida em duas subamostras (polpa e casca) tomando-se cuidado para sua separação a fim de evitar quaisquer contaminações cruzadas externas. As análises foram conduzidas em bancada esterilizada com luz ultravioleta, álcool etílico 70% e chamas de bico de Bunsen. Cada subamostra foi analisada adotando-se o método de plaqueamento com a contagem das unidades formadoras de colônia (UFC), em três diferentes diluições (10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3}) e em duplicata para cada diluição, de acordo com os métodos dispostos na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Métodos adotados para os subgrupos de bactérias analisados.

Análise	Método
Coliformes Totais	Plaqueamento em profundidade com sobrecamada (SILVA <i>et al.</i> , 2017)
Enterobactérias	Plaqueamento em profundidade com sobrecamada (SILVA <i>et al.</i> , 2017)
<i>Escherichia coli</i>	Plaqueamento em profundidade (SILVA <i>et al.</i> , 2017)

Fonte: O Autor.

2.2.3.12. Análise atmosférica do DIET

A fim de se verificar a presença dos bioaerossóis nos entornos do DIET, foram analisadas amostras de 100 L de gases atmosféricos no entorno do DIET. Foram verificados, por meio das UFC, os mesmos grupos de bactérias e também pelos mesmos métodos como disposto na Tabela 1.1 do tópico 2.2.3.11. O método de amostragem foi delimitado coletando-se amostras de ar atmosféricos com o auxílio de um amostrador microbiológico de ar (Merck, MAS-100) configurado à vazão de 100 L min^{-1} durante 1 minuto. O princípio do amostrador se baseia na inserção de placas petri com meio de cultura já estabelecido e solidificado (preparado

no mesmo dia de coleta e cuidadosamente isolados), com posterior sucção de gás incidente diretamente na placa. A coleta foi realizada em horário de um dia típico (15 h), com operação regular do sistema de tratamento. A amostragem foi subdividida em 12 pontos distribuídos em 4 posições e 3 alturas de coleta para cada um. Na Figura 1.4 delimitam-se as posições e alturas dos pontos de amostragem.

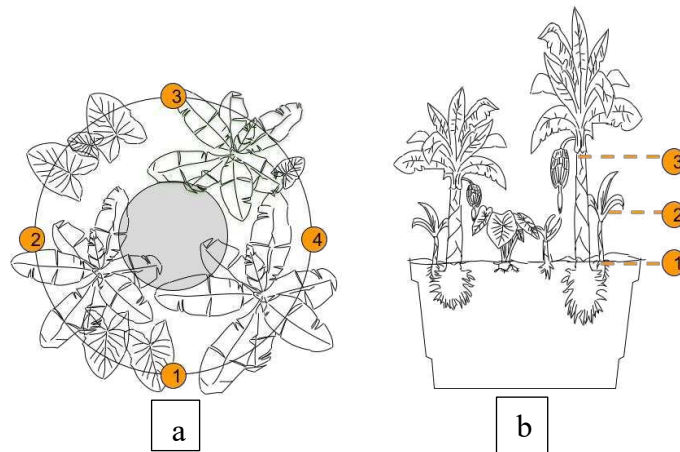


Figura 1.4: Representação dos pontos de amostragem. Em (a): vista superior do DIET com as posições dos pontos, e em (b): as alturas de amostragem. Fonte: O Autor.

As alturas (1), (2) e (3) foram delimitadas na base do tanque, intermédio entre base e alcance do cacho da segunda bananeira (posição 2) e alcance do meio do cacho, respectivamente. É importante considerar que no momento da coleta, somente o cacho 2 se encontrava em início de estágio de maturação, e por esse motivo sua altura foi tomada como referência. Durante a mudança de cada posição de amostragem, o amostrador foi higienizado com álcool etílico 70% para evitar contaminação cruzada.

2.2.4. Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas utilizando os programas computacionais Origin 8.5 e Statistica 7. Neste sentido, foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk ($n < 50$) dentro de cada um dos agrupamentos: corrente e ciclo. Para dados não paramétricos, foi realizada uma derivação logarítmica para sua normalização e nova verificação por Shapiro-Wilk. Não foram necessários outros testes ou transformações para adequação à parametrização.

Adotou-se a ANOVA de dois fatores: ciclo (vazões de 500 L d^{-1} e 750 L d^{-1}) e corrente (afluente e efluente), empregando-se o teste de Holm-Sidak, considerando as interações entre os fatores.

Os resultados gráficos foram plotados utilizando-se tanto o Origin 8.5 quanto o gerador de gráficos da página eletrônica graphrobot.com (Wang, 2019). Todas as análises foram realizadas a um nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio de evapotranspiração

A adoção de plantas com elevados consumo hídrico e área foliar desenvolvem no sistema o processo de evapotranspiração, que corresponde à eliminação da água do material de enchimento pelo processo de evaporação e transpiração das folhas das vegetações. Durante a condução desse estudo, foram empregadas algumas tentativas de cálculo da taxa por balanço hídrico em leituras diárias a cada 1, 3 ou 5 dias. Entretanto, com nenhuma das tentativas foi possível verificar o volume evapotranspirado pelo DIET. Os valores obtidos foram muito mais altos do que valores médios comumente empregados para vegetações. Isso pode estar associado à baixa precisão dos equipamentos utilizados para medição de níveis nos tanques anteriores e posteriores do DIET, sendo necessário um estudo com outros métodos para o cálculo.

Muitos estudos buscaram calcular a taxa de evapotranspiração em sistemas com a bananeira, sob diferentes métodos. Liu *et al.* (2008) encontraram a evapotranspiração média de $1,32 \text{ kg planta}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (mudas em estágio inicial), com temperatura média de $20,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa de 66%, com radiação média de $5,1 \text{ MJ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, empregando-se o método de bacia padrão de 20 cm. Silva *et al.* (2021) encontraram valores diários de evapotranspiração variando entre 4,5 e 6,5 mm diários (plena cultura), empregando-se o modelo *Surface Energy Balance Algorithm for Land* (SEBAL) em áreas de irrigação do nordeste brasileiro. Freitas *et al.* (2008) obtiveram um valor médio de 5,2 mm diários (plena cultura) na bacia do rio São Francisco, utilizando o método FAO-Penman-Monteith. Os valores médios de evapotranspiração da bananeira demonstram elevados consumos hídricos da planta o que, portanto, pode subestimar a eficiências do DIET.

Os índices de evapotranspiração diária obtidos neste estudo variaram entre 53 mm d^{-1} a 482 mm d^{-1} , valores muito maiores que os registrados para vegetações em condições climáticas com maiores temperaturas e menores umidades. A estimativa de evapotranspiração ocorreu durante 31 dias, distribuídos em 19 pontos de coleta, com variação dos períodos de medição diária, a cada 3 dias (2 pontos) ou a cada 5 dias (2 pontos). Os dados meteorológicos foram obtidos do endereço eletrônico do INMET, por meio da estação automática A510, a mais próxima da AETR e situada dentro da UFV. Os resultados demonstraram, que para o período

em análise, as médias de temperaturas mínima e máxima foram de 22,7°C e 23,6°C, respectivamente. As médias das umidades mínima e máxima variaram entre 83,2% e 88,2%. Além disso, houve um registro médio de precipitação de 6 mm d⁻¹.

Torna-se importante salientar que apesar de ter sido registrado precipitação pela estação, os pontos de coleta de precipitação dentro do DIET (provetas) não registraram o volume, fator que pode estar atrelado à cobertura pela copa de árvores acima do módulo experimental. Ainda assim, mesmo que esse valor médio fosse empregado dentro dos cálculos médios de taxa de evapotranspiração, a magnitude do resultado final ainda seria bem acima dos valores tipicamente registrados.

Os menores valores de taxa de evapotranspiração estiveram associados justamente aos intervalos em que os sistemas eram abastecidos em períodos maiores que 1 dia. Isso pode indicar uma alternativa viável para a adoção de um método menos preciso. Entretanto, outras variáveis devem ser melhor estudadas, pois fatores como vedação insuficiente dos tanques que precede e sucede o DIET podem favorecer o escape de umidade ao longo dos dias, e subestimar a capacidade de evapotranspiração.

É importante considerar que mesmo não sendo possível calcular a taxa de evapotranspiração, a mesma ainda ocorre no sistema, podendo variar sua magnitude a depender da velocidade do vento, temperatura, radiação solar e cultura empregada (FAO, 1998). De qualquer modo, a ocorrência desse processo de retirada da água provoca um aumento da concentração de todas as variáveis estudadas neste trabalho, em relação ao volume que entra no sistema.

3.2. Caracterização do esgoto doméstico (ponto afluente no DIET)

A caracterização do esgoto bruto mostrou-se variável para as respostas estudadas. De acordo com Al-Isawi *et al.* (2017), a variação de dados resposta está associada à mudança de comportamento dos consumidores, condições climáticas, variações de estação e efeito da precipitação das chuvas. Na Tabela 1.2, encontram-se os valores médios para as correntes afluente e efluente dos dois ciclos em conjunto. As colunas de “intervalo característico” e “valor típico” baseiam-se nos dados dispostos por Von Sperling (2007), considerando-se o esgoto doméstico de países em desenvolvimento.

Tabela 1.2: Resultados médios experimentais entre afluente e efluente.

Parâmetro	Afluente	Efluente	Intervalo característico	Valor típico
NTK (mg L ⁻¹)	50,2±7,5	46,9±9,0	35 – 60 *	≈ 45 *
NAT (mg L ⁻¹)	47,7±10,2	45,7±8,5	20 - 35	25
N _{org} (mg L ⁻¹)	5,4±6,6	3,8±3,5	15 – 25	20
N-NO ₃ (mg L ⁻¹)	1,8±0,5	1,6±0,5	0 - 2	≈ 0
N _{total} (mg L ⁻¹)	52,0±7,4	48,5±9,0	35 - 60	45
P _{total} (mg L ⁻¹)	7,1±1,6	7,0±1,5	4 - 15	7
P _{fosf} (mg L ⁻¹)	6,6±1,3	6,8±1,4	3 – 9	5
P _{org} (mg L ⁻¹)	0,6±0,4	0,3±0,2	1 - 6	2
CT (log ₁₀ [NMP (100 mL) ⁻¹])	5,93±0,30	5,63±0,29	7,00 – 10,00	-
<i>E. coli</i> (log ₁₀ [NMP (100 mL) ⁻¹])	5,32±0,33	5,03±0,45	6,00 – 9,00	-
DQO (mg L ⁻¹)	154±33	88±22	450 – 800	600
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	54±21	38±15	250 – 400	300
C _{apar} (uC Pt-Co)	621±170	388±303	-	-
C _{verd} (uC Pt-Co)	136±34	131±33	-	-
pH	7,32±0,22	7,25±0,24	6,7 – 8,0	7,0
Turbidez (UNT)	37,4±18,0	24,1±10,6	-	-
Condutividade (μS cm ⁻¹)	854,2±98,8	835,1±108,4	-	-

* Refere-se à soma de NAT e N_{org} nas colunas correspondentes. Fonte: O Autor.

A contagem de coliformes totais e *E. coli* foram as únicas variáveis resposta que necessitaram de uma normalização disposta pela derivação logarítmica dos dados na base 10. De acordo com os resultados obtidos e os dados referenciais, os parâmetros obtiveram valores abaixo, dentro e acima da faixa característica.

Em termos de conteúdo de carga orgânica, o esgoto doméstico apresentou média quase 3 vezes menor que o típico valor de DQO e cerca de 6 vezes menor que o típico valor para DBO₅. A tendência de redução também é observada para as formas orgânicas de nitrogênio e fósforo. Desse modo, o esgoto pode ser enquadrado como uma água residuária de baixo conteúdo de carga orgânica. O conteúdo de nitrogênio na forma amoniacal, no entanto demonstrou valores acima da média, com quase o dobro do valor típico. As variáveis de NTK, N_{total}, P_{total}, por serem frações que englobam mais formas dos nutrientes associados, encontram-se dentro da faixa estipulada. O mesmo se aplica para a forma inorgânica do fósforo e pH.

3.3. Remoção de poluentes do DIET

As análises estatísticas demonstraram diferença significativa para 7 das 17 respostas analisadas, das quais *E. coli* e cor aparente foram significativas para os fatores corrente e ciclo,

coliformes totais, DQO, DBO₅, turbidez para o fator corrente somente, e pH para o fator ciclo. De modo geral, pode se dizer que quando no fator corrente houve diferenças estatísticas para uma variável, então houve diferença na concentração entre entrada e saída. Já para o fator ciclo, significa que houve uma diferença estatística na resposta, entre as vazões de 750 L d⁻¹ e 500 L d⁻¹. Nas Tabelas 1.3 e 1.4, encontram-se os resultados estatísticos e médios de remoção de cada parâmetro e os valores limites de acordo com a deliberação normativa COPAM-CERH/MG n° 8 (2022).

Tabela 1.3: Parâmetros estatísticos da ANOVA de 2 fatores conjugada com o teste de Holm-Sidak. * Representa diferença estatística significativa (p<0,05) para o fato analisado.

Fator	Parâmetro estatístico	Log ₁₀ CT	Log ₁₀ <i>E. coli</i>	DQO	DBO ₅	C _{apar}	pH	Turbidez
Ciclo	Valor F	1,26807	8,05532	3,66295	3,23204	4,84735	40,13072	0,0136
	Valor p	0,26758	0,00741*	0,06319	0,08016	0,03383*	1,97869E-7*	0,90777
Corrente	Valor F	10,28237	5,98592	62,39399	6,02773	30,79505	1,74032	8,1016
	Valor p	0,00282*	0,01943*	1,5471E-9*	0,0187*	2,3631E-6*	0,19499	0,00709*
Interação	Valor F	0,03571	0,6315	1,44344	0,02765	0,53309	0,40345	0,03768
	Valor p	0,85118	0,43201	0,23702	0,86882	0,46979	0,52912	0,84713

Fonte: O Autor.

Tabela 1.4: Resultados médios de remoção de ciclo (750 L d⁻¹ – 500 L d⁻¹) e concentração de corrente (Entrada – Saída). * Representa a remoção de NMP (100 mL)⁻¹.

Parâmetro	Legislação	Remoção em corrente (%)	Remoção em ciclo (%)
CT (log ₁₀ [NMP (100 mL) ⁻¹])		52* (0,31 logs)	-
<i>E. coli</i> (log ₁₀ [NMP (100 mL) ⁻¹])		38* (0,29 logs)	44* (0,34 logs)
DQO (mg L ⁻¹)	máx. 180	43	-
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	máx. 60	30	-
C _{apar} (uC Pt-Co)		38	17
Turbidez (UNT)		36	-
pH	5,0 – 9,0	-	4,5

Fonte: O Autor.

A remoção em corrente corresponde à variação de concentração de poluentes na entrada e saída do DIET em todo o regime de operação do sistema. A remoção em ciclo corresponde à redução de concentração ocasionada pela variação do fator ciclo, ou seja, a remoção de concentração de poluente ocasionada pela diminuição da vazão. De acordo com a norma do COPAM-CERH/MG n° 8 (2022), todas as variáveis nas quais houve remoção estatística

encontravam-se dentro dos limites de aceitação (DBO_5 e DQO) antes mesmo da chegada ao DIET, sendo este sistema responsável por melhorar a remoção das concentrações dos parâmetros. No caso das demandas química e bioquímica de oxigênio, esse quadro pode estar associado à sedimentação em série que ocorre em 3 reservatórios que antecedem a entrada no sistema. Na Figura 1.5, são apresentados os gráficos de variação de DQO e DBO_5 ao longo do experimento.

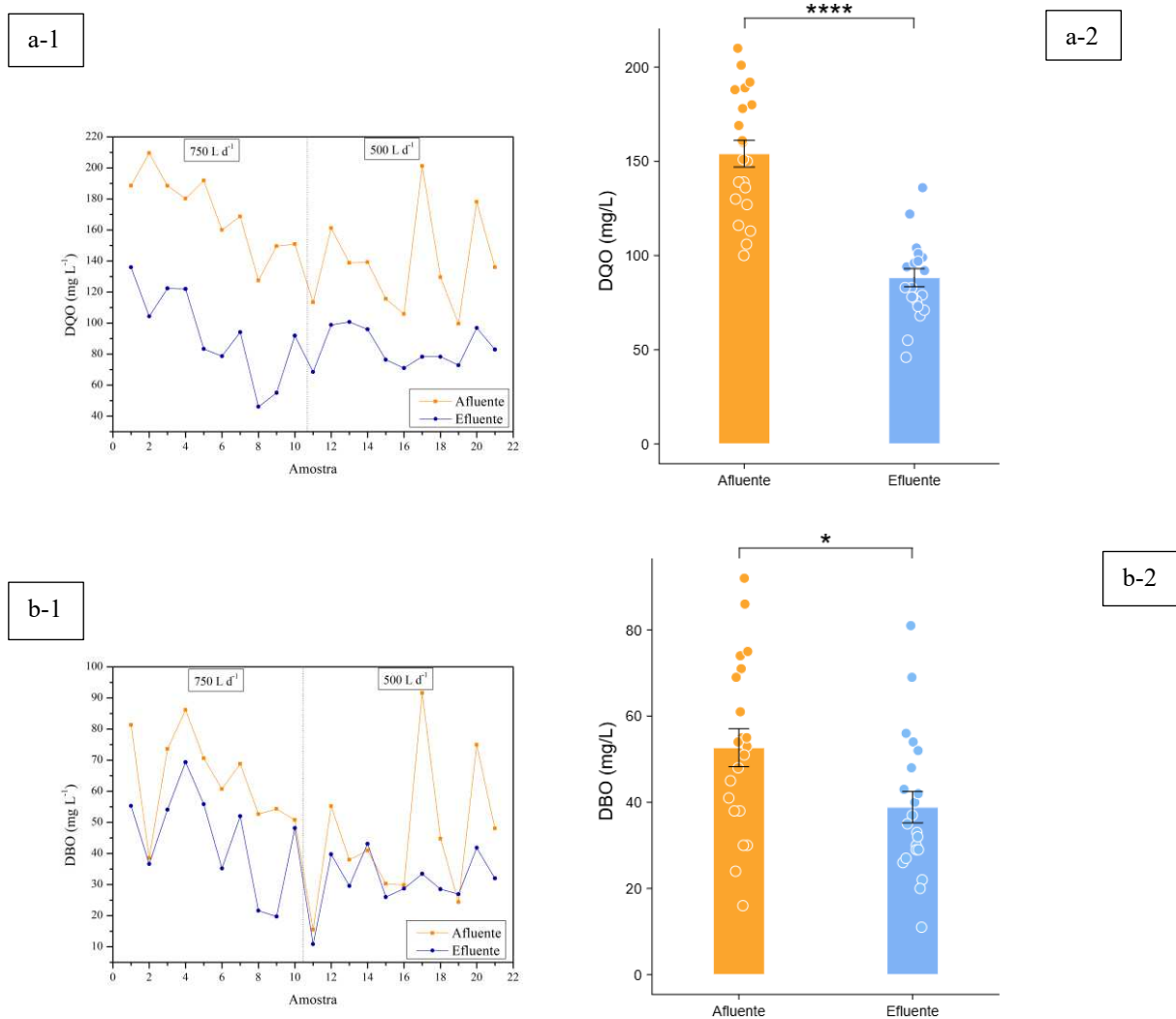


Figura 1.5: Resultados gráficos de DQO (a) e DBO_5 (b) com apresentações em linha (1) e médias de correntes com dispersão dos dados (b). *: $p < 0,05$ e ****: $p < 0,0001$. Fonte: O Autor.

Como apresentado na Tabela 1.5, a remoção de DBO_5 e DQO entre as correntes de ambos os ciclos variou entre 30% e 43%, respectivamente. Em alguns pontos, a DBO_5 da corrente efluente obteve valores próximos e até superiores ao da corrente afluentes. Isso pode estar associado à ressuspensão de sólidos, os quais podem ter sido desprendidos do substrato a

longo do funcionamento do sistema, visto que os cálculos da DBO₅ e DQO também englobam os particulados orgânicos suspensos e dissolvidos (BENVENUTI *et al.*, 2018).

A relação DBO₅/DQO forneceu um valor médio de 0,30 para o afluente e 0,40 para o efluente. Em ambos os casos, os valores encontrados foram menores que o obtido por Al-Isawi; Ray; Scholz (2017) de 0,54, o que indica que o afluente possui uma baixa biodegradabilidade.

Por outro ponto de vista, uma relação DBO₅/DQO superior a 0,5 indica uma água residuária facilmente biodegradável (VYMAZAL, 2014). A relação DBO₅/DQO variou entre 0,3 e 0,4 para as correntes de entrada e saída do DIET, respectivamente, ambos valores abaixo do índice destacado por Vymazal (2014).

Torna-se importante salientar que apesar do esgoto utilizado neste trabalho ter sua origem na forma doméstica, há um ponto de mistura ante à chegada no primeiro tanque de recebimento do experimento. O esgoto recebe resíduos de laboratórios universitários dos ramos de papel e celulose, um tipo de água de difícil biodegradabilidade. Além disso, é possível atribuir à sedimentação em série, ao longo dos tanques anteriores ao DIET, uma diminuição da parcela biodegradável dos sólidos e prevalência maior da parcela recalcitrante.

Normalmente, espera-se que a relação DBO₅/DQO diminua com o tratamento empregado, entretanto, neste estudo obteve-se o comportamento contrário. A maioria das reações do conteúdo biodegradável em SAC podem ser explicitadas por modelos de primeira ordem, o que significa que a velocidade e taxa de reação dependem proporcionalmente da concentração do substrato de reação (GAJEWSKA *et al.*, 2020; PÉREZ *et al.*, 2014; TRANG *et al.*, 2010). Desse modo, é possível que a fração recalcitrante tenha sido mais degradada proporcionalmente em comparação à matéria facilmente biodegradável, devido à sua maior presença no conteúdo orgânico.

Com o intuito de verificar a magnitude de DBO₅ e DQO do esgoto bruto, foi conduzido um teste dessas variáveis no primeiro reservatório (esgoto bruto), em um dia típico de operação, sob 3 diferentes horários (9:30, 12:30 e 15:30). Para a variável da DBO₅ os testes foram aplicados a um padrão sob diferentes diluições para validação do método. Os resultados seguem na Tabela 1.5.

Tabela 1.5: Análise de DBO₅ e DQO em conjunto com padrão de análise realizada no reservatório de esgoto bruto.

Análise	Horário de coleta		
	9:30	12:30	15:30
Padrão (200 mg DBO L ⁻¹)	199±9 (análise única para todos os horários)		
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	349	292	284
DQO (mg L ⁻¹)	454±2	332±8	305±3
DBO ₅ /DQO	0,8	0,9	0,9

Fonte: O Autor.

Os resultados sugerem uma boa condução do teste de DBO₅ e explicitam que o esgoto bruto contém demandas químicas e bioquímicas maiores que as registradas na entrada do DIET. Os valores das razões DBO₅/DQO demonstram que o esgoto que chega à matriz experimental é, de fato, de fácil biodegradabilidade, entretanto esta característica é transformada ao longo dos tanques e reservatórios seguintes, variando de um esgoto com alta biodegradabilidade para um com fração recalcitrante intermediária (VON SPERLING, 2007). Os materiais particulados que sedimentaram ao longo dos tanques foram compostos orgânicos de fácil biodegradabilidade (resíduos alimentares, excreções humanas e outros detritos). Assim, a sua deposição ao longo dos reservatórios fez com que somente a fração solúvel facilmente biodegradável e parcela recalcitrante adentrassem ao DIET.

Durante a mudança do primeiro para o segundo ciclo foi realizada uma limpeza no reservatório 3, o qual antecede imediatamente o DIET. Na Figura 1.6, é possível verificar a presença de lodo nos tanques que formam o reservatório afluente.



Figura 1.6: Reservatórios afluentes antes e após a limpeza. R1A: reservatório afluente 1 antes da limpeza; R1B: reservatório afluente 1 após da limpeza; R2A: reservatório afluente 2 antes da limpeza; R2B: reservatório afluente 2 após da limpeza.

Na mudança de ciclos, o sistema também foi esvaziado para verificação de sólidos sedimentados na bombona central. Entretanto não foram observados sedimentados nesta seção do DIET, provavelmente pela sedimentação ter ocorrido ao longo dos tanques anteriores, o que está ligado aos baixos valores médios de DQO (154 mg L^{-1}) e DBO_5 (54 mg L^{-1}) na entrada.

Não foram observadas diferenças significativas para nenhuma das formas de nitrogênio estudadas. Os SAC plenamente inundados apresentam dificuldade para a remoção total do nitrogênio devido à dificuldade de estabelecer tanto zonas aeróbias quanto anaeróbias ao mesmo tempo na mesma unidade (VYMAZAL, 2007).

De acordo com Zeng *et al.* (2020), durante o estudo de remoção de DQO de SAC com diferentes meios de culturas (*T. dealbata*, *C. indica* ou ausência de planta) em material de enchimento composto por brita, não foram encontradas diferenças significativas na remoção do parâmetro de DQO e nitrogênio. Destacou-se ainda que, em um estado aclimatado da vegetação, as reações microbianas contribuem em uma maior proporção para remoção de poluentes do que a planta.

As raízes de bananeiras são comumente dispostas em comprimentos que variam entre 1 e 2 m, dos quais cerca de 82% concentram-se em camadas de 0 a 50 cm abaixo do solo (TRINDADE *et al.*, 2004). Neste estudo, foi possível perceber a distribuição superficial do

sistema radicular fasciculado, a qual pode ser atribuída ao tamanho e espaço do tanque para cultivo da vegetação. A taioba, sendo uma hortaliça, possui um sistema radicular superficialmente distribuído nas camadas superiores do material de enchimento. As zonas aeróbias dos SAC ficam restritas às adjacências das raízes das plantas e à fina camada superficial superior do sistema, que permite a difusão do gás ao material de enchimento, a qual contribui mais para a oxigenação do meio (VYMAZAL, 2014). Num sistema alagado sub-superficialmente, a difusão do oxigênio pode ser mais limitada.

Apesar de não ter sido realizada leituras de oxigênio dissolvido, a DQO e DBO₅ representam sua quantidade para oxidação de compostos no esgoto. Dessa forma, essas respostas também podem indicar o potencial de redução de oxigênio dissolvido na água residuária estudada (BENVENUTI *et al.*, 2018).

Os SAC plenamente inundados são conhecidos pela baixa concentração de oxigênio e, portanto, sendo característicos como sistemas essencialmente anaeróbios. Dados os baixos níveis de oxidante, o processo de degradação do conteúdo orgânico pode ter sido favorecido preferencialmente, causando uma maior depleção de O₂, o que pode ter limitado o processo de remoção de nitrogênio, que é iniciado pela nitrificação. Zhu *et al.* (2014) observaram um comportamento similar durante a avaliação da remoção de nitrogênio e DQO em SAC sob diferentes relações de C/N, uma vez que a entrada de fonte carbonácea delimitou um ambiente potencialmente mais deficiente em oxigênio.

Huang *et. al* (2000) relataram um comportamento similar e este estudo sobre remoção de nitrogênio com SAC sob diferentes tempos de retenção e diferentes plantas. Os autores ainda delimitaram que os sistemas podem desfavorecer sua eficiência de remoção, devido a condições anaeróbias das entradas e saídas.

No fim da operação do ciclo 2 foi realizado um teste de carga em batelada no DIET a fim de verificar o efeito do maior tempo de retenção hidráulica nas remoções das formas de nitrogênio. O teste foi realizado mediante à coleta da corrente de entrada e interrupção da alimentação no sistema, durante 3 dias. Na Tabela 1.6, apresentam-se os resultados.

Tabela 1.6: Remoção de nitrogênio com DIET sob regime de batelada.

Parâmetro	Afluente (mg L ⁻¹)	Efluente (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
NT	46,8	33,3	29
NTK	44,9	32,6	27
NAT	42,6	31,4	26
N _{org}	2,3	1,2	48
N-NO ₃	1,9	0,8	58

Fonte: O Autor.

Elevados valores de vazão de efluente correspondem a menores tempos de retenção hidráulica, o que gera a redução do tempo de contato entre microrganismos e rizosfera da planta com o esgoto doméstico (WERKNEH, 2024). O aumento do tempo de retenção hidráulica proporciona então uma melhor remoção de nitrogênio (GAJEWSKA *et al.*, 2020), entretanto para o valor máximo de 2 dias (para o ciclo 2) não foi suficiente para observar esse efeito. Quando o sistema foi configurado a um regime de batelada por 3 dias, foi possível verificar diferenças entre entrada e saída.

De acordo com os resultados obtidos por Huang *et. al.* (2000), as concentrações de NAT e NTK no efluente decresceram exponencialmente com o aumento do tempo de retenção hidráulica. Possivelmente, este quadro possa ter aerado e/ou potencializado a cinética das reações dos microrganismos. Por meio da evaporação da água retida no sistema, o oxigênio pode ter difundido pelo material de enchimento, o que favoreceu os processos de nitrificação.

O processo de amonificação corresponde à conversão catabólica dos aminoácidos por meios das reações de desaminação, em que se produz o nitrogênio em sua forma amoniacal. Trata-se de uma reação que pode ocorrer em materiais de enchimento sob condições oxidantes (VYMAZAL, 2007).

A remoção de coliformes totais foi significativa para o fator corrente com remoção de 52% (0,31 logs) e de *E. coli* como 38% (0,29 logs) para corrente e 44% (0,34 logs) para entre os ciclos (considerando-se a corrente efluente), demonstrando que o efeito do segundo ciclo promoveu uma maior remoção do indicador fecal. Os gráficos médios de corrente para os grupos de bactérias encontram-se explicitados na Figura 1.7.

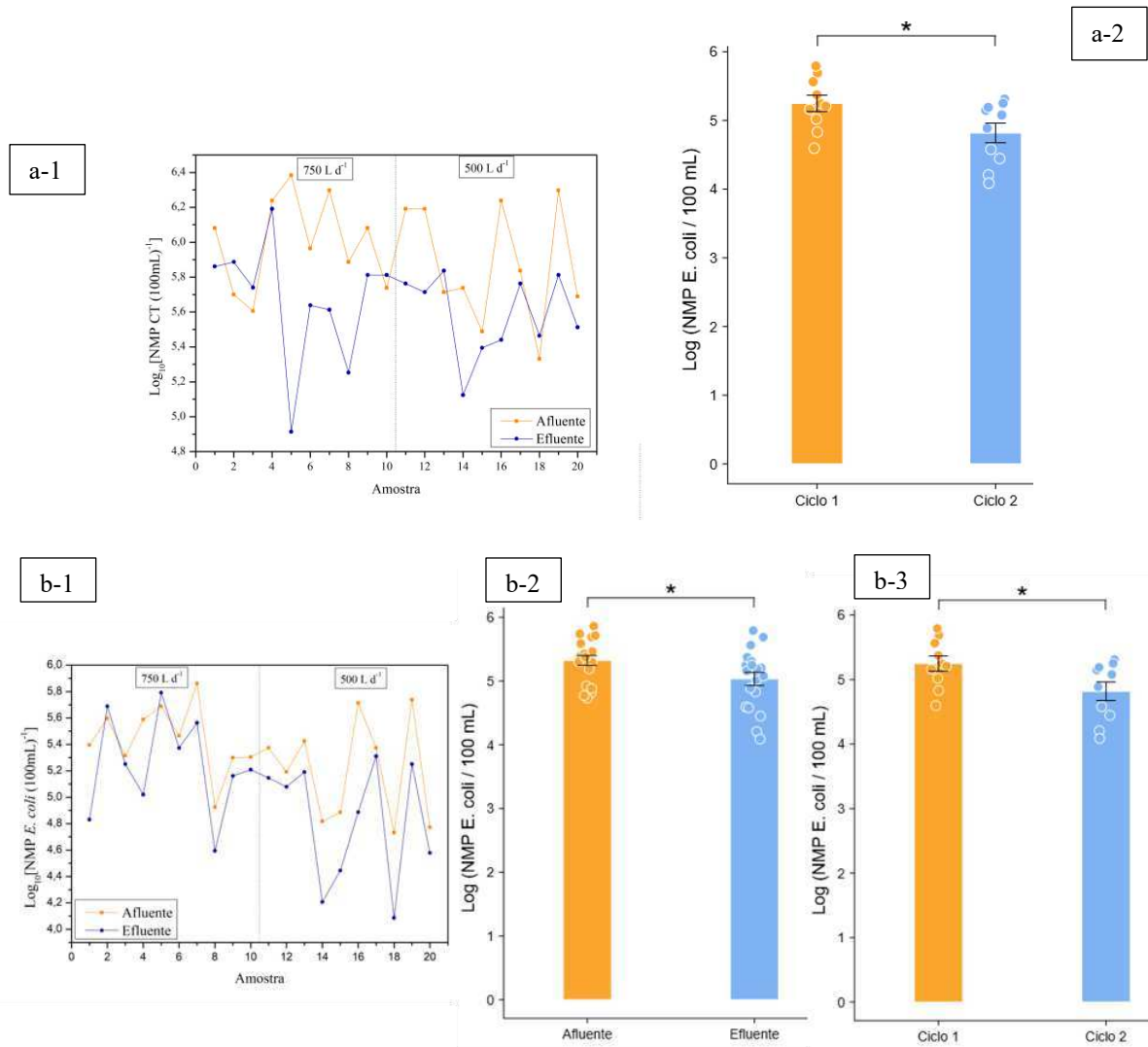


Figura 1.7: Resultados gráficos de coliformes totais (a) e *E. coli* (b) com apresentações em linha (1), (2) médias de correntes e (3) média de efluente (entre ciclos) com dispersão dos dados. *: $p < 0,05$. Fonte: O Autor.

Reis *et al.* (2023), estudando TEvaps, também obtiveram uma redução do número mais provável tanto para *E. coli* quanto para coliformes totais. A diminuição desse número está diretamente associada a fatores como filtração, sedimentação, adsorção, predação e morte dos microrganismos (CRESPO *et al.*, 2022). Decamp *et al.* (2020) e Rajan *et al.* (2020) também relataram tendências similares quanto ao efeito da carga hidráulica em SAC, no qual menores tempos de retenção ocasionaram menores remoções de *E. coli*.

Apesar dos coliformes totais terem sido empregados como uma caracterização e resposta de remoção do DIET, é importante salientar que esse grupo corresponde a uma divisão ampla das bactérias que não necessariamente são encontrados somente em fezes, já sendo possível isolá-los em água, solos e plantas (contaminados ou não), bem como nas fezes humanas e animais de sangue quente. A *E. coli* por outro lado é um indicativo direto que garante a

contaminação fecal de alimentos, água e esgotos em geral, caso seja detectada (VON SPERLING, 2007).

Os parâmetros de cor aparente e turbidez também demonstraram diferenças significativas entre as correntes de entrada e saída. Ambas as variáveis estão intimamente conectadas à presença de partículas sólidas suspensas em solução. Para o caso da cor aparente, no entanto, o valor final é atribuído tanto aos sólidos suspensos quanto dissolvidos. A diferença estatística entre os dois parâmetros está associada à dinâmica do meio filtrante do DIET. Os resultados gráficos são apresentados na Figura 1.8.

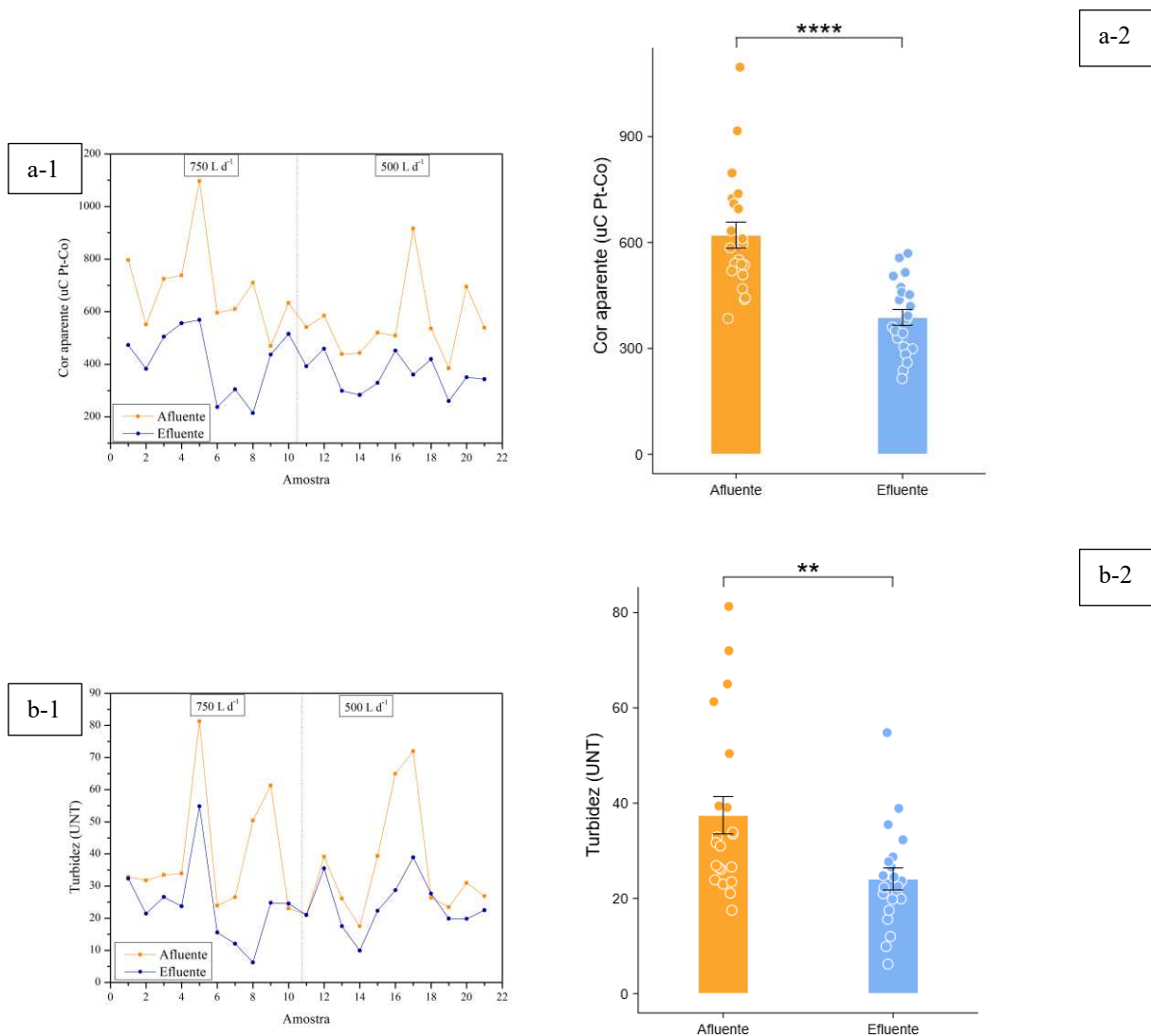


Figura 1.8: Resultados gráficos de cor aparente (a) e turbidez (b) com apresentações em linha (1) e médias de correntes com dispersão dos dados (b). **: $p < 0,01$ e ****: $p < 0,0001$. Fonte: O Autor.

Sanchez *et al.* (2018) encontraram o mesmo comportamento aplicando esgoto em sistema com e sem plantas (*Typha spp.* e *Eleocharis spp.*). Foi observado que para a remoção não houve diferença estatística entre as médias do efluente gerado entre as plantas e o sistema

sem vegetação. Dessa forma, as remoções de turbidez e cor aparente estiveram diretamente associadas ao processo físico de retenção do meio filtrante.

Mtavangu *et al.* (2017) também encontraram um comportamento similar na remoção da turbidez, variando-se o tempo de retenção de 0,5 a 5 dias e implementando a areia 0,4 mm como meio filtrante. No maior tempo de retenção, a turbidez do efluente foi de 0 UNT, grau conferido à maior área de contato da areia e ao maior tempo de retenção do afluente com o material de enchimento.

Para o fósforo não houve remoções significativas para os fatores empregados. A remoção desse nutriente em sistemas construídos depende em grande parte do tipo de material de enchimento adotado e se dá principalmente pela precipitação como compostos insolúveis, pela adsorção e retenção no material de enchimento e meio, além da absorção pelas plantas (MAUCIERI; SALVATO; BORIN, 2020). Pérez *et al.* (2014) adotaram um material de enchimento rico em ferro em um SAC e obtiveram resultados favoráveis na remoção de fósforo na faixa de 76%.

De acordo com Mendonça *et al.* (2022), o fósforo desempenha um papel adsorptivo-dessorptivo no material de enchimento com uma taxa de absorção pelas plantas menor que a taxa de chegada no sistema. Dessa forma, há um acúmulo e posterior saturação do elemento no TEvap. Uma sugestão fornecida por Mendonça *et al.* (2022) seria a construção de sistemas paralelos em que um módulo seria periodicamente cultivado sem esgoto para retirar o elemento do sistema. O uso de materiais adsorventes é amplamente empregado dentro de SAC para sua remoção.

Apesar dos resultados estatísticos terem apontado diferenças significativas para o pH entre os ciclos (aumento de $7,13 \pm 0,20$ para $7,45 \pm 0,12$), os valores ainda permanecem em faixa próximas à neutralidade. Os valores médios de pH entre as correntes não diferiram significativamente, o que sugere falta de variação dos valores entre as duas correntes. Benvenuti *et al.* (2018) atribuíram esta diferença reduzida a um efeito tampão ocasionado pelo SAC de seu estudo.

O DIET neste estudo apresenta uma combinação mista de um SAC e TEvap tradicional, empregando o material de enchimento de brita comercial e vegetações que exigem elevados consumos hídricos e área foliar. Desse modo, a combinação da digestão anaeróbia integrada

com a evapotranspiração pode fornecer um bom sistema para tratamento biológico potencializado pela remoção de água por meio das largas folhas de bananeira e taioba.

Apesar da configuração ter gerado remoções significativas para as variáveis discutidas, a evapotranspiração pode subestimar a capacidade do sistema. Dessa forma, indica-se implementar um sistema que circule o esgoto doméstico nos reservatórios anteriores, ou a depender do estudo, que o sistema seja abastecido diretamente pelo esgoto bruto.

3.4. Absorção de nutrientes (taioba)

As análises de nutrientes extraídos pela taioba demonstraram que a planta remove consideráveis níveis de fósforo e nitrogênio. Nesta seção, não foram realizados ensaios com a bananeira. Na Tabela 1.7, encontram-se os resultados médios de remoção de fósforo e nitrogênio.

Tabela 1.7: Resultados de nutrientes absorvidos pela taioba (caule e folha) durante o ciclo 2 de operação. * considera-se a base seca de amostra.

Variável	Divisão		
	Caule da taioba	Folha da taioba	Total
Massa úmida (g)	3550	2900	6450
Massa seca (g)	207	257	464
Umidade (% m/m)	94	91	93
NTK (dag kg^{-1}) *	1,61±0,04	4,53±0,01	3,08±0,05
Fósforo total (dag kg^{-1}) *	3,275±0,004	3,789±0,005	3,524±0,001

Fonte: O Autor.

A taioba representa um grupo de plantas das aróides comestíveis. Em conjunto com outras culturas de raízes e tubérculos como mandioca, inhame e batata, ela constitui um grupo de alimentos amplamente cultivados e consumidos nos trópicos, com distribuição variada na África, América Latina, ilhas do Pacífico e Ásia.

Jackix *et al.* (2013) analisaram as folhas de taiobas em termos nutricionais e obtiveram uma concentração de cerca de 4,70 dag kg^{-1} (base seca) de nitrogênio em sua forma total Kjeldahl. Este valor é similar ao encontrado nas folhas deste estudo. O caule, por sua vez, obteve um valor menor, o que pode estar associado ao conteúdo de clorofila reduzido, que por sua vez contém elevados teores de nitrogênio. O conteúdo de fósforo também foi similar ao encontrado por Oliveira *et al.* (2013), com um valor médio de 3,700 dag kg^{-1} contra 3,789 dag kg^{-1} (folha) observado neste trabalho, ambos resultados em base seca.

Considerando-se uma vazão de 500 L d⁻¹, durante os 49 dias de duração do ciclo 2, e a média de NTK e P_{total} neste período, a taioba promoveu uma remoção de aproximadamente 1,1% e 1,0% de toda carga de nitrogênio e fósforo, respectivamente. Não foram calculados os nutrientes absorvidos pelas bananeiras do sistema. Apesar da hortaliça ter incorporado parte dos nutrientes pelo processo de biossíntese, é importante implementar outras formas que removam uma maior quantidade de N e P.

Um exemplo claro pode ser o comparativo do tempo de retenção na remoção de nitrogênio, sob regime de batelada, dispostos na Tabela 1.6. Considerando-se que as vazões de entrada e saída fossem constantes (desprezando-se a evapotranspiração e, portanto, superestimando a carga hidráulica do efluente) e somente a forma de NTK, a remoção no período de 3 dias desta forma de nitrogênio corresponderia a cerca de 0,5% de todo o período analisado. Ou seja, o efeito do maior tempo de retenção com a aeração do material de enchimento, pode promover uma remoção potencial das formas nitrogenadas.

A absorção de nitrogênio pela planta depende de seu estágio fenológico, taxa de crescimento, espécie, concentração de nutrientes nos tecidos, condições climáticas e força da corrente de entrada no SAC. Entretanto, o efeito de remoção de nitrogênio pela planta é inferior à degradação microbiana pelos processos de nitrificação e desnitrificação (VYMAZAL, 2007; BENVENUTI *et al.*, 2018).

Torna-se relevante destacar que a vegetação de um SAC desempenha um importante papel no tratamento do esgoto doméstico, seja pelos efeitos físicos da raiz em conjunto com a aeração, condições microclimáticas e também a evapotranspiração, que no caso deste estudo é desempenhada pelas folhas de bananeira e taioba (SHELEF; GROSS; RACHMILEVITCH, 2013). Desse modo, por mais que suas frações de remoção não tenham sido elevadas, a vegetação mantém-se como uma seção importante dentro dos sistemas baseados na natureza. A poda regular da vegetação de taioba em conjunto com o corte do pseudocaule após colheita do fruto e crescimento de nova bananeira apresentam vantagens ao sistema, visto que a os nutrientes podem ser incorporados à biomassa das novas filhas e bananeiras que crescem de maneira cíclica.

3.5. Análises microbiológicas na banana

Os resultados dos parâmetros microbiológicos demonstraram que nenhuma das subamostras, polpa ou casca, em nenhuma das diluições ou suas repetições apresentaram contagem para *E. coli*. Para a polpa, houve contagem de coliformes totais para uma das amostras

analisadas, em uma diluição, porém nenhuma contagem para enterobactérias. Para a casca, houve contagem para coliformes totais e foi acusada possível contaminação por enterobactérias. Os resultados de contagem dos parâmetros microbiológicos da banana (polpa e casca) apresentam-se na Tabela 1.8. O intervalo de número de colônias recomendado pelos métodos foi de 25 – 250 UFC por placa.

Tabela 1.8: resultados experimentais de contagem de colônias em amostras de banana.

Cacho	Identificação da banana	Amostra	Coliformes totais (UFC g ⁻¹)	Enterobactérias (UFC g ⁻¹)	<i>Escherichia coli</i> (UFC g ⁻¹)
1	Única (U)	Polpa	Ausente	Ausente	Ausente
		Casca	5,4 x 10 ²	Ausente	Ausente
2	1	Polpa	Ausente	Ausente	Ausente
		Casca	1,1 x 10 ² *	Presença presuntiva	Ausente
	2	Polpa	2,0 x 10 ¹ *	Ausente	Ausente
		Casca	1,0 x 10 ⁴	Presença presuntiva	Ausente
	3	Polpa	Ausente	Ausente	Ausente
		Casca	Ausente	Ausente	Ausente

*A diluição com maior contagem ainda apresentou número de colônias abaixo do intervalo mínimo de 25 colônias. Entretanto, devido à presença de unidades formadoras, foi preferido manter o resultado. Fonte: O Autor.

Apesar do número amostral por cacho ser um parâmetro indicativo, a ausência de *E. coli* pode estar associada diretamente à ausência de contaminação fecal da banana, uma vez que nem a casca e principalmente a polpa apresentaram quaisquer quantidades de UFC. A instrução normativa 161/22 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2022) prediz que a categoria de frutas e derivados *in natura* e inteira não deve apresentar contagem para a bactéria *Salmonella* em 25 g de amostra e deve estar enquadrada em um limite menor ou entre 10² – 10³ UFC g⁻¹ para *E. coli*. Entretanto, não há limitações dispostas nesta norma sobre coliformes totais.

Neste trabalho, optou-se por não realizar testes de *Salmonella* nos frutos, pois não foi uma análise selecionada para ser verificada nos pontos de entradas e saída, uma vez que somente indivíduos com salmonelose seriam capazes de eliminar a bactéria. Desse modo, a ausência de contagem nas amostras não necessariamente indicaria uma não-contaminação do fruto, sendo necessárias análises regulares das correntes afluente e efluente para este parâmetro.

Apesar da quantidade de coliformes totais na polpa da banana “2” ter apresentado contagem, torna-se importante destacar que este valor é provindo de uma quantidade abaixo do limite mínimo de detecção. Esse quadro pode gerar um resultado impreciso da análise, mesmo

que a menor diluição preconizada no método tenha sido a única a apresentar unidades de colônias.

Por outro lado, ressalta-se a possibilidade de contaminação cruzada pela casca que apresentou, inclusive, a maior quantidade de UFC de coliformes totais em relação a todas as outras amostras. A alta contagem da casca, atrelado ao fato da separação de casca e polpa ter sido feita no mesmo recipiente plástico (estéril) pode ter promovido a contaminação cruzada na polpa. Alves *et al.* (2017) também realizaram análises na banana (casca e polpa) e, apesar do método aplicado ter sido o NMP, o comportamento observado foi similar ao deste estudo, em que quantidades expressivamente maiores de coliformes totais e fecais foram encontrados na casca da banana.

As análises de enterobactérias acusaram um caráter presuntivo para as cascas das bananas “1” e “2”, o que não necessariamente indica a presença deste grupo de bactérias, mas sim uma possibilidade. Nenhuma das polpas acusou contagem para este parâmetro.

Além das possibilidades atreladas à contaminação cruzada por animais, insetos e outros vetores, visto que o fruto não foi isolado, a presença dos bioaerossóis pode ter sido um fator relevante na contaminação das cascas das bananas “1” e “2”, por coliformes totais e possibilidade para enterobactérias. Os resultados experimentais da atmosfera no entorno do DIET demonstraram contagem abaixo dos limites de detecção com $2,0 \times 10^1$ UFC m^{-3} para coliformes totais na posição “2” e altura “2” e 8×10^1 UFC m^{-3} para possibilidade de enterobactérias na posição “1” e altura “1”. Para todos os outros pontos, os parâmetros analisados não indicaram presença de UFC.

É importante associar que os dois pontos de atmosfera que indicaram unidades formadoras de colônias estão na mesma posição e próximos ao deságue do esgoto doméstico que sobressai da bombona central. A variação dos bioaerossóis pode estar associada a diversos parâmetros como estação do ano, umidade relativa, velocidade do vento e temperatura. É possível, portanto, que gotículas e respingos tenham criado uma atmosfera de bioaerossóis com microrganismos presentes no esgoto, uma vez que, a perturbação e choques do efluente podem promover seu escape da superfície (WANG *et al.*, 2023).

Alves *et al.* (2017) destacaram que microrganismos, incluindo a parcela patogênica, comumente não sobrevivem por um longo período nas superfícies das vegetações da mesma maneira como na água ou solo. Entretanto, o alojamento em certas localizações como frestas,

pequenas aberturas, galhos e folhas pode protegê-los de condições ambientais extremas como radiação solar e temperatura.

Além de condições climáticas, a baixa contagem de microrganismos pode estar associada ao seu estado viável, mas não-cultivável e, ainda que, os resultados possam não representar riscos potenciais à saúde, ainda é necessário investigar outros microrganismos em forma de bioaerossóis tais como vírus, fungos e outros grupos de bactérias. Rivera *et al.* (2023) destacaram a importância de investigar a qualidade microbiana de águas e atmosfera ambiental em zonas tropicais e subtropicais de SAC, como é o caso da instalação deste estudo, o que pode representar uma vantagem, já que a amplitude térmica durante o ano não é elevada. Desta forma, um período menor de tempo pode ser adotado para investigar a contaminação por certos grupos de microrganismos.

Apesar do sistema ter indicado contagem para dois meios de cultura, em alguns estudos verificou-se que riscos potenciais são desenvolvidos, principalmente, em estações de tratamento de águas residuárias constituídas de processos em série, como a separação de lodo e aeração, por exemplo (WANG *et al.*, 2023, 2024; YAN; GUI; WU, 2021). Essas estratégias não foram empregadas durante o estudo desse trabalho. Embora não haja uma norma ambiental que contemple os riscos e limites considerados seguros para a exposição aos diversos bioaerossóis, torna-se relevante mitigar alternativas que evitem a exposição desses microrganismos ao ser humano e animais. A configuração “tradicional” dos TEvap contempla uma câmara anaeróbia essencialmente isolada, com conexões à atmosfera pontuais para coleta e verificações diversas.

Ainda assim, dadas as condições experimentais deste estudo, é possível que o cultivo da banana com esgoto doméstico em um DIET, em relação aos parâmetros avaliados, seja considerado como seguro, visto que a parte comestível do fruto não apresentou quaisquer contaminações.

Os agentes clorados como hipoclorito de sódio (NaOCl) ou de cálcio (Ca(OCl)₂) são comumente empregados no processo de desinfecção tanto de frutas quanto da água utilizada para limpeza de produtos agrícolas. Estes compostos apresentam uma facilidade de obtenção em comparação a outros métodos de desinfecção que empregam o ozônio, peróxido de hidrogênio e água eletrolisada (MENDOZA *et al.*, 2022; NETRAVATI *et al.*, 2018).

Para a maioria dos vegetais, as formas cloradas na água de limpeza possuem um bom poder desinfetante na faixa de 75 a 150 ppm de cloro, sendo o NaOCl eficaz no uso de

desinfecção em vegetais e frutas pós-colheita, associado a vantagens como a fácil obtenção e preços relativamente baixos (MISHRA; ABROL; DUBEY, 2018). Muitas marcas comerciais de água sanitária (NaOCl com concentração próxima a 12% m/m) sugerem um tempo de contato de cerca de 10 minutos para uma solução com concentração cerca de 3 vezes maior que 150 ppm de cloro, o que diminui riscos e garante uma margem de segurança no processo de desinfecção. Outra alternativa para esses sistemas é cultivar espécies de banana que não são consumidas *in natura* como a “banana da terra”, a qual é consumida mediante o cozimento prévio. Desse modo, o processamento por cozimento pode ser eficaz na prevenção e desinfecção, caso a mesma esteja contaminada.

Apesar das folhas de taioba não terem sido analisadas quanto à sua microbiologia, é importante ressaltar que ante ao consumo, a limpeza e desinfecção também deve ser promovida. A taioba deve ser refogada antes de consumida (EMBRAPA, 2022). O processo de esterilização por fonte de calor promove a interrupção da atividade de possíveis microrganismos patogênicos remanescentes, tornando-a segura para consumo.

4. CONCLUSÃO

- O método de balanço de massa não se mostrou eficaz no cálculo de taxa de evapotranspiração do sistema, para o período analisado e configurações adotadas (regime contínuo sob vazões de 750 L d⁻¹ e 500 L d⁻¹);
- O DIET desempenhou remoção significativa de matéria orgânica e bactérias (*E. coli* e coliformes totais);
- O fator ciclo promoveu a remoção significativa na remoção de *E. coli*, mas não de coliformes totais;
- Apesar da menor vazão (500 L d⁻¹) ter apresentado melhor remoção (44% - 0,34 logs) de *E. coli*, a remoção sob o efeito da corrente (38% - 0,29 logs) para essa variável e demais respostas sugerem um regime de operação de vazão com valores próximos a 750 L d⁻¹;
- Nitrogênio e fósforo não apresentaram diferenças significativas na remoção sob nenhum dos fatores;
- Considerando-se contaminação cruzada da polpa pela casca, a parte comestível do fruto produzido pelo DIET não apresentou contaminação por nenhum dos parâmetros biológicos analisados (coliformes totais, enterobactérias e *E. coli*). Mesmo assim, recomenda-se a higienização da casca da fruta antes do consumo, ou então o cultivo da “banana da terra”, a qual não é consumida *in natura*;

- O DIET possui vantagens quanto à sua instalação e manutenção de fácil execução e desempenho satisfatório, frente às formas convencionais de tratamento. Dessa forma, esse sistema pode ser empregado em áreas urbanas de difícil acesso a tecnologias convencionais, áreas remotas (rurais) e seu estudo pode ampliado à aplicação como forma de tratamento complementar em indústrias e outras instalações institucionais.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA) - MINISTÉRIO DA SAÚDE. **INSTRUÇÃO NORMATIVA - IN Nº 161**. Diário Oficial da União, 1 jul. 2022.

AL-ISAWI, R.; RAY, S.; SCHOLZ, M. Comparative study of domestic wastewater treatment by mature vertical-flow constructed wetlands and artificial ponds. **Ecological Engineering**, v. 100, p. 8–18, mar. 2017.

ALVES, P. F. S. *et al.* Banana fertigation with treated sanitary wastewater: postharvest and microbiological quality. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 38, n. 3, p. 1229, 13 jun. 2017.

ALVES SANCHEZ, A. *et al.* Organic Matter, Turbidity, and Apparent Color Removal in Planted (*Typha* sp. and *Eleocharis* sp.) and Unplanted Constructed Wetlands. **Journal of Environmental Engineering**, v. 144, n. 10, out. 2018.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington DC: 2023.

BEEBE, D. A. *et al.* Effects of evapotranspiration on treatment performance in constructed wetlands: Experimental studies and modeling. **Ecological Engineering**, v. 71, p. 394–400, out. 2014.

BENVENUTI, T. *et al.* Constructed floating wetland for the treatment of domestic sewage: A real-scale study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5706–5711, out. 2018.

CURNEEN, S.; GILL, L. W. Willow-based evapotranspiration systems for on-site wastewater effluent in areas of low permeability subsoils. **Ecological Engineering**, v. 92, p. 199–209, jul. 2016.

DE ALMEIDA JACKIX, E. *et al.* *Taioba* (*Xanthosoma sagittifolium*) Leaves: Nutrient Composition and Physiological Effects on Healthy Rats. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 12, 22 dez. 2013.

DECAMP, O.; WARREN, A. Investigation of *Escherichia coli* removal in various designs of subsurface flow wetlands used for wastewater treatment. **Ecological Engineering**, v. 14, n. 3, p. 293–299, fev. 2000.

Deliberação Normativa Conjunta COPAM-CERH/MG nº 8. Diário do Executivo - Minas Gerais, 21 nov. 2022. Disponível em:

<<https://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=56521>>. Acesso em: 10 jun. 2024.

EMBRAPA. **Taioba: um reservatório de minerais**. Disponível em:

<<https://www.embrapa.br/hortalica-nao-e-so-salada/taioba>>. Acesso em: 24 jun. 2024.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO) *et al.* **Crop evapotranspiration - Guidelines for computing crop water requirements**. M-56 ed. [s.l.: s.n.].

FRÉDETTE, C. *et al.* Evapotranspiration of a willow cultivar (*Salix miyabeana* SX67) grown in a full-scale treatment wetland. **Ecological Engineering**, v. 127, p. 254–262, 1 fev. 2019.

FREITAS, W. DA S.; RAMOS, M. M.; COSTA, S. L. DA. Demanda de irrigação da cultura da banana na bacia do Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 4, p. 343–349, ago. 2008.

GAJEWSKA, M. *et al.* Kinetics of pollutants removal in vertical and horizontal flow constructed wetlands in temperate climate. **Science of The Total Environment**, v. 718, p. 137371, maio 2020.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Water Treatment for Inorganic Pollutants by Adsorption Technology. **Environmental Water**, p. 29–91, 1 jan. 2013.

HERNÁNDEZ-CRESPO, C. *et al.* Escherichia coli removal in a treatment wetland - pond system: A mathematical modelling experience. **Science of The Total Environment**, v. 839, p. 156237, set. 2022.

HERNANDEZ-RIVERA, G.; SANTIAGO-RODRIGUEZ, T. M.; TORANZOS, G. A. Coliphages as indicators of primary wastewater treatment efficiency by constructed wetlands. **Journal of Water and Health**, v. 21, n. 3, p. 409–416, 1 mar. 2023.

HUANG, J.; RENEAU, R. B.; HAGEDORN, C. Nitrogen removal in constructed wetlands employed to treat domestic wastewater. **Water Research**, v. 34, n. 9, p. 2582–2588, 15 jun. 2000.

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia. Tabela de Estações. Disponível em: <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A001>. Acesso em: 12 out. 2024.

LEI A. WANG. **GraphRobot**. 2019. URL: <http://www.graphrobot.com>.

LIU, H.-J. *et al.* Estimation of banana (*Musa sp.*) plant transpiration using a standard 20 cm pan in a greenhouse. **Irrigation and Drainage Systems**, v. 22, n. 3–4, p. 311–323, 16 dez. 2008.

LIU, H.; CHENG, C.; WU, H. **Sustainable utilization of wetland biomass for activated carbon production: A review on recent advances in modification and activation methods.** *Science of the Total Environment* Elsevier B.V., , 10 out. 2021.

LOPES, L. S. **Digestor integrado a leitos de evapotranspiração: concepção, monitoramento simplificado e recuperação de recursos no contexto do saneamento descentralizado.** 2024. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2024.

MATOS, A. T. DE. **Qualidade do Meio Físico Ambiental: Práticas de Laboratório.** Viçosa, MG: [s.n.].

MAUCIERI, C.; SALVATO, M.; BORIN, M. Vegetation contribution on phosphorus removal in constructed wetlands. *Ecological Engineering*, v. 152, p. 105853, jun. 2020.

MENDONÇA, H. V. DE *et al.* Post-treatment of an aerated facultative pond with constructed wetland: First two years of operation in a dairy industry. *Ecological Engineering*, v. 179, p. 106623, jun. 2022.

MENDOZA, I. C. *et al.* Conventional and non-conventional disinfection methods to prevent microbial contamination in minimally processed fruits and vegetables. *LWT*, v. 165, p. 113714, ago. 2022.

MISHRA, V.; ABROL, G. S.; DUBEY, N. Sodium and Calcium Hypochlorite as Postharvest Disinfectants for Fruits and Vegetables. Em: **Postharvest Disinfection of Fruits and Vegetables.** [s.l.] Elsevier, 2018. p. 253–272.

MITTAL, Y. *et al.* Influence of evapotranspiration on wastewater treatment and electricity generation performance of constructed wetland integrated microbial fuel cell. *Journal of Water Process Engineering*, v. 53, 1 jul. 2023.

MTAVANGU, S. *et al.* Performance of constructed wetland integrated with sand filters for treating high turbid water for drinking. *Water Practice and Technology*, v. 12, n. 1, p. 25–42, 1 mar. 2017.

NETRAVATI *et al.* Effect of washing treatments on quality of banana fruits. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, v. 7, n. 2, p. 3100–3103, 2018.

OLIVEIRA, D. DE C. DA S. *et al.* Composição mineral e teor de ácido ascórbico nas folhas de quatro espécies olerícolas não-convencionais. *Horticultura Brasileira*, v. 31, n. 3, p. 472–475, set. 2013.

PAULO, P. L. *et al.* Evapotranspiration tank for the treatment, disposal and resource recovery of blackwater. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 147, p. 61–66, 1 ago. 2019.

PÉREZ, M. M. *et al.* Vertical flow constructed wetlands: kinetics of nutrient and organic matter removal. *Water Science and Technology*, v. 70, n. 1, p. 76–81, 1 jul. 2014.

RAJAN, R. J.; SUDARSAN, J. S.; NITHIYANANTHAM, S. Efficiency of constructed wetlands in treating E. coli bacteria present in livestock wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. 2153–2162, 27 abr. 2020.

REIS, M. C. G. *et al.* A preliminary experimental study simulating evapotranspiration process in TEvap tanks cultivated with different forages. **Environmental Technology (United Kingdom)**, 2023.

REIS, M. C. G. *et al.* **Evapotranspiration beds as a zero-discharge nature-based solution for wastewater disposal: A review. Ecological Engineering.** Elsevier B.V., , 1 abr. 2023b.
SHELEF, O.; GROSS, A.; RACHMILEVITCH, S. Role of Plants in a Constructed Wetland: Current and New Perspectives. **Water**, v. 5, n. 2, p. 405–419, 8 abr. 2013.

SILVA, N. DA *et al.* **Manual de Métodos de Análise Microbiológica de Alimentos e água.** 6. ed. [s.l.: s.n.].

SILVA, T. T. S. *et al.* Evapotranspiration of banana using the SEBAL algorithm in an irrigated perimeter from the Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 25, n. 3, p. 149–155, mar. 2021b.

TRANG, N. T. D. *et al.* Kinetics of pollutant removal from domestic wastewater in a tropical horizontal subsurface flow constructed wetland system: Effects of hydraulic loading rate. **Ecological Engineering**, v. 36, n. 4, p. 527–535, abr. 2010.

TRINDADE, A. V. *et al.* **O cultivo da bananeira.** 1. ed. [s.l.] EMBRAPA, 2004.

VON SPERLING, M. **Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal.** London, UK: IWA Publishing, 2007. v. 1

VYMAZAL, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. **Science of The Total Environment**, v. 380, n. 1–3, p. 48–65, jul. 2007.

VYMAZAL, J. Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 724–751, dez. 2014.

WANG, Y. *et al.* The bioaerosols generated from the sludge treatment process: Bacterial and fungal variation characteristics, source tracking, and risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 903, p. 166193, dez. 2023.

WANG, Y. *et al.* Change characteristics, bacteria host, and spread risks of bioaerosol ARGs/MGEs from different stages in sewage and sludge treatment process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 469, p. 134011, maio 2024.

WERKNEH, A. A. Decentralized constructed wetlands for domestic wastewater treatment in developing countries: Field-scale case studies, overall performance and removal mechanisms. **Journal of Water Process Engineering**, v. 57, p. 104710, jan. 2024.

WU, H. *et al.* A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 594–601, jan. 2015a.

YAN, C.; GUI, Z.; WU, J. Quantitative microbial risk assessment of bioaerosols in a wastewater treatment plant by using two aeration modes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 7, p. 8140–8150, 13 fev. 2021.

ZENG, L. *et al.* Differences in bacterial N, P, and COD removal in pilot-scale constructed wetlands with varying flow types. **Bioresource Technology**, v. 318, p. 124061, dez. 2020.

ZHU, H. *et al.* Removal of nitrogen and COD in horizontal subsurface flow constructed wetlands under different influent C/N ratios. **Ecological Engineering**, v. 63, p. 58–63, fev. 2014.

Capítulo III

3. CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA: PRODUÇÃO OTIMIZADA E DESEMPENHO NA ADSORÇÃO DE FÓSFORO

1. INTRODUÇÃO

O descarte inadequado de águas residuárias tem gerado impactos negativos ao ambiente. Além disso, a ausência de gerenciamento de resíduos produzidos amplifica o prejuízo ambiental. A utilização de materiais renováveis como precursores tem sido uma abordagem cada vez mais adotada dentro do conceito de reaproveitamento de resíduos e minimização dos impactos ambientais. A adsorção é uma técnica amplamente empregada para a remoção de poluentes e tratamento de água. O uso de precursores renováveis, combinado com o tratamento térmico, resulta em um adsorvente altamente eficaz para o tratamento de efluentes (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; SOFFIAN *et al.*, 2022).

O carvão ativado consiste em um material poroso amplamente estudado, que apresenta área superficial desenvolvida, sendo aplicado em diversas atividades como em filtros de gases e catálise, além de ser empregado no tratamento de efluentes para remoção de contaminantes (MARGREITER *et al.*, 2024; PARASKEVA; KALDERIS; DIAMADOPOULOS, 2008).

A banana é a fruta mais produzida e consumida em nível mundial, e o seu pseudocaule se torna um resíduo gerado em quantidades expressivas, uma vez que corresponde a cerca de 60% da massa de toda a bananeira (CASTILLO; DE GUZMAN; ABERILLA, 2023). Muitos estudos têm verificado o potencial de utilização de sua fibra (MANJUSHA *et al.*, 2023; MENDES; NUNES, 2022; PATEL; PATEL, 2022; SRIVASTAVA *et al.*, 2021) ou o reaproveitamento como carvão ativado impregnado com reagentes químicos, tais como Fe_2O_4 (CHAKHTOUNA *et al.*, 2021), ZnCl_2 (GHANI *et al.*, 2017; TAER *et al.*, 2021) e H_3PO_4 (MISRAN *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2021).

A produção de carvão pode ser interessante do ponto de vista de desenvolvimento de um produto poroso. Entretanto, a pirólise da fonte biomássica não desenvolve um composto com elevada área superficial e desse modo são empregados ativantes químicos ou físicos para elevar esse parâmetro (TSARPALI; KUHN; PHILIPPIDIS, 2024).

O cloreto de zinco tem sido empregado como ativante químico na produção de carvão ativado, pois possibilita um maior desenvolvimento de área superficial (KUMAR; MOHAN

JENA, 2015), promove uma estrutura organizada e específica de poros, além de um elevado rendimento do produto (ANGIN, 2014). A concentração do cloreto de zinco em contato com a biomassa pode priorizar a formação de poros com tamanhos específicos. Em razões superiores a 2:1 (m/m) de ativante para biomassa precursora, por exemplo, a formação de mesoporos é favorecida (KHALILI *et al.*, 2000).

O método de superfície de resposta (MSR) consiste em uma ferramenta amplamente utilizada como uma alternativa aos planejamentos fatoriais completos e fracionários, e que dispõe de análises estatísticas que consideram os efeitos de variáveis independentes sobre uma ou mais respostas durante a produção de carvão ativado, o que otimiza tempo e diminui gastos com recursos (REIS *et al.*, 2016; TOVAR *et al.*, 2019). Até o momento, apenas um trabalho considerou a implementação de um MSR para produção de carvão ativado por meio do pseudocaulo da bananeira, avaliando-se como resposta a remoção de demanda química de oxigênio e de cor de lixiviado de aterro sanitário (GHANI *et al.*, 2017). Entretanto, a remoção de outros poluentes, tais como o fósforo por carvão obtido dessa biomassa, ainda não foi suficientemente documentada.

O fósforo é considerado um nutriente para os seres vivos, entretanto seu descarte em corpos hídricos promove o aumento do nível de trofia, por meio do crescimento de plantas. Esse crescimento excessivo provoca uma depleção dos níveis de oxigênio na água e gera um impacto ambiental negativo (ZOU *et al.*, 2024). A obtenção de fósforo pela natureza envolve fatores geopolíticos, tecnológicos, normas ambientais e geologia de reservas. Em 2022, O Brasil ocupou a sétima posição em relação à reserva mundial de fosfato e seguiu com a mesma posição na produção para o ano de 2023. O fósforo se trata de um elemento relevante que é aplicado em atividades importantes como produção de energia e síntese de DNA (WORLD POPULATION REVIEW, 2024).

Apesar de crucial para a economia, o fósforo possui uma extração considerada difícil, envolvendo técnicas complicadas e elevados investimentos de tecnologia e consumo de energia. Além de sua maior aplicação ser no uso como fertilizantes para a agricultura global, o fósforo é amplamente empregado para produção do ácido fosfórico na indústria química para produção de detergentes de limpeza (OLSEN, 2023).

Por um lado, há disposição do fósforo em corpos hídricos, contribuindo para elevação dos níveis de eutrofização e impacto ambiental negativo. Por outro, há uma dificuldade associada à extração de fósforo em todo o planeta, devido a diversos fatores. Desse modo,

capturar o nutriente e diminuir seus níveis em corpos hídricos pode ser uma maneira mais fácil de recuperação do composto e diminuição dos impactos. Assim, nesse trabalho buscou-se produzir o carvão ativado com cloreto de zinco que possuísse elevada área superficial, utilizando como fonte de biomassa renovável o pseudocaule da bananeira. Buscou-se delimitar um ponto ótimo por meio de um MSR com um delineamento composto central rotacional (DCCR), verificando o efeito da temperatura de pirólise (TP), do tempo de ativação (TA) e da razão de impregnante (RI) na área superficial (S_{BET}). Além disso, objetivou-se caracterizar o material quanto à sua morfologia, aspecto amorfo/cristalino (DRX), potencial zeta (ζ), ponto de carga zero (PCZ), análise imediata e condução de testes de adsorção em batelada com soluções de fósforo de concentrações conhecidas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos e análises foram realizados no Laboratório da Qualidade Ambiental (LQA) do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Análises complementares foram realizadas no Laboratório de Nanomateriais e Química Ambiental (LANAQUA), no Departamento de Química (DEQ) da UFV, Laboratório de Difractometria de Raio-X, no Departamento de Física (DPF) da UFV, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura no DPF, no Laboratório de Enzimologia e Bioquímica de Proteínas e Peptídeos no Instituto de Biotecnologia Aplicada à Agropecuária (BIOAGRO) da UFV e no Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM) da UFV.

2.1. Material

O pseudocaule da bananeira (*Musa* spp.) foi utilizado como material precursor para a produção do carvão ativado. A biomassa foi obtida da Área Experimental de Tratamento de Resíduos (AETR) do DEA, após a colheita dos frutos. Foram empregados reagentes de elevado grau analítico para todos os experimentos realizados.

2.2. Métodos

2.2.1. Pseudocaule da bananeira e carvão ativado

As etapas de preparação e ativação do precursor seguiram a metodologia adaptada de Ghani *et al.* (2017). Na Figura 2.1 apresenta-se um fluxo simplificado desde a obtenção e caracterização do pseudocaule da bananeira (PCB) até a produção do carvão ativado deste material.

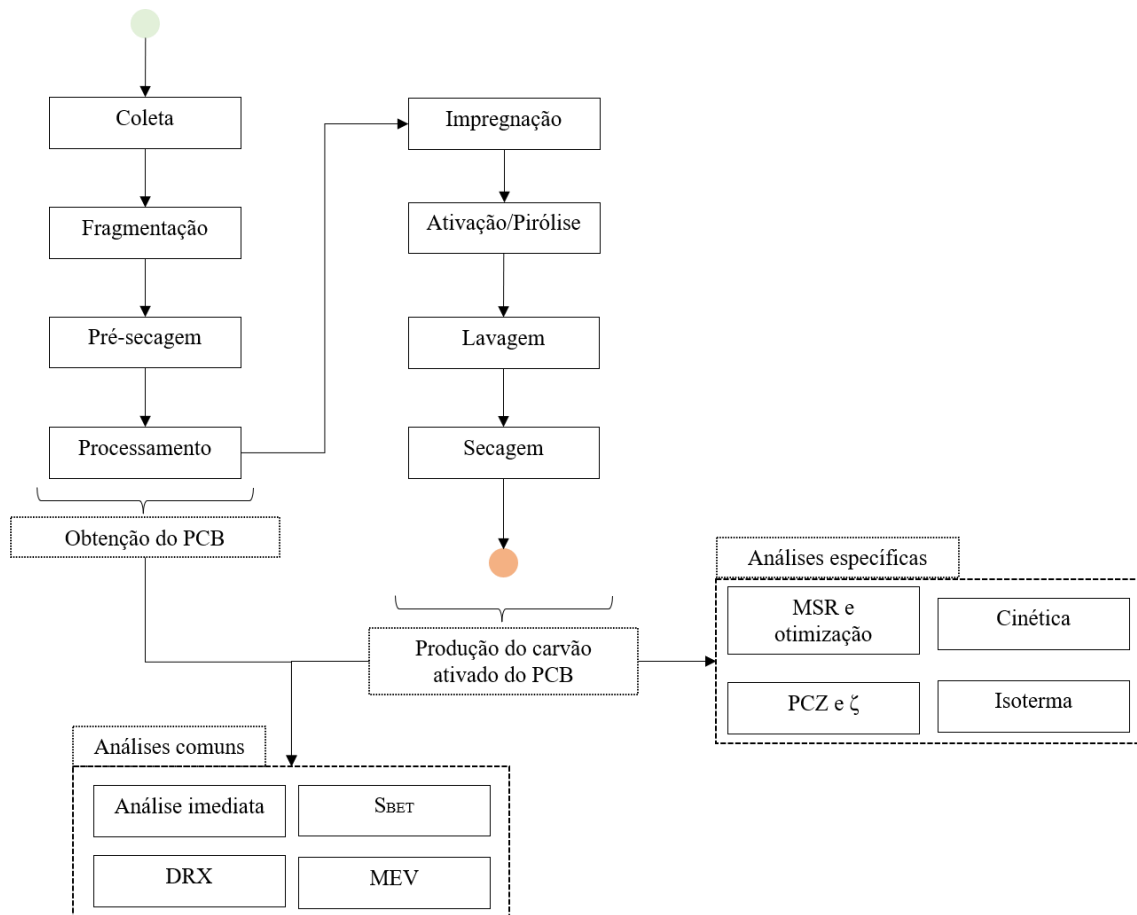


Figura 2.1: Esquema de fluxo desde a obtenção do PCB à produção do carvão ativado. Fonte: O Autor.

Previamente à produção de carvão ativado, o PCB foi **coletado** e **fragmentado** em pedaços com tamanhos de 3 ~ 5 cm com auxílio de um facão. Após isso, foi submetido à **pré-secagem** em estufa de circulação forçada de ar (Marconi, MA035), a uma temperatura de 65°C por 7 dias.

Com o objetivo de homogeneizar e distribuir uniformemente o tamanho do PCB para as etapas subsequentes, o material foi **processado** utilizando-se um processador compacto (Philco, PH900 Turbo). Posteriormente, o PCB foi peneirado, e o material passante à peneira de 35 *mesh* foi armazenado em recipiente hermeticamente fechado para análises e experimentos consequentes.

A produção do carvão ativado foi realizada iniciando-se com a **impregnação** do material, previamente à pirólise, com o objetivo de saturar o precursor com o ativante químico. 15 g da amostra de PCB seco receberam uma alíquota de 50 mL de uma solução de cloreto de zinco ($ZnCl_2$), com concentração delimitada de acordo com a razão de impregnação de ativante explicitada pela equação (2.1).

$$RI = \frac{m_{ZnCl_2}}{m_{PCB}} \quad (2.2)$$

Em que RI representa a razão de impregnação de ativante em relação ao PCB (g g^{-1}), m_{ZnCl_2} representa a massa seca de $ZnCl_2$ (g) e m_{PCB} a massa seca de PCB (g). Após a mistura entre PCB e ativante apresentar aspecto homogêneo, o material impregnado foi disposto a 80°C em estufa (Orion, 515) durante 24 h.

Após retirados da estufa, os recipientes foram armazenados em dessecadora até atingirem a temperatura ambiente. Em sequência, cada cadinho foi coberto com tampa. A etapa de **ativação/pirólise** foi conduzida em forno mufla (SP Labor, SP-1200) sob taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, com tempo de ativação e temperatura definidos de acordo com o tratamento delimitado em análise estatística.

Estabelecida a temperatura ambiente após a pirólise, o resíduo foi **lavado** com uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl durante 1 h e sucessivos enxágues com água deionizada a 80°C , até que o pH de líquido sobrenadante, medido com potenciômetro (Hach, HQ40d), atingisse valor próximo ao pH da água de entrada.

Por fim, carvão ativado foi **seco** por 48 h à temperatura de 65°C . Ao atingir a temperatura ambiente, o mesmo foi armazenado em recipiente hermeticamente fechado para análises subsequentes. Na Figura 2.2, se apresentam imagens que exemplificam o processo de produção do CAPCB.

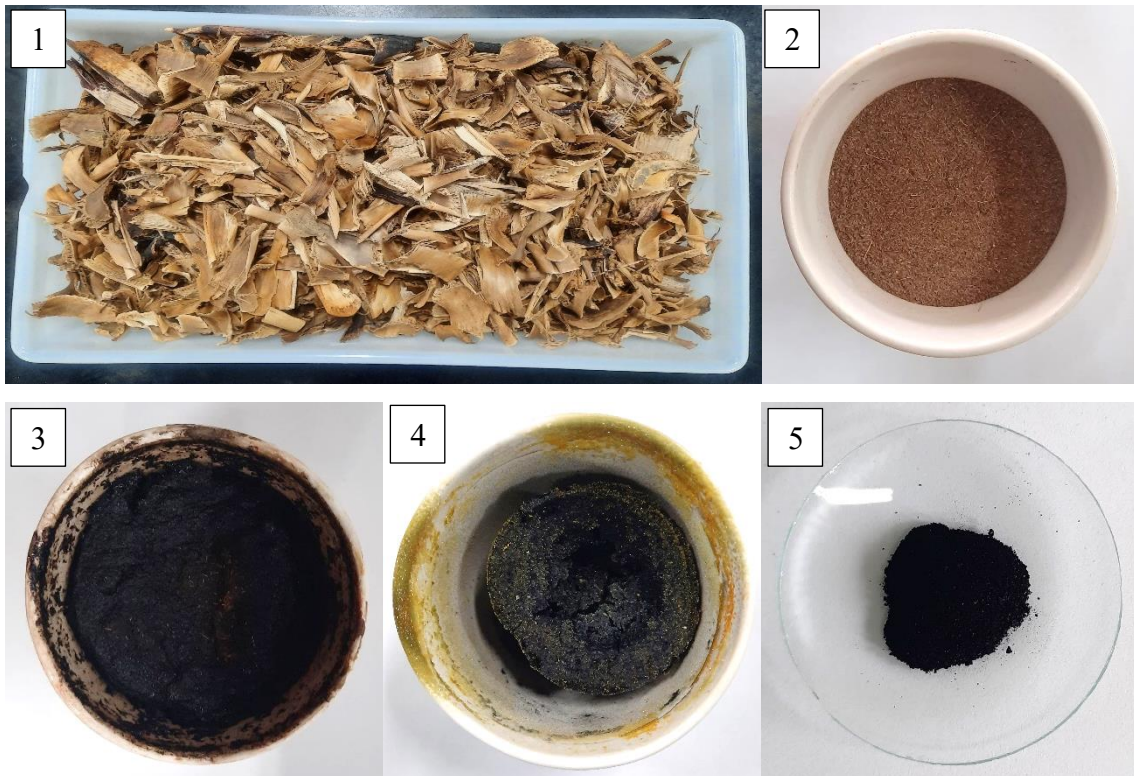


Figura 2.2: Processo de preparação do CAPCB. 1: PCB da bananeira fragmentado e seco. 2: PCB processado e classificado. 3: PCB impregnado e seco em estufa. 4: produto obtido (CAPCB) após a ativação/pirólise. 5: CAPCB limpo e seco. Fonte: O Autor.

2.2.2. Análise imediata

As propriedades do pseudocaule da bananeira e seu carvão ativado foram investigadas tomando-se como base a análise imediata, a qual fornece os valores percentuais em massa da umidade do material previamente seco, material volátil, cinzas e carbono fixo. Esses teores foram determinados seguindo-se a norma ASTM 1762 - 84 (ASTM, 2013), modificando-se o cadinho de platina por um de porcelana. O teor de carbono fixo foi determinado pela diferença percentual de biomassa anterior ao processo de decomposição térmica (100%) e teores de umidade, material volátil e cinza, como segue na equação (2.2):

$$CF = 100\% - U - MV - C \quad (3.2)$$

Em que CF representa o percentual de carbono fixo, U o percentual de umidade, MV o percentual de material volátil e C o percentual de cinzas. Todos estes teores foram determinados em base mássica (m/m).

2.2.3. Rendimento (η)

O rendimento de produto foi calculado com base nas massas de carvão ativado obtido ao fim do processo e PCB seco, explicitado pela equação (2.3).

$$\eta = \frac{m_{CAPCB}}{m_{PCB}} \times 100 \quad (2.3)$$

Em que η representa o rendimento de carvão ativado (%), m_{CAPCB} a massa seca de carvão ativado produzido do PCB (g) e m_{PCB} a massa seca de PCB (g).

2.2.4. Superfície Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET})

A área superficial do carvão ativado foi calculada seguindo-se o método de adsorção Brunauer-Emmett-Teller (BET). Primeiramente, o material seguiu a etapa de desgaseificação a 180 °C durante 3 h em um tubo de bulbo de base arredondada, a fim de remover a umidade e outros conteúdos voláteis aderidos ao composto após sua preparação. Em sequência, o bulbo com o material foi imerso em banho de nitrogênio líquido para adsorção e dessorção. A isoterma de adsorção, volume e tamanho médio de poros foram obtidas para o ponto ótimo delimitado no planejamento experimental.

2.2.5. Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX da amostra do carvão ativado foi realizada com um sistema de difração de raios-X, (Bruker, D8-Discover) usando Ni como fonte de raios-X e radiação Cu- $k\alpha$ filtrada ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), a um passo de 0,05° e uma varredura angular de 10° < 2 θ < 70°.

2.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de verificar o aspecto morfológico dos materiais foi realizada com um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM-6010LA), com resolução de 4 nm, feixe de elétrons a 20 kV em duas diferentes magnificações (400x e 15000x). A análise complementar de energia dispersiva de raios-X, utilizou-se um detector EDS, do tipo Silicon Drift acoplado ao microscópio eletrônico, com feixe de elétrons operado a uma voltagem de 15,00 kV e resolução de 133 eV.

2.2.7. Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi determinado utilizando método de AKKARI *et al.* (2023). Foram preparados 50 mL de solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ em recipientes, variando-se o pH em incrementos de duas unidades, na faixa de 2,0 a 12,0. Uma quantidade de 0,15 g do carvão ativado foi pesada e misturada com a solução salina com pH definido em erlenmeyers de 125 mL. A mistura foi agitada por 24 h sob regime de 120 rpm, e o valor final de pH foi medido. O ponto de carga zero foi obtido pelo ponto de interseção das curvas pH_{final} x $pH_{inicial}$ e bissetriz.

2.2.8. Potencial Zeta (ζ)

O potencial zeta (ζ) foi determinado para o ponto ótimo experimental do delineamento de produção do CAPCB, utilizando-se um analisador de partículas (Anton Paar, Litesizer 500), seguindo-se método adaptado de Licona-Aguilar *et al.* (2022). Anterior às medidas, uma solução mãe com o carvão ativado de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ foi preparada, misturando-se quantidade específica do CAPCB e solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Previamente à dispersão do sólido, o carvão foi classificado em peneira 270 mesh. Para garantir a dispersão completa dos particulados, a solução foi agitada com uma barra magnética durante um dia e depois submetida a um banho ultrassônico por mais 2 horas. Essa solução foi então diluída para uma concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e um volume de 25 mL foi selecionado para controle do pH em incrementos de duas unidades na faixa de 2,0 a 10,0, por meio da adição de solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Esse experimento foi realizado em duplicata. Realizado o ajuste do pH e verificada constância das medidas, uma alíquota próxima a 3 mL foi disposta em cubeta e lida no analisador de partículas.

2.2.9. Delineamento Experimental

O pseudocaule da bananeira foi submetido a 15 tratamentos para produção do carvão ativado. Foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com 3 fatores e 7 repetições autênticas no ponto central. Os fatores independentes foram a temperatura de pirólise (TP), a razão de impregnação de ZnCl_2 (RI) e o tempo de ativação (TA). O fator dependente foi a área superficial (S_{BET}).

A codificação de cada tratamento seguiu o padrão de sua respectiva temperatura de pirólise, seguido de sua respectiva razão de impregnação, seguido de seu respectivo tempo de ativação. Os valores de cada fator estão separados por uma barra “/”. Por exemplo: o tratamento “400/2/60” delimita o ensaio em que a temperatura de pirólise foi de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, sua razão de impregnação de 2 kg kg^{-1} e seu tempo de ativação de 60 min. Neste trabalho, o número de ensaios experimentais realizados para o DCCR pôde ser obtido pela equação (2.4).

$$N = 2^k + 2k + C_0 \quad (2.4)$$

Em que:

- N : número total de ensaios experimentais;
- k : número de fatores estudados como variáveis independentes;
- C_0 : número de repetições do ponto central.

Considerando k como 3 fatores, temperatura de pirólise (TP), tempo de ativação (TA) e razão de impregnação (RI), com C_0 igual a 7 repetições no ponto central, o valor de N é igual a 21 experimentos. Anteriormente à realização dos experimentos, os tratamentos foram aleatorizados, utilizando-se o programa computacional Design Expert 13.0. Na Tabela 2.1, seguem os dados de níveis codificados e decodificados para cada fator com seu respectivo tratamento.

Tabela 2.1: Ensaios para o DCCR 2³ utilizando-se 7 repetições no ponto central.

Pontos	Ensaio	Tratamento	Níveis codificados			Níveis decodificados		
			TP	RI	TA	TP (°C)	RI (kg ZnCl ₂ kg ⁻¹ PCB)	TA (min)
Fatoriais	1	400/2/60	-1	-1	-1	400	2,0	60
	2	400/4/60	-1	-1	1	400	4,0	60
	3	400/2/120	-1	1	-1	400	2,0	120
	4	400/4/120	-1	1	1	400	4,0	120
	5	800/2/60	1	-1	-1	800	2,0	60
	6	800/4/60	1	-1	1	800	4,0	60
	7	800/2/120	1	1	-1	800	2,0	120
	8	800/4/120	1	1	1	800	4,0	120
Axiais	9	264/3/90	-1,68	0	0	264	3,0	90
	10	936/3/90	1,68	0	0	936	3,0	90
	11	600/3/40	0	-1,68	0	600	3,0	40
	12	600/3/140	0	1,68	0	600	3,0	140
	13	600/1,3/90	0	0	-1,68	600	1,3	90
	14	600/4,7/90	0	0	1,68	600	4,7	90
Centrais	15	600/3/90	0	0	0	600	3,0	90
	16	600/3/90	0	0	0	600	3,0	90
	17	600/3/90	0	0	0	600	3,0	90
	18	600/3/90	0	0	0	600	3,0	90
	19	600/3/90	0	0	0	600	3,0	90
	20	600/3/90	0	0	0	600	3,0	90
	21	600/3/90	0	0	0	600	3,0	90

Fonte: O Autor.

Para a impregnação, foi preparada uma solução do ativante químico (ZnCl₂). Cada alíquota de ativante foi solubilizada em 50 mL de água destilada e aplicou-se esta solução numa amostra de 15 g de material precursor. Na Tabela 2.2, há as especificações de massas de ativante para a quantidade fixa de 15 g de material precursor, em seu respectivo tratamento.

Tabela 2.2: Especificações mássicas de $ZnCl_2$ para impregnação do precursor.

Ensaio	RI (kg $ZnCl_2$ kg^{-1} PCB)	Massa de $ZnCl_2$ (kg)
1,3,5,7	2,0	0,060
2,4,6,8	4,0	0,120
9,10,11,12, 15-21	3,0	0,180
13	1,3	0,039
14	4,7	0,141

Fonte: O Autor.

Em relação aos testes de cinética e isoterma, os ensaios foram realizados em duplicata para cada ponto de tempo e concentração, respectivamente.

2.2.10. Cinética de Adsorção

Os ensaios de cinética de adsorção foram conduzidos sob batelada experimental com solução padrão de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4). Não houve controle do pH desta solução. Os ensaios de cinética foram conduzidos em duplicata para cada componente durante o tempo necessário até que o equilíbrio fosse observado, com tempo mínimo de ensaios de 48 h. Foram coletadas alíquotas em intervalos de tempos de 5 min, 7 min, 15 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 37 h e 48 h. As amostras foram agitadas utilizando-se uma incubadora *shaker* refrigerada com controle de agitação (SP Labor, SP-223) a 120 rpm e 20 °C. Para a detecção de fósforo, foi utilizado o método do ácido ascórbico preconizado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2023). Este método apresenta um limiar mínimo de detecção de 0,01 mg L^{-1} . Posterior aos testes, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados aos resultados experimentais por meios das equações (2.5), (2.6) e (2.7), respectivamente.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.5)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.6)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (2.7)$$

Em que:

- q_t : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg g^{-1});
- q_e : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});
- k_1 : coeficiente de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (h^{-1});
- k_2 : coeficiente de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($g \text{ mg}^{-1} h^{-1}$);

- α : constante relacionada à taxa inicial da adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$);
- β : constante relacionada à energia de ativação e complexidade do processo de adsorção (g mg^{-1});
- t : tempo de adsorção (h).

2.2.11. Isoterma de Adsorção

Os ensaios de isoterma foram conduzidos sob experimento em batelada variando-se as concentrações do composto com maior quantidade adsorvida no equilíbrio, o qual foi encontrado nos ajustes de modelo de cinética selecionados. Os ensaios de isotermas foram realizados com 2 repetições utilizando-se uma incubadora *shaker* refrigerada com controle de agitação (SP Labor, SP-223) a 120 rpm e 20°C. A detecção de fósforo, assim como na cinética, também foi realizada pelo método do ácido ascórbico (APHA, 2023). Os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin foram ajustados aos dados experimentais, utilizando-se as equações (2.8), (2.9), (2.10) e (2.11) respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.8)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.9)$$

$$q_e = \frac{q_{max-s} K_S C_e^m}{1 + K_S C_e^m} \quad (2.10)$$

$$q_e = B \ln(A C_e) \quad (2.11)$$

Em que:

- q_e : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});
- q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});
- K_L : constante de interação adsorvato-adsorvente (L mg^{-1});
- C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});
- K_F : constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{(1/n)} \text{g}^{-1}$);
- n : parâmetro empírico de Freundlich (adimensional);
- q_{max-s} : capacidade máxima de adsorção para o modelo de Sips (mg g^{-1});
- K_S : constante de Sips, relacionada com a afinidade de adsorção ($\text{L}^m \text{mg}^{-m}$);
- m : parâmetro adimensional de Sips relacionado à heterogeneidade (adimensional);
- B : constante relacionada com a energia de adsorção (mg g^{-1});
- A : constante da isoterma de Temkin (L mg^{-1}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise imediata

A análise imediata do PCB apresentou umidade de 4,9%, 76,3% de material volátil, 4,0% de cinzas e 15,0% de carbono fixo. Todos esses percentuais são dados em base seca. Os valores encontram-se próximos às referências literárias que trataram diferentes abordagens do PCB como material precursor. Na Tabela 2.3, apresentam-se os percentuais da análise imediata de diferentes autores para uma mesma fonte de biomassa, o pseudocaule da bananeira.

Tabela 2.3: Análise imediata do PCB (% em base seca).

Referência	Umidade	Material volátil	Cinza	Carbono Fixo
Este estudo	4,9±0,1	76,3±2,3	4,0±0,2	15,0±1*
Abdullah <i>et al.</i> (2023)	10,2	80,6	12,5	6,9
Anaya <i>et al.</i> (2011)	5	75	10	10
Ghani <i>et al.</i> (2017)	-	73,4 ^a	2,1 ^a	24,5 ^a
Jiang <i>et al.</i> (2022)	5,17±0,03	-	4,92±0,04 ^a	95,08±0,32 ^{a,b}
Ogunleye <i>et al.</i> (2014)	14,45	70,53	6,45	8,57
Silva <i>et al.</i> (2021)	7,2	85,2	4,0	2,6

*: Determinado por diferença. ^a: dados compilados desconsiderando-se a umidade. ^b: percentual obtido considerando-se a soma dos percentuais de material volátil e carbono fixo. Fonte: O Autor.

Considerando-se os teores de umidade nos cálculos, os valores de referência variaram aproximadamente entre 5 e 10% para umidade, 73 e 81% para material volátil, 4e 12% para cinzas e 2 e 10% para carbono fixo.

De acordo com Abdullah *et al.* (2023), durante o estudo do biocarvão do PCB derivado pelos processos de pirólises lenta e rápida, o alto teor de material volátil indica uma sensibilidade desta biomassa à degradação térmica. Por outro lado, Anaya *et al.* (2012) destacaram, em seu estudo com diferentes rotas para ativação de precursores naturais, que o elevado teor de material volátil pode indicar um potencial de aplicação na produção de combustíveis gasosos, com estudos complementares sendo necessários para esta linha de investigação.

Apesar de relativamente próximas, as diferenças encontradas entre os valores do precursor deste trabalho e as referências podem ser explicadas devido a fatores de localização geográfica e condições de amostragem da fonte biomássica (ABDULLAH *et al.*, 2023). Diferentes estágios de desenvolvimento da planta podem alterar suas características físico-químicas, além da época do ano, e até a mesmo a técnica de coleta e de processamento que

podem gerar uma amostra inconsistente ou não representativa. Bananeiras sob condições de temperaturas elevadas, por exemplo, podem se diferenciar com relação ao teor de água e açúcares. Além disso, a disponibilidade de nutrientes do solo também afetar a absorção destes pela planta, uma vez que a bananeira é uma planta que reage de maneira significativa ao ambiente em que está inserida (TURNER *et al.* 2008).

3.2. Superfície de resposta e ponto ótimo

Anterior à regressão do modelo aos dados experimentais, foi realizado o teste de *outliers* com as repetições do ponto central do delineamento pelo método de Grubbs a um nível de 95% de confiança ($\alpha=0,05$). Desse modo foi retirado do delineamento o ponto central cuja área superficial foi de 1222,702 m² g⁻¹. As outras 6 repetições apresentaram um valor médio de resposta de 1023,024±28,177 m² g⁻¹. Os ajustes do modelo de superfície de resposta aos resultados necessitaram de uma transformação potencial da variável dependente como $y = y^\lambda$, com valor de $\lambda=3$ sendo o mais apropriado para que a falta de ajuste do modelo fosse não-significativa. Assim, a resposta de área superficial, na verdade, foi de uma função de raiz cúbica das variáveis independentes, ou seja, a variável resposta (y) é uma potência cúbica da área superficial (S_{BET}^3). Como opção ao melhor ajuste, a ordem do processo foi modificada, considerando-se o efeito do intercepto do modelo, os efeitos lineares de TP, TA, RI, o efeito de interação entre TA e RI e o efeito quadrático de RI. Dessa forma, na Tabela 2.4 visualizam-se os parâmetros estatísticos.

Tabela 2.4: Parâmetros estatísticos do modelo de superfície de respostas ajustados aos resultados experimentais.

Fonte	SQ	GL	MQ	F	p
Modelo	8,979E+18	5	1,796E+18	80,92	< 0,0001
A-Temperatura de pirólise	1,560E+18	1	1,560E+18	70,28	< 0,0001
B-Tempo de ativação	6,844E+17	1	6,844E+17	30,84	< 0,0001
C-Razão de impregnação	5,448E+18	1	5,448E+18	245,50	< 0,0001
BC	3,811E+17	1	3,811E+17	17,17	0,0010
C ²	9,056E+17	1	9,056E+17	40,80	< 0,0001
Resíduo	3,107E+17	14	2,219E+16		
Falta de ajuste	2,719E+17	9	3,021E+16	3,89	0,0743
Erro puro	3,879E+16	5	7,759E+15		
Total	9,290E+18	19			
R ²	0,9666				
R ² _{ajustado}	0,9546				
R ² _{predito}	0,9265				

Fonte: O Autor.

O modelo de regressão, excluindo-se os termos não-significativos, é apresentado pela equação (2.12) em sua forma decodificada.

$$S_{BET} = \sqrt[3]{1,50344 \cdot 10^9 + 1,68980 \cdot 10^6 TP + 2,92891 \cdot 10^7 TA - 1,46734 \cdot 10^9 RI - 7,27576 \cdot 10^6 TA \cdot RI + 2,48422 \cdot 10^8 RI^2} \quad (2.12)$$

Na Tabela 2.5 são apresentados os resultados da reposta em sua matriz observada ($S_{BET-obs}$) e predita ($S_{BET-pred}$), bem como a ordem real da execução dos experimentos por meio da coluna de corrida.

Tabela 2.5: Ordem de execução de produção do CAPCB e disposição dos valores observados e preditos pela superfície de resposta.

Ensaio	TP (°C)	RI (kg kg ⁻¹)	TA (min)	S _{BET-obs} (m ² g ⁻¹)	S _{BET-pred} (m ² g ⁻¹)
1	600	3	90	1027,862	1005,12
2	800	2	120	1370,556	1389,04
3	600	3	90	999,836	1005,12
4	600	3	40	877,283	860,988
5	800	2	60	1210,48	1215,19
6	800	4	60	941,043	987,937
7	264	3	90	577,028	759,911
8	400	2	120	1315,966	1260,59
9	600	3	90	1058,306	1005,12
10	600	1,3	90	1400,942	1411,43
11	600	3	90	1022,763	1005,12
12	400	4	120	706,867	657,016
13	600	3	90	982,871	1005,12
14	600	4,7	90	858,201	868,81
15	936	3	90	1178,121	1166,13
16	400	2	60	1028,287	1037,28
17	600	3	90	1046,508	1005,12
18	800	4	120	1030,619	991,764
19	400	4	60	716,758	647,616
20	600	3	140	1051,254	1116,14

Fonte: O Autor.

De acordo com a Tabela 2.4 da ANOVA, os termos significantes para a área superficial do CAPCB são TP, TA, RI, TPxRI, RI². O termo linear da razão de impregnação apresenta o maior módulo do efeito cujo valor F é de 245,50, seguido pelo termo linear da temperatura de pirólise (F=70,28), pelo termo quadrático da RI (F=40,80), pelo termo linear do TA (F=30,84), e por fim o termo de interação da TA e RI (F=17,17). Esses resultados indicam que os coeficientes influenciam de forma significativa na área superficial do carvão ativado na seguinte ordem: RI>TP>RI²>TA>TAxRI. Na Figura 2.3 são demonstradas imagens gráficas da superfície de resposta, gráfico de resíduos de cada variável independente e gráfico de contorno com os eixos das variáveis independentes sendo TA e RI.

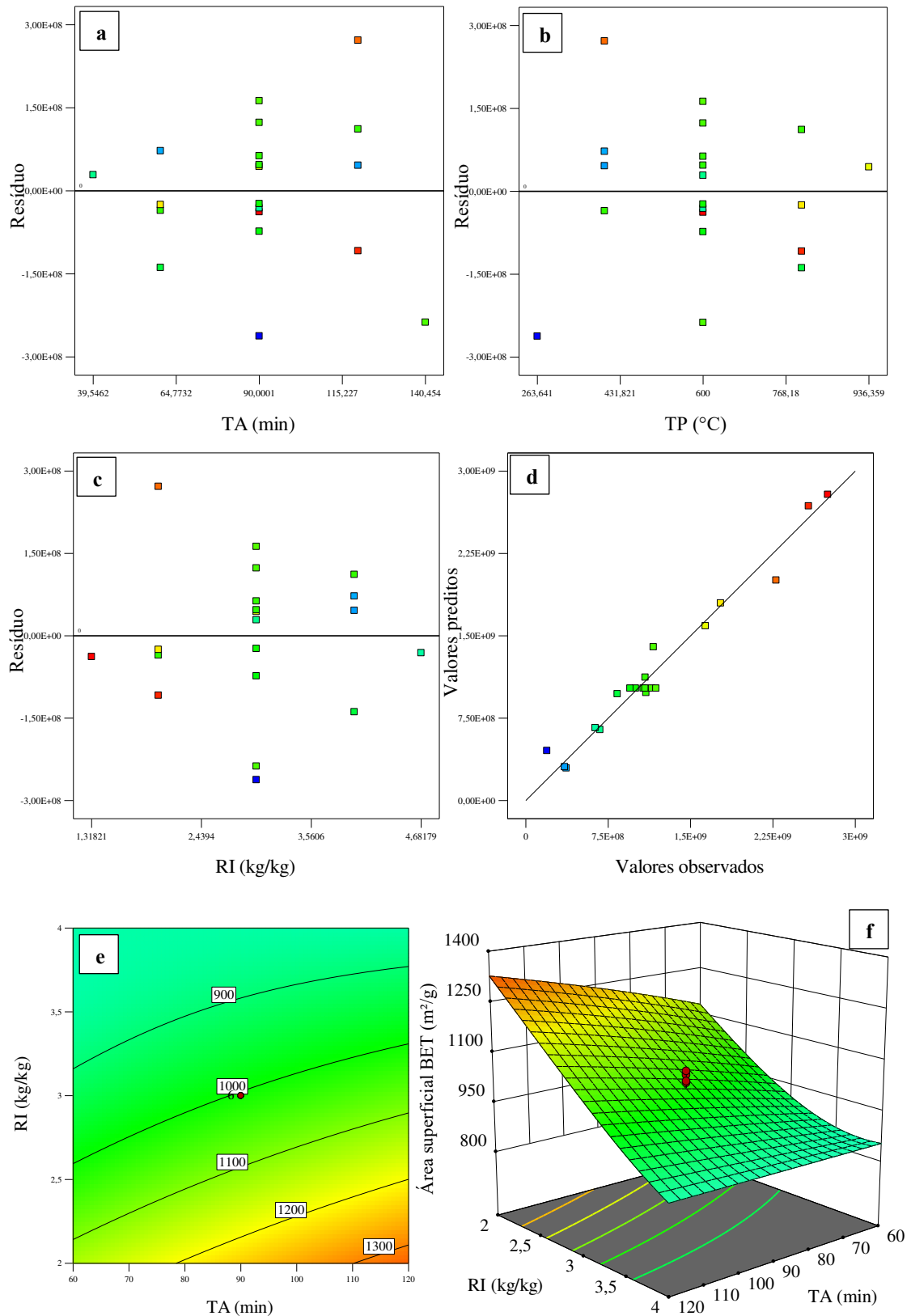


Figura 2.3: (a), (b) e (c) representam a distribuição dos resíduos para cada TA, TP e RI, respectivamente. Em (d) representa-se a relação de valores preditos por valores observados. Em (e) e (f) são apresentados a curva de nível e superfície de resposta para a temperatura de pirólise de 400°C, respectivamente. Fonte: O Autor.

As sessões (a), (b) e (c) da Figura 2.3 apresentam a distribuição dos resíduos de cada uma das variáveis independentes, com aspecto aleatório para todos os casos. A seleção de 400°C como temperatura para obtenção da superfície em (f) baseou-se no ponto ótimo selecionado (discussão ao longo desse tópico). É possível perceber pela curva de contorno, superfície de resposta que o aumento simultâneo do tempo de ativação e razão de impregnação promove uma diminuição na área superficial. Este fato também pode ser verificado pelo sinal negativo no coeficiente do termo de interação dessas duas variáveis. A RI também apresenta um efeito antagônico à resposta. Uma das possíveis justificativas para a diminuição da área superficial com o aumento de RI é que o efeito de desidratação ocasionado pelo $ZnCl_2$ favorece a liberação de voláteis, entretanto valores elevados desta concentração de ativante podem ocasionar a contração da estrutura carbonácea desenvolvida, o que por consequência diminui o valor da resposta (YANG & QIU; 2011). Desse modo, a elevação simultânea de TA e RI pode promover a destruição dos poros desenvolvidos, tanto pelo processo de desidratação do ativante quanto pelo maior tempo de reação, ampliando os microporos e reduzindo a S_{BET} (DEMIRAL *et al.*, 2011).

Todos os outros termos encontrado para a superfície de resposta apresentam valores positivos, o que indica sinergia entre variável e resposta, ou seja, a mudança dos níveis de -1 para +1 ocasiona um aumento na área superficial.

O aumento da temperatura e tempo de pirólise pode facilitar ainda mais a saída de conteúdos voláteis da biomassa, delimitando-se uma estrutura porosa e área desenvolvida. Para a razão de impregnação de $ZnCl_2$, o efeito quadrático positivo indica a existência de um valor mínimo de área superficial, e à medida em que RI é variante para valores superiores ou inferiores, o valor de S_{BET} é elevado. Um exemplo desse efeito pode ser observado fixando-se TP em 400°C e TA em 60 min. A variação de RI em 2, 3 e 4,7, por exemplo ocasiona uma mudança na área superficial de 1037,28 $m^2 g^{-1}$, 763,451 $m^2 g^{-1}$ e 772,344 $m^2 g^{-1}$, respectivamente. Entretanto, é importante considerar que essa verificação ocorreu com a inclusão de um nível da região axial de RI, o que pode não ser a melhor seleção muitas vezes, dadas as atribuições de curvatura da superfície a esses pontos. Desse modo, é interessante que a seleção do ponto ótimo seja trabalhada com pontos dentro da região fatorial, sendo necessárias validações nas regiões axiais.

O número de iodo (NI) pode ser considerado como uma medição indireta dos microporos de um composto poroso, e quanto maior for seu valor, maiores serão a microporosidade de um dado material e sua área superficial (ENNACIRI; 2014). De acordo

com o trabalho desenvolvido por Ghani *et al.* (2017), o número de iodo obteve um comportamento contrário a este trabalho, para a mesma faixa de concentração de ativante. Com o aumento da concentração de ZnCl_2 foi observado uma elevação da resposta, entretanto a partir da temperatura próxima a 640°C o efeito excessivo da reação de ativação rompeu as paredes dos poros e por consequência também colapsou sua estrutura, resultando em um menor valor de NI. O efeito da concentração de ativantes pode ser explicado primeiramente pelo desenvolvimento de microporos e posterior alargamento dos mesmos devido ao excesso de ZnCl_2 que provou o colapso das paredes dos poros (ANGIN, 2014).

O ponto ótimo empregado para os ensaios de adsorção foi selecionado como aquele que gerasse o maior valor de área superficial e que ao mesmo tempo considerasse o menor gasto de energia (menores temperatura de pirólise e tempo de ativação) e menor gasto de reagente (menor razão de impregnação), pois ainda que a área superficial aumente com o aumento de TP e TA, é benéfico que se trabalhe com os menores níveis possíveis dessas variáveis, devido à aplicação, reprodução e viabilidade do carvão (KACAN, 2016). O programa computacional Design Expert 13.0 foi utilizado para a obtenção do ponto ótimo delimitando-se a região fatorial do delineamento experimental como região de trabalho. Desse modo, foram delimitados os níveis 400/2/60 como os do ponto ótimo, com área média predita de $1037,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

A validação do modelo foi realizada produzindo-se novos biocarvões em diferentes temperaturas, com diferentes tempos de ativação e razões de impregnação, incluindo-se um tratamento fora da região fatorial. Na Tabela 2.6, apresentam-se as respostas preditas ($S_{\text{BET (pred)}}$) para cada ponto selecionado para validação, a resposta observada ($S_{\text{BET (obs)}}$) e o intervalo de área superficial aceitável para o modelo a um nível de 5% de significância.

Tabela 2.6: Resultados experimentais e previsões dos pontos de validação do modelo. O índice (1) corresponde ao ponto ótimo desenvolvido em maior escala. O índice (2) corresponde ao ponto ótimo para validação seguindo-se metodologia idêntica à do delineamento experimental.

Tratamento	$S_{\text{BET (pred)}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$S_{\text{BET (obs)}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	Faixa $S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	Relação $S_{\text{BET(pred)}}/S_{\text{BET(obs)}}$
400/2/60 (1)	1037,28	2414,667	969,81 – 1096,83	0,43
400/2/60 (2)	1037,28	1240,494	969,81 – 1096,83	0,84
936/2/120	1427,69	1417,855	1388,37 – 1464,96	1,00
500/3,5/80	818,66	925,328	760,15 – 869,41	0,88

Fonte: O Autor.

De acordo com a Tabela 2.6, o único tratamento que obteve relação de área superficial predita pela observada igual a 1,00 foi 936/2/120. O valor encontrado se encontra dentro da faixa disposta pelo modelo do MSR. Os tratamentos 400/2/60 (2) e 500/3,5/80, apesar de fora

da faixa, obtiveram valores relativos próximos à unidade. Entretanto, pode-se concluir, que o modelo é passivo de melhorias, pois outras variáveis não controladas (arrefecimento da mufla, isolamento do cadinho, distribuição de temperatura no interior da mufla, concentração de oxigênio) podem ter interferido no processo de produção do carvão. Os pontos selecionados para validação, exceto 400/2/60 (1) foram submetidos a condições idênticas do método empregado durante produção dos carvões do delineamento.

A área superficial do carvão produzido sob condições ótimas - 400/2/60 (1) - em maior escala foi de $2414,667 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor quase 2,3 vezes do que o predito e observado no delineamento. Esse fato pode estar atrelado ao processo de produção de carvão, para o qual foram realizadas 5 bateladas com 3 cadinhos por batelada. Todo o procedimento foi idêntico ao delimitado pelo método do delineamento, entretanto a etapa de lavagem foi modificada. A produção do ponto ótimo foi realizada em várias bateladas para sequência dos testes de caracterização, cinética e isoterma de adsorção.

Como o volume produzido era maior, a intenção foi de realizar a lavagem em conjunto, com os materiais de todas as bateladas juntos, e à medida em que um carvão foi produzido, o mesmo era moído e colocado em um molho da solução inicial de lavagem de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Todos os carvões foram unidos em um mesmo recipiente e, portanto, houve um maior tempo de contato com a solução de HCl com as primeiras bateladas, em torno de 5 dias. Apesar do sistema carvão-solução HCl estar em repouso, a solução de HCl, mesmo em baixa concentração pode ter desenvolvido ainda mais a área superficial, devido ao maior tempo de contato. Em relação ao rendimento, para o ponto ótimo foi encontrado um valor médio de $36 \pm 2\%$.

Tsai *et al* (2023) verificaram o efeito da solução de lavagem no desenvolvimento da área superficial do carvão produzido pela casca de abacaxi, em que foi observado um aumento na área superficial quando empregada uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl, mesma concentração utilizada neste estudo para lavagem primária. Li *et al.* (2013) encontraram diferenças significativas na elevação do valor de área superficial do carvão ativado produzido pelo lodo da produção fabril de papéis. Foi observado um aumento de aproximadamente 4 vezes utilizando-se solução de HCl 3 mol L^{-1} , em relação à utilização de água deionizada, atribuindo-se o efeito da remoção de conteúdos inorgânicos do carvão pelo ácido, elevando a área do material.

Durante a pirólise de alguns carvões, foi possível verificar a formação de cristais rígidos de cor amarelada nas paredes dos cadinhos, na região do orifício de saída dos voláteis. Quanto mais alta era a temperatura de pirólise, maior era a quantidade de cristais e mais rígidos os

mesmos eram. Na Figura 2.4, apresenta-se o aspecto do conteúdo gerado para o carvão produzido nas condições de 936/2/120.



Figura 2.4: Formação de cristais nos orifícios de saída do cadinho. Fonte: O Autor.

Este resultado pode estar associado ao ponto de fusão do cloreto de zinco ser relativamente baixo (732°C) e à medida que voláteis da biomassa impregnada eram liberados, este conteúdo estaria sendo misturado com o ativante em sua forma gasosa e sua condensação ocorria nos orifícios de saída do cadinho.

3.3. Análise imediata – ponto ótimo

A análise imediata do CAPCB produzido em condições ótimas demonstrou um conteúdo de $28,3 \pm 1,5\%$ de materiais voláteis $63,5 \pm 0,3\%$ de carbono fixo e $8,2 \pm 1,3\%$ de cinzas, baseando-se em massa previamente seca do material. O teor de conteúdo volátil revela que a carbonização do material não foi completa preservando parte da matéria facilmente degradável, o que pode preservar seus grupos funcionais devido ao efeito expressivo que temperaturas mais altas tem na decomposição térmica de fontes carbonáceas (GHANI *et al.*, 2013). Foi verificado um aumento do conteúdo de carbono fixo do material em relação ao material precursor, o que pode contribuir para um desenvolvimento da porosidade e área superficial. É esperado que o teor de cinzas do carvão produzido também aumente, visto que se trata de uma parcela não volátil de materiais biomássicos.

3.4. Isoterma de adsorção de N_2 e distribuição de volume de poros

A isoterma de adsorção de N_2 a 77 K resultou em uma curva de adsorção-dessorção com histerese associada em pressão relativa próxima a 0,4. O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) apresentou uma isoterma do tipo IV (a), de acordo com a norma técnica da IUPAC

(IUPAC 2015), o que representa um adsorvente mesoporoso, com área superficial de $2414,667 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e poros com tamanho médio de $3,45476 \text{ nm}$ e volume de poro de $1,65038 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Na Figura 2.5 são apresentados a isoterma pelo método BET e distribuição de tamanho de poros pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para o CAPCB_{ótimo}.

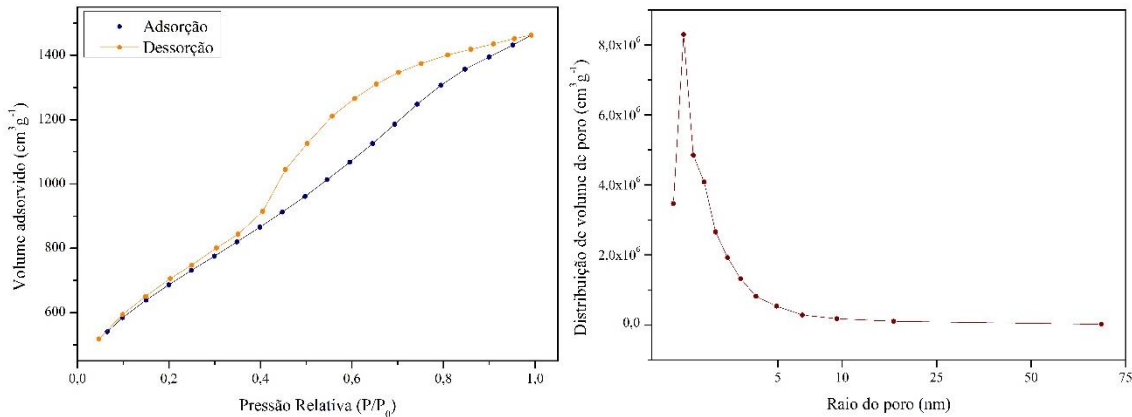


Figura 2.5: (a) Isotherma de adsorção de N_2 a 77K e (b) distribuição de tamanho de poro. Fonte: O Autor.

A curva de dessorção apresentou um platô de deslocamento entre as pressões relativas de 0,4 e 1, figurando o efeito de histerese, o qual ocorre quando o poro excede a largura crítica, cujo valor depende do sistema de adsorção e temperatura. De acordo com a classificação de poros, o valor médio de tamanho de poro encontrado para o ponto ótimo também enquadra esse material como um composto mesoporoso, uma vez que está entre 2 nm e 50 nm.

É possível observar que o gráfico de distribuição de poros dispõe de uma faixa em torno da média, o que pode indicar um composto com tamanhos mais uniformemente distribuídos. Além da temperatura de pirólise e tempo de ativação, o cloreto de zinco e seus complexos hidratados possuem tamanhos pequenos e isso pode justificar o fato de a distribuição de poros estar concentrada numa faixa de valores mais baixos (HANAFI *et al.*, 2022).

3.5. Difração de Raios-X (DRX)

Os ensaios de difração de raios-x foram conduzidos para verificar o aspecto amorfo ou cristalino dos materiais analisados. Na Figura 2.6, se encontram as imagens de difratometria da biomassa e CAPCB_{ótimo}. Apesar do ponto ótimo ter apresentado picos acentuados, a varredura dos ângulos também demonstrou picos largos distribuídos entre vales espaçados, o que confere um aspecto predominantemente amorfo ao CAPCB_{ótimo}. Adsorventes bem definidos possuem picos mais largos, e a existência de picos bem definidos pode indicar a formação de planos mais alinhados, por meio de uma estrutura cristalina (KUMAR; MOHAN JENA, 2015).

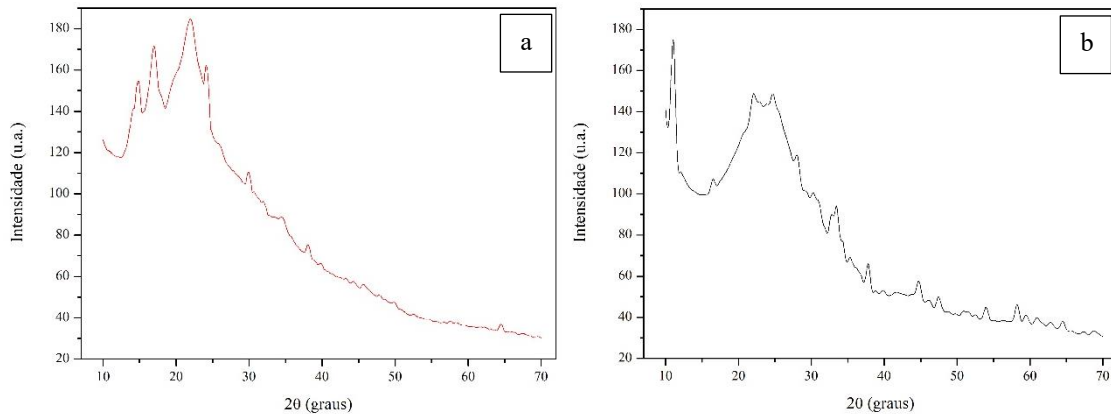


Figura 2.6: Difratoimetria de raios-X do (a) pseudocaule da bananeira em pó e (b) CAPCB produzido sob condições ótimas. Fonte: O Autor.

Picos na biomassa ligno-celulósica em $2\theta=14^\circ$, $2\theta=17^\circ$ e $2\theta=22^\circ$ são característicos da estrutura cristalina da celulose I, nos planos -110, 110 e 200 respectivamente (KUMAR; MOHAN JENA, 2015). Além disso, o vale amorfo entre 17° e 22° em $2\theta=18,5^\circ$ também é característico do biopolímero (FARADILLA *et al.*, 2017).

Apesar de picos bem definidos para o biocarvão produzido, é importante destacar que nenhum deles corresponde aos planos cristalinos delimitados pelos ângulos do óxido de zinco (2θ nos valores de 39° , $46,3^\circ$, $49,7^\circ$, $56,9^\circ$, $70,5^\circ$ e $76,8^\circ$), indicando que a limpeza foi eficiente e removeu os resquícios de ativante (ARETI *et al.*, 2024). Inclusive, durante a primeira lavagem de todos os carvões impregnados com $ZnCl_2$, foi observado um sedimentado esbranquiçado referente ao ativante. Entretanto, os picos observados no ponto ótimo podem exprimir cristais diferentes do óxido de zinco, não removidos de forma efetiva durante a lavagem. Durante a lavagem, apesar do pH do sobrenadante ter sido muito próximo ao da água de lavagem, é possível que tenha havido uma contaminação por impurezas do processo de raspagem dos cadinhos e vidro.

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens geradas pela microscopia eletrônica de varredura demonstraram diferenças na morfologia das superfícies tanto entre o ponto ótimo e a biomassa precursora, quanto entre o ponto ótimo e o biocarvão produzidos nas mesmas condições, exceto pela adição de ativante neste último. Na Figura 2.7 são exemplificadas algumas imagens de MEV da biomassa precursora nas sessões “a”, “d” e dos biocarvões no tratamento 400/2/60 (ponto ótimo), nas seções “c”, “f”, e tratamento 400/0/60 (sem adição de ativante), nas seções “b”, “e”. É possível verificar uma diferença notável entre a morfologias das superfícies antes e após a pirólise e bem como o efeito do ativante sob as mesmas condições de pirólise.

Os grânulos delimitados na seção “a” possuem um maior tamanho quando comparados aos biocarvões em “b” e “c”, sob a mesma magnificação. É possível, no entanto, verificar que o carvão em “c” parece apresentar grânulos mais bem definidos na faixa central quanto à sua forma, podendo ser justificado por uma cristalinidade demonstrada pelas imagens de difração de raios-X, com os picos característicos. Quando as imagens dos três materiais foram ampliadas (seção d-f) foi possível verificar uma morfologia mais característica de cada material, sendo a biomassa em “d” com uma superfície mais plana e lisa quando comparada a “e”, a qual apesar de apresentar as rugosidades mais desenvolvidas que o precursor, ainda possui um aspecto menos rugoso que “f”.

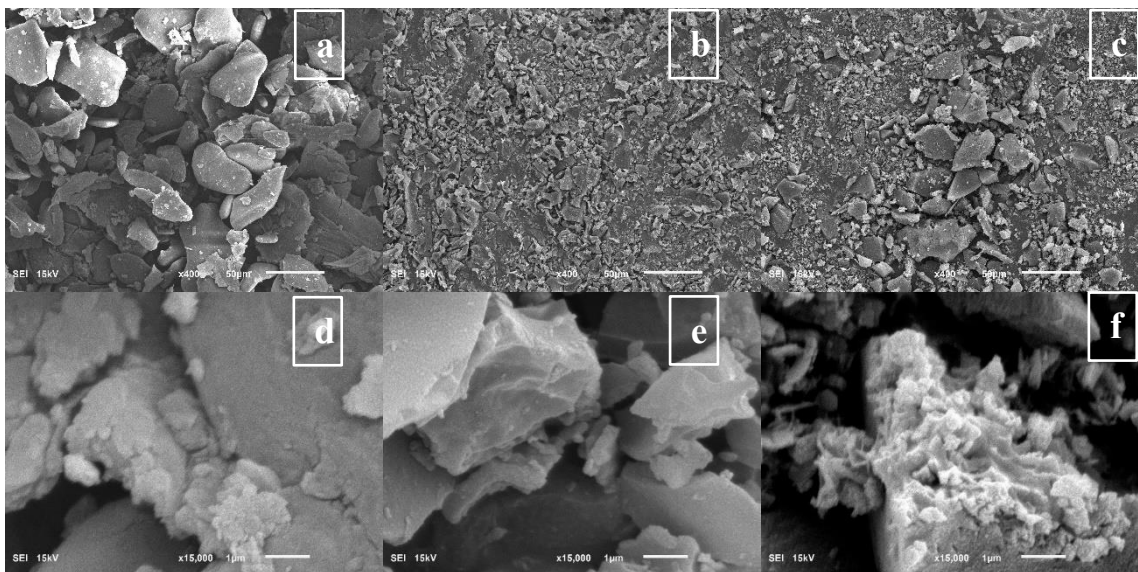


Figura 2.7: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em magnificações de 400x (a-c) e 15000x (d-f). As colunas “a,d”, “b,e” e “c,f” representam o material precursor, biocarvão sintetizado às condições de 400°C durante 60 min, sem adição de impregnante e biocarvão sintetizado a 400°C, 60min e RI 2 kg kg⁻¹, respectivamente. Fonte: O Autor.

É possível associar uma rugosidade mais desenvolvida pela adição de ZnCl₂, com valores de S_{BET} para os materiais obtidos de 0,904 m² g⁻¹ (biomassa), 88,058 m² g⁻¹ (400/0/60) e 2414,667 m² g⁻¹ (400/2/60). Lua & Yang (2005) obtiveram um efeito semelhante da impregnação de ZnCl₂ na casca de pistache, em que com o aumento da razão de impregnação de ativante, foi observado um aumento, quase linear, na área superficial do carvão gerado. Este efeito foi observado em taxas de impregnação próximas e menores que 2, similar à proporção desse estudo, e pode estar associado ao papel desidratante do ZnCl₂, o qual suprime a formação do alcatrão e outros líquidos, o que promove a liberação dos voláteis sem obstrução dos poros. Ozdemir *et al.* (2014) também observaram a mesma tendência utilizando-se ZnCl₂ na produção do biocarvão produzido a partir do pedúnculo da uva. Foi associado um papel desobstrutor do ativante químico, o qual evita o acúmulo do alcatrão na superfície do carbono e promove outras

decomposições, o que desenvolve a área superficial do material quando se utiliza materiais ligno-celulósicos como precursores.

Como medida complementar, foi realizada análise *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS), com o objetivo de verificar a composição elementar dos materiais analisados. Na Figura 2.8, representam-se os espectros obtidos por difratometria EDS.

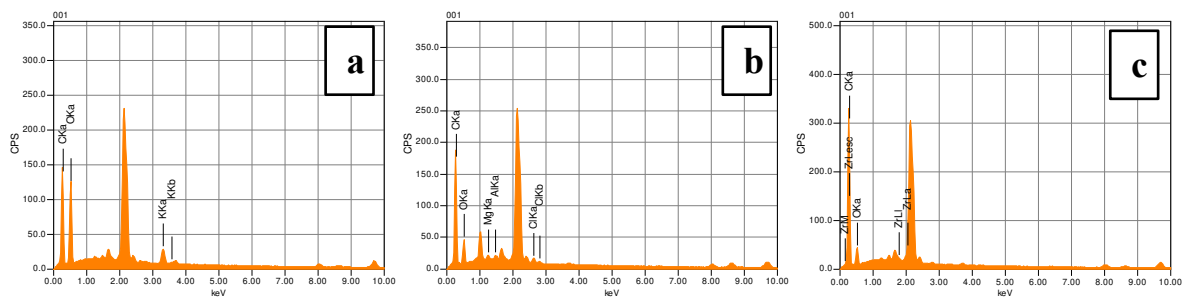


Figura 2.8: Espectro EDS para (a) biomassa, (b) biocarvão nas condições 400/0/60, (c) CAPCB_{ótimo}.

Para ambos os carvões, a composição majoritária demonstrou uma superfície rica em oxigênio e carbono, com percentuais de oxigênio de 24,23%, 21,63% e carbono e 71,61%, 78,37% para o ponto ótimo (c) e biocarvão não ativado (b), respectivamente. Para a biomassa (a), os níveis de carbono e oxigênio estiveram bem próximos (44,60% - C e 49,18% - O), porém com a inclusão do pico característico do potássio, com um percentual próximo a 6,22%. Destaca-se ainda, que o percentual faltante para a análise EDS dos carvões não foi aqui delimitado, devido à incerteza dos picos gerados, com baixa magnitude, que podem ter se confundido com ruídos de leitura. Nas três amostras foram obtidos um pico característico em 2,00 keV, com magnitudes próximas (225 – 300 CPS). Isso pode estar associado ao carbono proveniente da fita de carbono que serve como fixador das amostras ao *strub*.

O espectro EDS do ponto ótimo (c) recebeu a inclusão do elemento zircônio (Zr) como uma medida de mensurar seu teor no material, por possíveis contaminações ao longo do processo de síntese, utilizando-se cadinho de porcelana, recipiente que pode ter em sua composição óxido de zircônio. De qualquer forma, não foi detectado a concentração desse elemento, o que sugere que os picos descritos na análise de DRX para o ponto ótimo podem ser referentes a outros materiais contaminantes que não foram detectados por essa técnica. Torna-se importante destacar que a difratometria EDS é sensível a baixas concentrações, e os possíveis contaminantes podem ainda assim ser detectados

Essencialmente, é possível perceber que a biomassa e os biocarvões sintetizados possuem elevados teores de carbono e oxigênio, sendo a forma pirolisada do precursor com

menores teores de C, devido à volatilização de compostos orgânicos, devido à degradação térmica dos mesmos. O zinco, componente que poderia estar presente na estrutura do ponto ótimo, foi excluído da seleção de elementos que foram analisados pela técnica EDS por estar presente na composição do *strub* e, portanto, poderia interferir caso não fosse retirado da detecção.

3.7. Ponto de carga-zero (pH_{pcz}) e potencial zeta (ζ)

O ponto de carga zero é definido como o valor de pH em que a carga líquida na superfície do material é nula (NASCIMENTO *et al.*, 2014) e trata-se de uma importante propriedade do material (AKKARI *et al.*, 2023). Nos experimentos conduzidos para o ponto ótimo do delineamento experimental, foi obtido um valor de pH_{pcz} aproximadamente igual a 7,30. Isso significa que para valores de pH menores que 7,30, o biocarvão produzido adsorve preferencialmente ânions, enquanto que para valores maiores a adsorção de cátions é favorecida. De acordo com Akkari *et al.* (2023), em valores menores que o pH_{pcz} há um efeito de protonação dos grupos funcionais na superfície do material, devido ao excesso dos íons H^+ . Por outro lado, para valores superiores, o efeito contrário é observado, devido às reações do excesso de íons OH^- com H^+ dos grupos funcionais. Neste estudo, portanto, a adsorção de fósforo é favorecida em valores de pH menores que 7,30, uma vez que o íon fosfato apresenta carga negativa.

Em relação ao potencial zeta, o ponto isoelétrico, ou valor de pH em que o ζ é igual a zero (ζ_0) foi de 2,36, diferentemente do obtido no pH_{pcz} . O perfil de variação do potencial zeta em função do pH esteve entre +3,02 e -16,27 mV, numa faixa de pH 2,0 a 10,0. Os resultados demonstraram que, a partir da elevação do pH, o potencial zeta tende a ser mais negativo, com uma queda mais acentuada entre 2,0 e 4,0, e com uma diminuição mais suave até o valor de pH igual a 10.

As análises de potencial zeta e ponto de carga zero são complementares uma à outra, embora alguns estudos não façam distinção entre os termos, diferenciando-os apenas pelo método de realização, em que o ζ é realizado por medições eletrocinéticas e pH_{pcz} por titulação potenciométrica. O fato é que para sistemas que envolvam interação entre sólidos e líquido, o potencial zeta se trata de uma representação da carga superficial externa à superfície e solução, enquanto que o ponto de carga zero representa uma função da carga líquida total, externa e interna à superfície do sólido. De modo simplificado, pode-se dizer que o ζ está relacionado com as cargas do sistema sólido-solução, e o pH_{pcz} como sendo uma característica da superfície

do material (SERRANO-LOTINA *et al.*, 2023). É possível que a divergência entre os valores de ζ e pH_{pcz} esteja associada ao método empregado para cada análise e que uma adsorção específica de íons possa ter ocorrido (SERRANO-LOTINA *et al.*, 2023). Na Figura 2.9, são apresentados os perfis de variação do pH da solução após 1 dia em agitação (a) e o potencial zeta do sistema do biocarvão em solução salina de NaCl (b), ambos em função do pH.

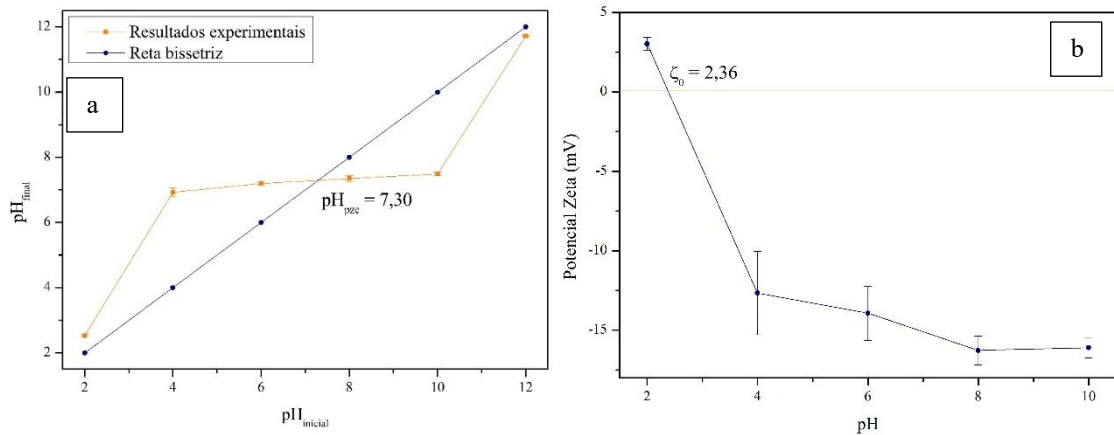


Figura 2.9: (a) variação do pH após 24h de agitação em função do pH inicial. (b) variação do potencial zeta em função do pH. Fonte: O Autor.

Durante os ensaios de adsorção deste trabalho, foram medidos os valores de pH antes da adição do carvão e para todos os casos, seja em cinética ou isoterma, as soluções de fosfato apresentaram valores na faixa de 4,2 a 4,8, o que pode ter favorecido ainda mais o processo de adsorção, visto que essas medidas são menores ao pH_{pcz} . Muitos estudos utilizando uma biomassa ligno-celulósica também encontraram valores próximos à neutralidade como ponto de carga zero, seja pela produção do biocarvão sem quaisquer ativantes ou com algum impregnante associado. Akkari *et al.* (2023) e Tan *et al.* (2024) encontraram os valores de pH_{pcz} iguais a 6,87 para o biocarvão produzido pela casca de romã crua, sem ativação e biocarvão gerado por microalgas impregnadas com KOH, respectivamente. Yang *et al.* (2024) obtiveram um pH_{pcz} igual a 6,5 com o biocarvão gerado pela pirólise da palha de algodão modificado com Fe/Fe₃O₄. Por outro lado, Tang *et al.* (2019) encontraram um valor mais básico de 7,8 durante a produção do biocarvão utilizando-se a casca de arroz como precursor. É importante observar que o ponto de carga zero pode exprimir uma propriedade do carvão ativado, pois o efeito da protonação ou desprotonação é realizado sobre os grupos funcionais na superfície do material e, portanto, o agente impregnante pode influenciar esta variável. Tang *et al.* (2019), por exemplo, também verificaram que com o aumento do tempo de contato da solução de lavagem e impregnação com lantânio houve uma variação do pH_{pcz} de 7,8 para 9,1.

3.8. Cinética e isoterma de adsorção de P

Previamente à realização dos testes de cinética e isoterma de adsorção de fósforo, foi avaliado o efeito da concentração em sua adsorção, considerando-se uma massa fixa de adsorvente. O intuito desta análise preliminar foi de identificar, para o carvão considerado como ponto ótimo, qual faixa de concentração deveria ser adotada para os testes conseguintes. Deste modo, uma concentração menor do que um valor ideal poderia superestimar a capacidade adsorptiva do carvão, e uma concentração maior que este valor poderia subestimar essa variável.

O teste foi conduzido variando-se as concentrações no intervalo de 5 a 150 mg L⁻¹ de fósforo em erlenmeyers com massa fixa de 0,1000 g de CAPCB_{ótimo}, durante 2 dias ininterruptos, à temperatura de 20°C. Este ensaio é similar ao ensaio de isoterma, exceto pelo fato de que neste instante do estudo ainda não é conhecido o tempo de cinética. Desse modo, se em 2 dias fosse encontrado um equilíbrio numa curva q x c, seria possível concluir que o tempo da cinética de adsorção seria igual ou menor que esse tempo considerado.

Não houve ajuste de pH para as soluções formadas e a faixa de pH das concentrações variou entre 4,2 e 4,8. Nesta região, as formas predominantes do íon fosfato são H₂PO₄⁻ e HPO₄²⁻, sendo esta primeira presente em quantidades expressivamente maiores (acima de 99,2%). As propriedades do íon foram obtidas do portal chemicalize.com. É interessante destacar que o diâmetro de projeção do íon fosfato varia entre 0,560 nm e 0,604 nm. Dessa maneira, o CAPCB_{ótimo} não oferece limitações quanto ao tamanho de poros, visto que apresenta tamanho médio de, aproximadamente, 3,45 nm.

No teste de efeito da concentração foi obtida uma concentração próxima à região do equilíbrio de 60 mg L⁻¹ de P, e este valor foi adotado para o teste de cinética, cujos resultados gráficos estão demonstrados na Figura 2.10.

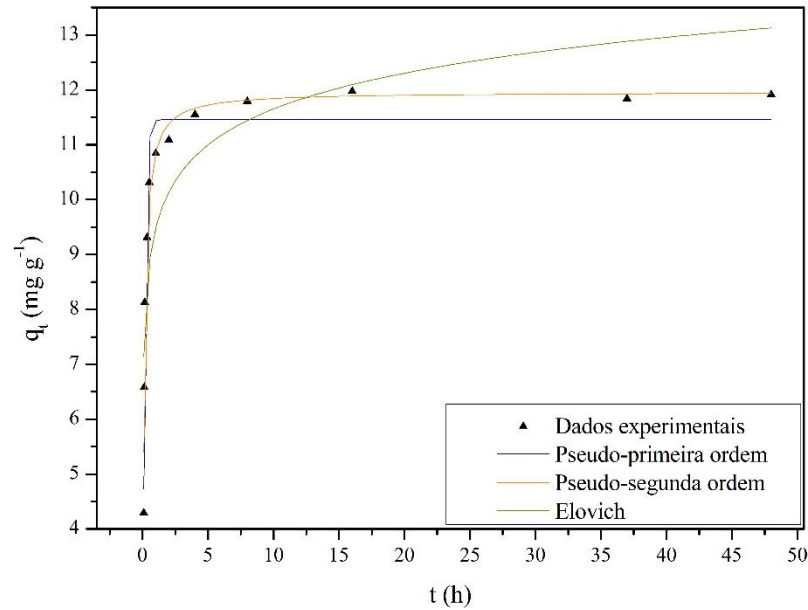


Figura 2.10: Ajuste de modelos de cinética aos pontos experimentais. Fonte: O Autor.

Três modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais, adotando-se como critério de seleção aquele que apresentou a menor raiz do erro quadrático médio (REQM). Foi empregado o critério de informação de Akaike (CIA) para modelos que tivessem REQM relativamente próximos. Os resultados experimentais demonstraram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, cujo REQM foi de $0,44754 \text{ mg g}^{-1}$ em contraste com $0,56598 \text{ mg g}^{-1}$ e $1,34015 \text{ mg g}^{-1}$ para os modelos de pseudo-primeira ordem e Elovich, respectivamente. Na Tabela 2.7 são apresentados os parâmetros estatísticos dos modelos ajustados.

Tabela 2.7: Parâmetros estatísticos dos modelos ajustados aos pontos experimentais.

Parâmetros		Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Elovich
Modelo	$k_1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$6,388 \pm 0,533$	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	$0,823 \pm 0,084$	$\alpha_E \text{ (mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	$22139,983 \pm 41827,340$
	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$11,458 \pm 0,204$	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$11,963 \pm 0,182$	$\beta_E \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	$1,061 \pm 0,205$
Estatísticos	REQM $\text{(mg g}^{-1}\text{)}$	0,566		0,447		1,340
	R^2	0,952		0,970		0,731
	R^2_{ajustado}	0,947		0,967		0,704
	CIA	0,0564		0,9436		-

Fonte: O Autor.

Uma vez que os valores de REQM para os modelos de PPO e PSO foram relativamente similares, o CIA foi aplicado como uma comprovação de que o modelo mais adequado é o de PSO. Uma vez que os pesos para PPO e PSO foram de 0,0564 e 0,9436, respectivamente, a relação do maior e menor peso indica que o modelo de PSO é cerca de 17 vezes mais provável

de estar correto. Desse modo, devido ao ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem é possível associar uma quimissorção entre adsorvente e adsorvato (WEN *et al.*, 2021).

É possível verificar que, de acordo com a Figura 2.10, o tempo de equilíbrio da cinética de adsorção foi de aproximadamente 7 horas. Muitos estudos foram realizados empregando-se carvões ativados para remoção de fósforo. Na Tabela 2.8, são apresentados resultados de cinética e isoterma com carvões de diferentes materiais e precursores para adsorção de fósforo.

Tabela 2.8: Comparativo de estudos com diferentes adsorventes para remoção de fósforo.

Material	T (°C)	t _e	c ₀ (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	Referência
PCB ativado termicamente com ZnCl ₂	20°C±1	7h	60	11,96±0,18	0,82+-0,08	11,78±0,14	0,867±0,054	Este estudo
Carvão derivado do pinho impregnado com ZnCl ₂	25	24h	100	7,44	0,048	8,9	0,160	Biswas <i>et al.</i> (2023)
Carvão da lignina impregnada com FeSO ₄ em meio úmido	Ambiente	≈ 5 h	7,27	1,10	0,62	69,80	0,00037	Wen <i>et al.</i> (2021)
Carvão ativado comercial dopado com ferro-hidrita	25	10 – 12 h	5	1,44	84,6	2,24	1,06	Mahardika; Park; Choo (2018)
Carvão ativado comercial	30	2 h	10	3,289	0,0118	0,461	9,03	Mor <i>et al.</i> (2017)
Carvão ativado comercial (pó)	19±1	3 h	5	2,58	8,88	29,41	0,042	Ouakouk; Youcef (2016)
Resíduos da fibra de coco ativado com ZnCl ₂	35	80 min	10	1,452	11,28	5,1	0,282	Namasivayam; Sangeetha (2004)
Fibras de carbono ativado dopadas com óxido férrico	Ambiente	24 h	30	12,18	0,402	12,86	0,95	Zhou <i>et al.</i> (2012)
Carvão ativado comercial modificado com HNO ₃ e dopado com óxido de ferro II	35	4 h	20	10,21	0,978	15,29	2,26	Wang <i>et al.</i> (2012)
Carvão ativado granular comercial misturado com calcário*	25±2	2,5 h	16 (médio)	0,0135 4	594	3,0193	0,0063	Hussain <i>et al.</i> (2011)

Fonte: O Autor.

A média de tempo de equilíbrio dos estudos foi de, aproximadamente 8 h, valor com pouca diferença do registrado por este trabalho. Outras pesquisas, no entanto, demonstraram menores tempo de equilíbrio como Wen *et al.* (2021), Mor *et al.* (2017), Ouakouk; Youcef (2016), Namasivayam; Sangeetha (2004), Zhou *et al.* (2012), Hussain *et al.* (2011) e Kumar *et*

al. (2010). É importante destacar que a temperatura de operação influencia tanto na capacidade adsorviva quanto o tempo de equilíbrio de cinética, a depender se o processo é endotérmico ou exotérmico. A origem do precursor e a presença de grupos funcionais específicos pode influenciar de maneira expressiva na cinética e, portanto, em seu tempo de equilíbrio (MARCZEWSKI *et al.*, 2016).

Os modelos cinéticos propostos não são capazes de descrever o mecanismo de adsorção e, neste sentido, foi empregado o modelo de Weber e Morris da difusão intra-partícula. De acordo com esse modelo, caso a curva de cinética traçada por $q_t \times t^{0,5}$ seja uma reta com coeficiente linear igual a zero, então a difusão intra-poro delimita o processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Na Figura 2.11 apresentam-se as três fases representantes do modelo de difusão intra-partícula. O primeiro segmento de reta apresenta valores de coeficiente angular e linear iguais a $0,0681 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $-0,0612 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, e R^2 de 0,8604. O valor da inclinação deste segmento representa o coeficiente de difusão intra-partícula para esta etapa e o coeficiente linear representa uma constante relacionada com a resistência à difusão. Apesar do segmento da Fase I não passar exatamente pela origem, seu valor próximo a zero pode indicar que o mecanismo de difusão intra-partícula é o principal fenômeno de transferência de massa que ocorre no início. Na fase intermediária, há um decréscimo na constante de difusão, indicando uma diminuição na taxa de difusão do adsorvato da solução para o adsorvente até atingir o equilíbrio, no qual a taxa de adsorção e dessorção são iguais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

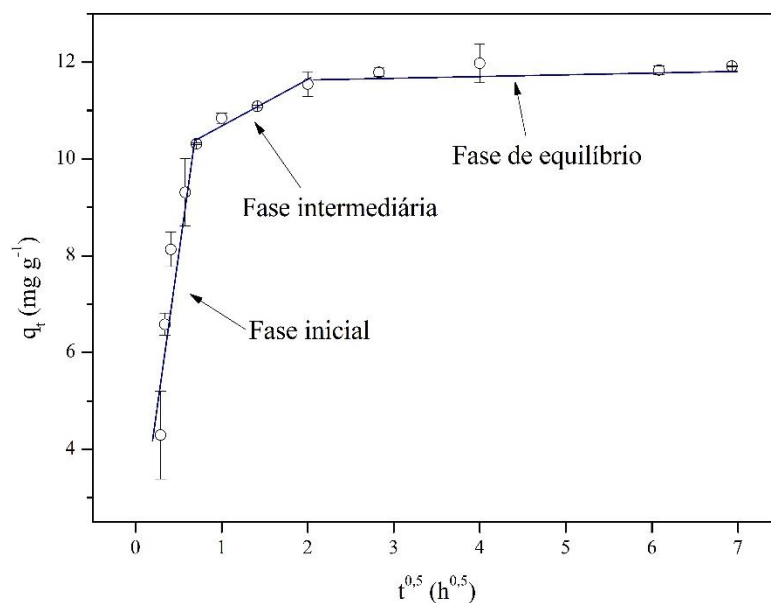


Figura 2.11: representação das fases de adsorção do modelo de difusão intra-partícula. Fonte: O Autor.

Melo *et al.* (2013), durante o estudo da adsorção de metais tóxicos em sílica, obtiveram resultados similares aos encontrados nesse estudo, exceto pela existência da fase intermediária. A fase inicial está relacionada à adsorção na superfície externa do adsorvente, e a fase de equilíbrio corresponde a um decréscimo da difusão intra-partícula, que para este caso pode estar associado à saturação dos sítios ativos do CAPCB. Uma vez que o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais, pode-se associar a quimissorção como um dos processos limitantes e complementares para o mecanismo da adsorção (MELO *et al.*, 2013; WEI *et al.*, 2024).

Com relação aos ensaios de isoterma à temperatura de 20°C, os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin foram ajustados aos dados experimentais. O critério de seleção do melhor modelo, assim como nos ensaios de cinética, foi o que apresentou menor REQM, que neste caso foi o modelo de Langmuir (0,225 mg g⁻¹) seguido por Sips (0,236 mg g⁻¹), Temkin (0,689 mg g⁻¹) e Freundlich (0,936 mg g⁻¹). Uma vez que os modelos de Langmuir e Sips obtiveram valores relativamente próximos, o critério de informação de Akaike também foi empregado como confirmação do modelo mais adequado. Os pesos encontrados para cada ajuste foram de 0,987 e 0,013 para Langmuir e Sips, respectivamente, e a relação entre o maior e menor valor resultou no fator de aproximadamente 76, o que significa que a probabilidade do modelo de Langmuir ser mais adequado é cerca de 76 vezes maior do que a de Sips. Desta forma, é possível verificar que o CAPCB_{ótimo} adsorveu uma quantidade máxima de, aproximadamente, 11,80 mg P g⁻¹. Na Tabela 2.9, são apresentados os parâmetros de modelo e os parâmetros estatísticos.

Tabela 2.9 - Resultados dos parâmetros estatísticos e parâmetros dos modelos ajustados.

Parâmetros	Langmuir		Freundlich		Sips		Temkin	
Modelo	q _{max} (mg g ⁻¹)	11,782± 0,138	K _F (mg ^{0,821} L ^{0,179} g ⁻¹)	6,455± 0,526	q _{max-S} (mg g ⁻¹)	11,930± 0,279	B (mg g ⁻¹)	1,710± 0,187
	K _L (L mg ⁻¹)	0,867±0, 054	n	5,588± 0,953	K _S (L ^{0,941} mg ^{-0,941}) m	0,855±0, 062 0,941±0, 088	A (L mg ⁻¹)	34,278± 20,917
Estatísticos	REQM (mg g ⁻¹)	0,225	0,936		0,236		0,689	
	R ²	0,993	0,876		0,993		0,933	
	R ² _{ajustado}	0,992	0,856		0,991		0,922	
	CIA	0,987	-		0,013		-	

Fonte: O Autor.

Quando o modelo de Langmuir é melhor ajustado aos dados experimentais, em relação aos outros, pode-se dizer que a adsorção ocorre em uma monocamada com sítios homogêneos. Desta forma, há sobre a superfície do material uma quantidade específica de sítios ativos, em que cada um tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula de adsorvato. O equilíbrio é então atingido quando esses sítios são preenchidos e há a formação de uma camada. Além disso, no modelo de Langmuir o calor de adsorção é constante e não depende do grau de cobertura da superfície (SERAFIN; DZIEJARSKI, 2023). A fim de verificar o aspecto favorável ou desfavorável da adsorção, o coeficiente de separação (R_L) foi calculado de acordo com a equação (2.13).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.13)$$

Em que C_0 representa a concentração inicial de fósforo selecionada para o teste de adsorção, que neste caso é de 60 mg L^{-1} . Desse modo, a substituição dos valores na equação (2.13) resulta em um coeficiente de separação de, aproximadamente, 0,02. Se o coeficiente estiver entre 0 e 1 então a adsorção é dita favorável, caso seja maior que a unidade então a adsorção é desfavorável, e caso seja nula, então a adsorção é considerada irreversível (BENADDI *et al.*, 2024). Desse modo, os ensaios de adsorção deste estudo são considerados favoráveis, porém próximos à condição de irreversibilidade, o que deve ser melhor estudado em pesquisas de dessorção, uma vez que o adsorvato prefere a fase sólida à fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Na Figura 2.12, representam-se os modelos ajustados aos dados experimentais.

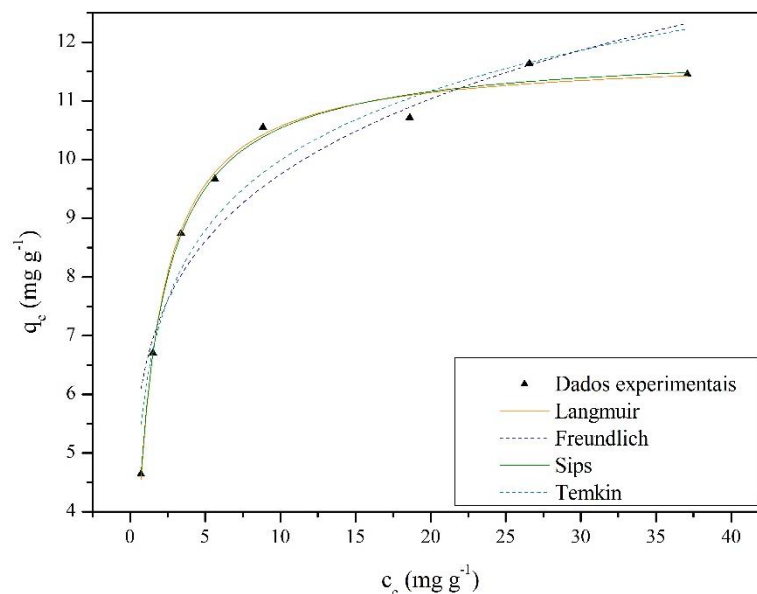


Figura 2.12: Ajuste de modelos de isotermas aos pontos experimentais. Fonte: O Autor.

É possível verificar pelos perfis das curvas que os ajustes gerados por Sips e Langmuir foram melhores do que Freundlich e Temkin, sendo inclusive as curvas de ajustes dos dois primeiros quase coincidentes. O modelo de Freundlich, além de ser equacionado de modo empírico, assume algumas diferenças em relação a Langmuir, não tendo limitações quanto à formação de uma monocamada e sendo associado a processos não ideais de adsorção em multicamada numa superfície heterogênea. Além disso, a energia de adsorção diminui em escala logarítmica à medida que os sítios ativos são preenchidos (SERAFIN; DZIEJARSKI, 2023).

O modelo de Sips, por sua vez, se trata de uma combinação entre Langmuir e Freundlich, sendo aplicado em processos heterogêneos de adsorção. Em baixas concentrações de adsorvato, o modelo resultante se assemelha à isoterma de Freundlich, e em casos opostos, a isoterma de Langmuir gera o indicativo mais adequado (SERAFIN; DZIEJARSKI, 2023). É importante notar que se o parâmetro “m” do modelo de Sips atinge a unidade, então a equação resultante se resume ao modelo de Langmuir. De fato, é possível observar que o valor $m=0,941$ disposto na Tabela 2.9 é muito próximo à unidade, indicando que apesar de não ser o melhor modelo, Sips apresenta um bom ajuste aos dados experimentais. Desse modo, o processo de adsorção pode ser explicado essencialmente pelos critérios de Langmuir com uma hibridização em vez de uma perfeita adsorção em monocamada (IBRAHIM EL-ASWAR *et al.*, 2024) e um mecanismo de quimissorção associado (HUSIEN *et al.*, 2023).

O modelo de isoterma de Temkin é caracterizado por uma distribuição contínua de energia dos sítios de adsorção na superfície de um sólido heterogêneo, na qual à medida em que há deposição pelo adsorvato, o seu calor de adsorção diminui de maneira linear (SERAFIN; DZIEJARSKI, 2023).

Em relação aos estudos apresentados na Tabela 2.8, Wen *et al.* (2021) obtiveram um valor de q_{\max} de $69,80 \text{ mg L}^{-1}$, valor quase 6 vezes maior que o obtido pelo estudo. É importante, no entanto, destacar que a fonte precursora para adsorção de fósforo (lignina) foi mais singular em sua composição e com menor concentração de impurezas, sendo seu processo de ativação mais facilitado, devido ao estado líquido de impregnação da lignina durante seu derretimento, o que gera uma fase homogênea e de fluxo uniforme, de maneira mais eficiente quando comparada à impregnação de resíduos sólidos, como é o caso desse estudo (HAN *et al.*, 2020).

Outros autores obtiveram uma capacidade máxima maior que o registrado neste estudo, como como Ouakouak; Youcef (2016) ($29,41 \text{ mg g}^{-1}$), Zhou *et al.* (2012) ($12,86 \text{ mg g}^{-1}$) e Wang

et al. (2012) (15,29 mg g⁻¹). Nos três casos, houve a utilização de carvões ativados comerciais, podendo estar modificado ou não. É importante destacar que carvões ativados comerciais são produzidos sob condições padronizadas, em maior escala e sob controle de qualidade rígido, o que oferece boas capacidades de adsorção (ANISUZZAMAN *et al.*, 2015). Mesmo, que a fonte precursora não seja revelada em casos comerciais, ressalta-se sua importância nas características do material e que o efeito do controle e tecnologia padronizada pode oferecer uma melhor adsorção sob um composto específico. Ainda assim, o CAPCB_{ótimo} pode ser considerado como um material eficiente para remoção de fósforo, proveniente de matriz renovável e produzido sob baixa demanda energética em relação a outros materiais.

4. CONCLUSÃO

- A temperatura de pirólise, tempo de ativação e razão de impregnação são fatores significativos para o desenvolvimento de área superficial. O CAPCB_{ótimo} foi produzido sob as condições de 400 °C, 60 min e RI de 2kg kg⁻¹ de razão de impregnação;
- O aumento dos níveis de RI, dentro da região fatorial, ocasionou diminuição da área superficial;
- A superfície de resposta apresentou bons resultados quanto à sua validação, com relação de valores preditos por observados entre 0,85 e 1,00, utilizando-se método idêntico ao empregado na produção dos carvões do delineamento;
- O carvão ativado nas condições ótimas (400/60/2), dentro dos critérios de menores gastos de energia e reagente, adsorveu fósforo de maneira eficiente em comparação com outros biocarvões de referência, com q_{\max} de aproximadamente 11,8 mg g⁻¹;
- O CAPCB_{ótimo} apresentou aspecto amorfo, mas com alguns picos cristalinos, indicando uma possível contaminação durante produção e limpeza do material;
- O $\text{pH}_{\text{pcz}}=7,30$ indica que a adsorção de fósforo é favorecida em região ácida de pH;
- O contato do carvão em solução ácida de baixa concentração pode ter desenvolvido maior área superficial no carvão ativado, devido ao maior tempo de contato entre ácido e CAPCB, mesmo em temperatura ambiente;
- O pseudocaule da bananeira pode ser considerado um bom material precursor para produção de carvão ativado e remoção de fósforo;
- Ressalta-se que a produção do carvão ativado não é um estudo estático e imutável, pois um carvão que apresenta baixas eficiências de remoção de um componente, pode apresentar elevada remoção para outro.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N. *et al.* Banana pseudo-stem biochar derived from slow and fast pyrolysis process. **Heliyon**, v. 9, n. 1, 1 jan. 2023.
- AKKARI, I. *et al.* Raw pomegranate peel as promise efficient biosorbent for the removal of Basic Red 46 dye: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 9, p. 8047–8060, 7 jun. 2023.
- ANGIN, D. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. **Fuel**, v. 115, p. 804–811, jan. 2014.
- ANISUZZAMAN, S. M. *et al.* Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater. **Journal of King Saud University - Science**, v. 27, n. 4, p. 318–330, out. 2015.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington DC: 2023.
- ARETI, H. A. *et al.* Response surface method based parametric optimization of Cr(VI) removal from tannery wastewater using a mixed banana peel and corn cob activated carbon: Kinetic and isotherm modeling studies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 59, p. 104977, mar. 2024.
- ASTM. **Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. D1762 – 84**, 2013.
- BENADDI, E. H. *et al.* Efficient removal of organic pollutants from aqueous environments using activated carbon derived from biomass waste of Calotropis procera fruit: Characterization, kinetics, isotherm, and thermodynamic investigation. **Diamond and Related Materials**, v. 147, p. 111318, ago. 2024.
- BISWAS, B. *et al.* Phosphorus adsorption using chemical and metal chloride activated biochars: Isotherms, kinetics and mechanism study. **Heliyon**, v. 9, n. 9, p. e19830, set. 2023.
- CASTILLO, M.; DE GUZMAN, MA. J. K.; ABERILLA, J. M. Environmental sustainability assessment of banana waste utilization into food packaging and liquid fertilizer. **Sustainable Production and Consumption**, v. 37, p. 356–368, maio 2023.
- CHAKHTOUNA, H. *et al.* Functional CoFe₂O₄-modified biochar derived from banana pseudostem as an efficient adsorbent for the removal of amoxicillin from water. **Separation and Purification Technology**, v. 266, p. 118592, jul. 2021.
- DEMIRAL, H. *et al.* Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 2, p. 206–213, fev. 2011.
- REIS, G. S. *et al.* The use of design of experiments for the evaluation of the production of surface rich activated carbon from sewage sludge via microwave and conventional pyrolysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 93, p. 590–597, jan. 2016.

FARADILLA, R. H. F. *et al.* Characteristics of a free-standing film from banana pseudostem nanocellulose generated from TEMPO-mediated oxidation. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 1156–1163, out. 2017.

GHANI, W. A. W. A. K. *et al.* Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 18–24, jan. 2013.

GHANI, Z. A. *et al.* Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. **Waste Management**, v. 62, p. 177–187, abr. 2017.

HAN, T. *et al.* Magnetic bio-activated carbon production from lignin via a streamlined process and its use in phosphate removal from aqueous solutions. **Science of The Total Environment**, v. 708, p. 135069, mar. 2020.

HANAFI, N. A. M. *et al.* Optimized removal process and tailored adsorption mechanism of crystal violet and methylene blue dyes by activated carbon derived from mixed orange peel and watermelon rind using microwave-induced ZnCl₂ activation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 14 dez. 2022.

HUSIEN, S. *et al.* Potentials of algae-based activated carbon for the treatment of M.orange in wastewater. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 7, p. 100330, jun. 2023.

HUSSAIN, S. *et al.* Orthophosphate removal from domestic wastewater using limestone and granular activated carbon. **Desalination**, v. 271, n. 1–3, p. 265–272, abr. 2011.

IBRAHIM EL-ASWAR, E. *et al.* Removal of ciprofloxacin and heavy metals from water by bentonite/activated carbon composite: Kinetic, isotherm, thermodynamic and breakthrough curve modeling studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 403, p. 124821, jun. 2024.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, dez. 2007.

JIANG, F. *et al.* High-pressure carbon dioxide-hydrothermal enhance yield and methylene blue adsorption performance of banana pseudo-stem activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 354, p. 127137, jun. 2022.

KACAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 116–123, jan. 2016.

KHALILI, N. R. *et al.* Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. **Carbon**, v. 38, n. 14, p. 1905–1915, 2000.

KUMAR, A.; MOHAN JENA, H. High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 753–761, nov. 2015.

KUMAR, P. *et al.* Phosphate Removal from Aqueous Solution Using Coir-Pith Activated Carbon. **Separation Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 1463–1470, 16 jun. 2010.

LI, W. *et al.* Effect of preparation conditions and washing of activated carbon from paper mill sewage sludge on its adsorptive properties. **Water Science and Technology**, v. 67, n. 2, p. 284–292, 1 jan. 2013.

LICONA-AGUILAR, Á. I. *et al.* Reutilization of waste biomass from sugarcane bagasse and orange peel to obtain carbon foams: Applications in the metal ions removal. **Science of The Total Environment**, v. 831, p. 154883, jul. 2022.

LUA, A. C.; YANG, T. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, n. 2, p. 505–513, out. 2005.

MAHARDIKA, D.; PARK, H.-S.; CHOO, K.-H. Ferrihydrite-impregnated granular activated carbon (FH@GAC) for efficient phosphorus removal from wastewater secondary effluent. **Chemosphere**, v. 207, p. 527–533, set. 2018.

MANJUSHA, W. A. *et al.* Biosoftening of banana pseudostem fiber using cellulase and pectinase enzyme isolated from *Aspergillus niger* for textile industry. **Journal of Genetic Engineering and Biotechnology**, v. 21, n. 1, p. 170, dez. 2023.

MARCZEWSKI, A. W. *et al.* Adsorption equilibrium and kinetics of selected phenoxyacid pesticides on activated carbon: effect of temperature. **Adsorption**, v. 22, n. 4–6, p. 777–790, 4 maio 2016.

MARGREITER, C. *et al.* Gasification chars and activated carbon: Systematic physico-chemical characterization and effect on biogas production. **Heliyon**, v. 10, n. 10, p. e31264, maio 2024.

MELO, D. Q. *et al.* Adsorption Equilibria of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} on EDTA-Functionalized Silica Spheres. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 3, p. 798–806, 14 mar. 2013.

MENDES, C. O. B.; NUNES, M. A. Acoustic performance of the banana pseudostem fiber. **Applied Acoustics**, v. 191, p. 108657, mar. 2022.

MISRAN, E. *et al.* **Activated carbon production from bagasse and banana stem at various times of carbonization.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...**Institute of Physics Publishing, 1 mar. 2018.

MOR, S. *et al.* Utilization of nano-alumina and activated charcoal for phosphate removal from wastewater. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 7, p. 15–23, maio 2017.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl_2 activated coir pith carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 359–365, dez. 2004.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

OGUNLEYE, O. O.; AJALA, M. A.; AGARRY, S. E. Evaluation of Biosorptive Capacity of Banana (<i>Musa paradisiaca</i>) Stalk for Lead(II) Removal from Aqueous Solution. **Journal of Environmental Protection**, v. 05, n. 15, p. 1451–1465, 2014.

OLSEN, M. **Geologist digs into promise of huge Norwegian phosphate rock deposit.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.courthousenews.com/geologist-digs-into-promise-of-huge-norwegian-phosphate-rock-deposit/>>. Acesso em: 3 jul. 2024.

OUAKOUAK, A. K.; YOUCEF, L. Phosphates Removal by Activated Carbon. **Sensor Letters**, v. 14, n. 6, p. 600–605, 1 jun. 2016.

OZDEMIR, I. *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200–206, set. 2014.

PARASKEVA, P.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from agricultural by-products. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 5, p. 581–592, 18 maio 2008.

PATEL, B. Y.; PATEL, H. K. Retting of banana pseudostem fibre using Bacillus strains to get excellent mechanical properties as biomaterial in textile & fiber industry. **Heliyon**, v. 8, n. 9, p. e10652, set. 2022.

REIS, G. S. *et al.* The use of design of experiments for the evaluation of the production of surface rich activated carbon from sewage sludge via microwave and conventional pyrolysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 93, p. 590-597, 2016.

ROMERO-ANAYA, A. J. *et al.* Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1196–1204, mar. 2011.

ROMERO-ANAYA, A. J. *et al.* Hydrothermal and conventional H₃PO₄ activation of two natural bio-fibers. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3158–3169, 1 ago. 2012.

SERAFIN, J.; DZIEJARSKI, B. Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO₂ sorption processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 354, p. 112513, abr. 2023.

SERRANO-LOTINA, A. *et al.* Zeta potential as a tool for functional materials development. **Catalysis Today**, v. 423, p. 113862, nov. 2023.

SILVA, M. C. *et al.* H₃PO₄–activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: Adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 324, p. 114771, fev. 2021.

SOFFIAN, M. S. *et al.* Carbon-based material derived from biomass waste for wastewater treatment. **Environmental Advances**, v. 9, p. 100259, out. 2022.

SRIVASTAVA, K. R. *et al.* Effect of nanocellulose on mechanical and barrier properties of PVA–banana pseudostem fiber composite films. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, p. 101312, fev. 2021.

TAER, E. *et al.* The synthesis of activated carbon made from banana stem fibers as the supercapacitor electrodes. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 3346–3349, 2021.

TAN, L. *et al.* Adsorption performance of Ni(II) by KOH-modified biochar derived from different microalgae species. **Bioresource Technology**, v. 394, p. 130287, fev. 2024.

TANG, Q. *et al.* Preferable phosphate removal by nano-La(III) hydroxides modified mesoporous rice husk biochars: Role of the host pore structure and point of zero charge. **Science of The Total Environment**, v. 662, p. 511–520, abr. 2019.

TOVAR, A. K. *et al.* Optimization of the integral valorization process for orange peel waste using a design of experiments approach: Production of high-quality pectin and activated carbon. **Waste Management**, v. 85, p. 202–213, fev. 2019.

TSAI, C.-H.; TSAI, W.-T.; KUO, L.-A. Effect of Post-Washing on Textural Characteristics of Carbon Materials Derived from Pineapple Peel Biomass. **Materials**, v. 16, n. 24, p. 7529, 6 dez. 2023.

TSARPALI, M.; KUHN, J. N.; PHILIPPIDIS, G. P. Activated carbon production from algal biochar: Chemical activation and feasibility analysis. **Fuel Communications**, v. 19, p. 100115, jun. 2024.

TURNER, D. W. *et al.* Environmental physiology of the bananas (*Musa spp.*). **Plant Physiology**, v. 19, p. 463-484, mar. 2008.

WANG, Z. *et al.* Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 7, p. 2908–2917, 22 ago. 2012.

WEI, S. *et al.* Removal mechanism of Pb(II) from soil by biochar-supported nanoscale zero-valent iron composite materials. **RSC Advances**, v. 14, n. 26, p. 18148–18160, 2024.

WEN, Y. *et al.* Magnetic bio-activated carbons production using different process parameters for phosphorus removal from artificially prepared phosphorus-rich and domestic wastewater. **Chemosphere**, v. 271, p. 129561, maio 2021.

WORLD POPULATION REVIEW. **Phosphate Reserves by Country 2024**. 2024: s.n.]. Disponível em: <<https://worldpopulationreview.com/country-rankings/phosphate-reserves-by-country>>. Acesso em: 3 jul. 2024.

YANG, X. *et al.* Magnetic triiron tetraoxide/biochar-loaded nanoscale zero-valent iron for chromium(VI) removal from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 159, p. 105458, jun. 2024.

ZHOU, Q. *et al.* Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol-Gel method. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 619–626, ago. 2012.

ZOU, L. *et al.* The efficiency of enhanced nitrogen and phosphorus removal in a vertical flow constructed wetland using alkaline modified corn cobs as a carbon source. **Environmental Technology & Innovation**, v. 35, p. 103690, ago. 2024.

Capítulo IV

4. CONCLUSÃO GERAL

1. CONCLUSÕES

Os sistemas de DIET são sistemas que obtêm boas remoções de conteúdos orgânicos e variáveis associadas a sólidos suspensos e bactérias de origem fecal. Processos de aeração ou operação sob regimes de bateladas podem, de fato, auxiliar na remoção de nitrogênio total desses sistemas. Apesar de nutridos com esgoto doméstico real, não houve indícios de contaminação fecal no fruto da bananeira, indicando uma possibilidade de cultivo da planta não somente para o tratamento, mas também para o consumo, desde que sejam realizadas as higienizações da fruta ou apliquem-se culturas que não sejam consumidas *in natura*. O sistema pode operar sob vazões de 750 L d⁻¹ sem obter diferenças expressivas nas remoções dos parâmetros quando comparado a um regime com menor vazão (500 L d⁻¹).

A remoção de nutrientes pela taioba pôde não ser majoritária, mas os ciclos de poda e crescimento permitem a absorção de nutrientes de modo mais efetivo, promovendo remoção de nitrogênio e fósforo pela incorporação à sua biomassa. A taioba apresenta essa vantagem devido ao seu crescimento rápido, o que torna menor o tempo de poda entre ciclos.

O reaproveitamento do pseudocaule da bananeira como carvão ativado demonstrou bons resultados na remoção do fósforo, que ainda é um parâmetro difícil de ser removido dos SAC e suas diferentes configurações. Dessa forma, o sistema implementa um ciclo de reaproveitamento dos resíduos que são gerados para potencializar a remoção de outros poluentes, considerados mais difíceis de remover.

O pseudocaule da bananeira apresentou ótimos resultados quanto à sua ativação com cloreto de zinco, com áreas superficiais elevadas. O ativante químico elevou a área superficial em mais de 1100% para as condições ótimas consideradas no delineamento (400°C, 60min e 2 kg kg⁻¹). Para o ponto ótimo, esse percentual aumenta para 2900%. Índices satisfatórios de remoção de fósforo foram obtidos utilizando um processo de pirólise com maior facilidade de implementação em comparação aos métodos tradicionais de atmosfera de nitrogênio.

Além disso, os níveis das variáveis dependentes demonstram gastos energéticos e de reagentes menores quando comparados a condições ótimas operacionais de outros experimentos, o que pode favorecer o estudo e aplicação desse carvão ativado em sistemas de produção em maior escala.

2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a inclusão de uma razão de circulação nos tanques que antecedem o DIET;
- Realizar testes de alimentação no sistema sob batelada com diferentes tempos de retenção hidráulica, a fim de verificar o potencial desta configuração na remoção de nitrogênio;
- Implementar diferentes materiais de enchimento para avaliar seus efeitos na remoção de fósforo do sistema;
- Implementar formas subsuperficiais de entrada do esgoto, a fim de evitar a formação de uma bio-atmosfera com microrganismos contaminantes;
- Realizar testes de adsorção com águas residuárias de origem doméstica reais, a fim de verificar a eficácia do CAPCB quando dispostos outros compostos em solução;
- Realizar a análise de grupos funcionais por meio de técnicas como a transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR) do CAPCB ativado com cloreto de zinco;
- Investigar o efeito do tempo de contato da solução da lavagem nas propriedades do carvão como área superficial e prevalência de grupos funcionais;
- Investigar o potencial de adsorção do CAPCB para diferentes compostos presentes em águas residuárias domésticas, como nitrogênio amoniacal, matéria orgânica, remoção de cor, bem como testes para outros compostos poluentes potenciais como corantes e fármacos presentes em outros moldes de águas residuárias;
- Implementar um estudo piloto investigando-se o efeito do carvão ativado em sistemas de tratamento baseados na natureza, a fim de verificar sua eficácia não somente como adsorvente, mas como um material potencial para o crescimento bacteriano (carvão ativado biológico).
- Investigar os ciclos de reaproveitamento do CAPCB por meios dos processos de adsorção-dessorção.