

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

USO DO RESÍDUO DE ETILENO ACETATO DE VINILA (EVA) COMO MEIO DE SUPORTE PARA TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA (ARS)

Janiny Souza Silva

Itapeting a-BA

Setembro/2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

Uso do Resíduo de Etileno Acetato de Vinila (EVA) como Meio de Suporte para Tratamento da Água Residuária da Suinocultura (ARS)

Autora: Janiny Souza Silva

Orientadora: Flávia Mariani Barros

Co-orientadora: Alexilda Oliveira de Souza

"Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, no Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Área de concentração: Tecnologias para Soluções de Problemas Socioambientais"

628.168 S58u Silva, Janiny Souza.

Uso do resíduo de etileno acetato de vinila (EVA) como meio de suporte para tratamento da água residuária da suinocultura (ARS) / Janiny Souza Silva. – Itapetinga-BA: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2020. 82 fl.

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, no Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Área de concentração: "Tecnologias para Soluções de Problemas Socioambientais". Sob a orientação da Prof^a. D. Sc. Flávia Mariani Barros e coorientação da Prof^a. D. Sc. Alexilda Oliveira de Souza.

1. Resíduos sólidos – Tratamento. 2. Filtros anaeróbios - Etileno acetato de vinila - Resíduo. 3. Água residuária da suinocultura – Tratamento. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. II. Barros, Flávia Mariani. III. Souza, Alexilda Oliveira de. IV. Título.

CDD(21): **628.168**

Catalogação na fonte: Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535 Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

- 1. Indústria calçadista Resíduo Etileno acetato de vinila
- 2. Etileno acetato de vinila Água residuária da suinocultura Tratamento
- 3. Efluentes Resíduos sólidos Tratamento



GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia Programa Pós-Graduação em Ciências Ambientais - UESB/RTR/PPG/PPGCA

JANINY SOUZA SILVA

"USO DO RESÍDUO DE ETILENO ACETATO DE VINILA (EVA) COMO MEIO DE SUPORTE PARA TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA (ARS)"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Itapetinga, BA. Área de Concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento.

Aprovada em: 29/06/2021

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Flavia Mariani Barros (Orientadora/UESB)

Prof^a. Dr^a. Kátia Iro Altides Mota (UESB)

Prof. Dr. José Wildes Barbosa Santos (UESB)



Documento assinado eletronicamente por Flavia Mariani Barros, Professor, em 30/06/2021, às 16:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 13º, Incisos I e II, do Decreto nº 15.805, de 30 de dezembro de 2014.



Documento assinado eletronicamente por Kátia Iro Altidis Mota, Professor, em 01/07/2021, às 09:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 13º, Incisos I e II, do Decreto nº 15.805, de 30 de dezembro de 2014.

Documento assinado eletronicamente por José Wildes Barbosa Dos Santos, Professor Titular, em 08/07/2021, às 13:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 13º, Incisos I e II, do Decreto nº 15.805, de 30 de dezembro de 2014.





A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://seibahia.ba.gov.br/sei/controlador_externo.php?
acesso_externo=0, informando o código verificador 00032309005 e o código CRC FOAE047D.

Referência: Processo nº 072.4199.2021.0018802-09 SEI nº 00032309005

"Viver no agora é o melhor caminho para a felicidade e a iluminação." Eckhart Tolle

AGRADECIMENTOS

À Deus por sempre iluminar meus caminhos, pelo amor imensurável e pela sabedoria concedida em todos os momentos.

Aos meus pais por todo cuidado, dedicação e confiança a mim depositados. Por me apoiarem e se alegrarem em cada conquista.

À toda a minha família, em especial à minha avó, por todo carinho.

À professora Flávia Mariani Barros, por ser um exemplo de professora, pela orientação sempre presente e por toda dedicação.

À professora Alexilda Oliveira de Souza, que abraçou essa pesquisa com muito carinho, por toda orientação e incentivo.

Ao professor Danilo Junqueira Leão, pelo apoio imprescindível à pesquisa.

Aos "meninos da química": Matheus e Renan e à Lorena, por todo conhecimento, companheirismo e trabalho compartilhados durante as análises laboratoriais. Não tenho palavras para agradecer a vocês.

Aos colegas que viraram amigos e fizeram dessa caminhada mais leve, obrigada por cada momento compartilhado. Alan, Lorena, Mari, Ray e Simone, meu coração é cheio de amor e admiração por cada um de vocês, que eu possa acompanhar cada vez mais o sucesso de cada um.

Aos amigos que fiz em Itapetinga, cidade onde fui tão bem acolhida, obrigada por cada momento compartilhado e apoio.

Aos meus amigos da vida, pelo incentivo, palavras de encorajamento e suporte: Bela, Chico, Felipe, Iago, Lara, Lívia, Matheus, Raìza, Rana e Rayana, vocês são os melhores.

A todos os professores da graduação em Engenharia Ambiental e do Programa de Mestrado em Ciências Ambientais da UESB, pelos ensinamentos compartilhados.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia pelo espaço e estrutura concedidos para a realização dessa pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB pelo apoio financeiro concedido para realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA	DE TABELAS	11
LISTA	DE QUADROS	12
Capítulo	o I	12
LISTA	DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	15
RESUM	1O (vou ler por ultimo, após todas as correções)	17
ABSTR	ACT	19
1. IN7	TRODUÇÃO	20
2. OB	JETIVOS	22
2.1.	Objetivo Geral	22
2.2.	Objetivos Específicos	22
3. RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1.	Produção de Suínos e geração de efluentes	23
3.2.	Filtros Anaeróbios	26
3.3.	Meios de Suporte	30
CAPÍTU	JLO I	36
RESUM	1O	37
ABSTR	ACT	37
1. IN	TRODUÇÃO	38
2. MA	ATERIAL E MÉTODOS	41
2.1.	Determinação do teor de cinzas	42
2.2.	Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)	42
2.3.	Difração de Raios X (DRX)	43
2.4.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR	43
2.5.	Análise Termogravimétrica (TG)	43
3. RE	SULTADOS E DISCUSSÕES	43
3.1.	Teor de cinzas	43

	3.2.	Ponto de Carga Zero (PCZ)	44
	3.3.	Difração de Raios X	44
	3.4.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR	45
	3.5.	Análise Termogravimétrica	47
4.	CO	NCLUSÕES	48
5.	AG	RADECIMENTOS	48
6.	REI	FERÊNCIAS	49
C	APÍTU	JLO II	52
RI	ESUM	O	53
A]	BSTR	ACT	54
1.	INT	RODUÇÃO	54
2.	MA	TERIAIS E MÉTODOS	57
3.	RES	SULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.	CO	NCLUSÕES	79
5.	AG	RADECIMENTOS	80
6.	REI	FERÊNCIAS	80
4.		FERÊNCIAS	

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Tabela 1: Volun utilizados		-			-	
Tabela 2: Datas d efluente após o tra		C				
Tabela 3: Valore afluente e efluente turbide experimento	te, abrangen ez,	do as variáve para	is: pH, DQO as	, sólidos totais, épocas	fixos e voláteis, analisadas	fósforo no
Tabela 4: Valore sólidos totais, f experimento	ïxos e volá	áteis, fósforo	e turbidez	, para as 7 é	pocas abrangid	as pelo

LISTA DE QUADROS

Quadro I – Estudos realizados com diferentes meios de suporte para filtros anaeróbi	ios com as
respectivas eficiências em temos de remoção de sólidos totais, turbidez e matéria	a orgânica
(DBO e DQO) no tratamento de efluentes	26
CAPÍTULO I	
Quadro 1: Identificação dos modos vibracionais presentes no aspecto FTIR para a a	amostra de
EVA	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais aspectos relacionados a água residuária da suinocultura que podem gerar impactos ambientais negativos ao meio ambiente19
Figura 2: Tipos e finalidades dos processos de tratamento de efluentes20
Figura 3: Classificação dos sistemas anaeróbios de tratamento de efluente23
CAPÍTULO I
Figura 1:Estrutura Química do Etileno, Acetato de Vinila e do Poli(etileno-co-acetato de vinila)
Figura 2: Etileno Acetato de Vinila (EVA) na forma de aparas e grânulos de coloração cinza
Figura 3: Representação gráfica do Ponto de Carga Zero do EVA39
Figura 4: Difratograma de raios X obtido para o resíduo de EVA40
Figura 5: Espectros de FTIR das amostras de EVA41
Figura 6: Curva de Análise Termogravimétrica para a amostra do resíduo de EVA43
CAPÍTULO II
Figura 1: Banca experimental composta por 4 filtros anaeróbios confeccionado com tubos de PVC
Figura 2: Filtros anaeróbios preenchidos com meio de suporte de EVA com granulometrias de 2-3mm (a), 30mm (b) e 50-74mm (c) e brita (d)53
Figura 3: Amostras de Água Residuária da Suinocultura (ARS) bruta (a) e após tratamento em filtros anaeróbios preenchidos com meio de suporte de EVA com granulometrias de 2-3mm (b), 30mm (c) e 50-74mm (d) e brita (e) para a época 7
Figura 4: Gráfico de barras com valores de pH e respectivos intervalos de confiança para os tratamentos 0, 1, 2, 3 e 4, para as 7 épocas abrangidas pelo experimento63
Figura 5: Gráfico de barras com valores de DQO e respectivos intervalos de confiança para os tratamentos 0, 1, 2, 3 e 4, para as 7 épocas abrangidas pelo experimento
Figura 6: Gráficos das médias das variáveis pH, DQO, sólidos totais, fixos e voláteis, fósforo e turbidez para a amostra bruta (0) e para os tratamentos1, 2, 3 e 4 nas época: 1 (a/b), 2 (c/d), 3 (e/f), 4 (g/h), 5 (i/j), 6 (k/l) e 7 (m/n)70

Figura 7: Gráfico de Pesos para as variáveis analisadas, abrangendo os tratamentos ($0, 1, 2, 3, \epsilon$
4, para toas as 7 épocas abrangidas pelo estudo	72
Figura 8: Gráfico de escores para as variáveis estudadas	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT - Associaç	ão Brasileira	de Normas	Técnicas
-----------------	---------------	-----------	----------

ABPA - Associação Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ARS - Água Residuária da Suinocultura

Co - Concentração da variável analisada na ARS afluente;

Cf - Concentração da variável analisada na ARS efluente.

CO - Monóxido de Carbono

CO₂ - Dióxido de Carbono

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

Cu - Cobre

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DRX - Difração de Raios X

EVA - Etileno Acetato de Vinila

Fe – Ferro

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

K - Potássio

L - Litros

M - Magnésio

mm - milímetro

Mn - Manganês

η - Eficiência do tratamento para a variável analisada,em %;

Na - Sódio

NBR - Norma Técnica Brasileira

P - Fósforo

PCA - Análise de Componentes Principais

PCZ - Ponto de Carga Zero

pH - Potencial Hidrogeniônico

PVC - Policloreto de Vinila

ST - Sólidos Totais

TDH - Tempo de Detenção Hidráulica

TG - Análise Termogravimétrica

Zn - Zinco

RESUMO

Considerando os impactos ambientais negativos provocados pelo descarte inadequado de diversos resíduos sólidos, o resíduo de Etileno Acetato de Vinila (EVA), material amplamente utilizado na indústria calçadista, pode vir a se constituir em uma alternativa de meio de suporte para o tratamento da Água Residuária da Suinocultura (ARS). O objetivo principal do presente estudo foi avaliar a eficiência do resíduo de EVA como meio de suporte para filtros anaeróbios no tratamento da água residuária da suinocultura (ARS). Dessa maneira, foi realizada a caracterização do resíduo do EVA por meio do teor de cinzas, ponto de carga zero (PCZ), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). Posteriormente foi avaliada a eficiência do meio suporte no tratamento da ARS, por meio de análises laboratoriais da ARS bruta e tratada nos filtros preenchidos com três granulometrias distintas de EVA (2-3 mm – Tratamento 1; 30 mm - tratamento 2; 50-76 mm - tratamento 3; e brita 04 - tratamento 4) em 7 épocas. Com relação às características do EVA analisado, foi obtido um elevado teor de cinza, ponto de Carga Zero estabelecido entre a faixa de pH entre 7 e 8, estrutura semicristalina e perda de massa, em torno de 280°C e de 480°C, referentes à degradação do vinil acetato e da parte olefínica respectivamente. Com relação à eficiência do tratamento da ARS, observou-se que, para o pH, todas as amostras após tratamento tiveram valores na faixa entre 6-9. Na época 3 houve melhores eficiências em relação à DQO sendo que o EVA com granulometria média (30mm) e grande (50-74 mm) foram mais eficazes na remoção de matéria orgânica. Os resultados para sólidos totais e voláteis foram variáveis, não apresentando uma tendência. Considerando os valores de fósforo total, as melhores eficiências (acima de 60%) foram obtidas na época 3, independente do tratamento. A melhor remoção da turbidez foi obtida a partir da época 3 para o tratamento 1. Por meio da análise quimiométrica dos dados, obteve-se para a primeira componente principal (PC1), 69,07 % da variabilidade dos dados, enquanto para a segunda

18

(PC2), 16,22%, totalizando 85,29 da variância total. Não houve diferença dos tratamentos com

granulometrias médias e grandes quando comparados com a metodologia padrão (uso da brita,

tratamento 4). O EVA com granulometrias de 30mm e na faixa de 50-74mm pode ser utilizado

como material filtrante em reatores anaeróbios de leito fixo, sendo essa uma alternativa viável

para a destinação desse resíduo oriundo da indústria calçadista.

Palavras-chave: efluente, polímero, filtros anaeróbios.

ABSTRACT

Considering the negative environmental impacts caused by the inadequate disposal of several solid wastes, the Ethylene Vinyl Acetate (EVA) waste, a material widely used in the footwear industry, may become an alternative means of support for the treatment of Waste Water of Swine Farming (ARS). The main objective of the present study was to evaluate the efficiency of EVA waste as a support medium for anaerobic filters in the treatment of swine wastewater (ARS). Thus, the characterization of the EVA residue was carried out by means of ash content, zero charge point (PCZ), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TG). Subsequently, the efficiency of the support medium in the treatment of ARS was evaluated by means of laboratory analysis of crude and treated ARS in filters filled with three different EVA particle sizes (2-3 mm - Treatment 1; 30 mm - treatment 2; 50-76 mm - treatment 3; and gravel 04 - treatment 4) in 7 seasons. Regarding the characteristics of the analyzed EVA, a high ash content was obtained, Zero Charge point established between the pH range between 7 and 8, semi-crystalline structure and mass loss, around 280°C and 480°C, referring to the degradation of the vinyl acetate and the olefinic part respectively. Regarding the efficiency of ARS treatment, it was observed that, for pH, all samples after treatment had values in the range between 6-9. In época 3, there were better efficiencies in relation to COD, and EVA with medium (30mm) and large (50-74 mm) grains were more effective in removing organic matter. The results for total and volatile solids were variable, not showing a trend. Considering the values of total phosphorus, the best efficiencies (above 60%) were obtained in Season 3, regardless of the treatment. The best turbidity removal was obtained from Season 3 for treatment 1. Through the chemometric analysis of the data, 69.07% of the data variability was obtained for the first main component (PC1), while for the second (PC2), 16.22%, totaling 85.29 of the total variance. There was no difference between treatments with medium and large particle sizes when compared to the standard methodology (use of gravel, treatment 4). EVA with particle sizes of 30mm and in the range of 50-74mm can be used as a filtering material in anaerobic fixed bed reactors, which is a viable alternative for the disposal of this waste from the footwear industry.

Keywords: effluent, polymer, anaerobic filters

1. INTRODUÇÃO

As demandas humanas por alimentos, vestuários, itens tecnológicos, entre outros, têm impulsionado enorme variedade de setores industriais responsáveis por atender as necessidades cada vez mais crescentes e diversificadas. A produção e o consumo de produtos e serviços acabam gerando grandes volumes de resíduos e efluentes, com diferentes características, que necessitam receber tratamento adequado para não promoverem impactos negativos ao meio ambiente.

Nesse contexto, destaca-se o setor industrial alimentício referente à criação de suínos que tem como objetivo o abate e fornecimento para alimentação humana, sendo uma carne de características leve, saborosa, versátil e com preço mais acessível quando comparada à carne de gado, sendo uma das mais consumida no mundo (ABPA, 2018).

O maior passivo ambiental da produção de carne suína se encontra na geração de efluentes. A água residuária da suinocultura (ARS) apresenta elevada carga orgânica e os tratamentos biológicos são os mais indicados para efluentes com esse perfil. Dentre os tratamentos biológicos, os filtros anaeróbios destacam-se pela simplicidade de aplicação. De acordo com Ávila (2005), diante das condições ambientais, culturais e econômicas do Brasil, soluções funcionalmente simples são as que adotam processos menos mecanizados e reatores mais fáceis de construção e operação. Nesse contexto, a aplicação de soluções funcionalmente simples e, por conseguinte, com melhor relação custo/benefício, pode revelar-se vantajosa.

Os filtros anaeróbios são estruturas de contato por onde o efluente passa por um biofilme formado no meio de suporte contido dentro do reator. Dentre outras funcionalidades, o meio de suporte é responsável pela adesão dos microrganismos. Vários tipos de materiais têm sido utilizados como meio de suporte em filtros anaeróbios, sendo a brita o mais comumente adotado no Brasil (CHERNICHARO, 1997).

Chernicharo (1997), infere que mais importante que o tipo de meio de suporte empregado seria a forma do mesmo, pois uma parcela significativa da biomassa ocorre como flocos suspensos retidos nos espaços vazios do meio de suporte (retenção intersticial).

Na busca por materiais de suporte alternativos, disponíveis e de baixo custo, surge a possibilidade de utilizar o resíduo de Etileno Acetato de Vinila (EVA) da indústria calçadista. O EVA é um composto microporoso, formado por resina de poli- (etileno-co-vinil acetato), agente de expansão, agente reticulante, cargas ativadoras e auxiliares de processo, além de outros polímeros, como a borracha. Tal material é amplamente utilizado na indústria calçadista para confecção de saltos, solas e palmilhas (ILDEFONSO, 2007). Por não ser um material biodegradável e possuir grande volume, sua destinação final, que geralmente é a disposição em aterros, fica inviável. Dessa forma, torna-se essencial que as empresas produtoras encontrem alternativas para o descarte ou reaproveitamento dos resíduos de EVA (SILVA, 2016).

Diante disso, buscou-se por meio da presente pesquisa, avaliar a eficiência do resíduo de EVA da indústria calçadista como meio de suporte de filtros anaeróbios no tratamento da água residuária da suinocultura.

A dissertação foi organizada com os elementos pré-textuais, objetivos, introdução, revisão da literatura e com os seguintes capítulos:

Capítulo 1 – Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno Acetato de Vinila – EVA: no capítulo são descritos os resultados da caracterização do resíduo de EVA proveniente de indústria calçadista, com vistas à aplicação desse resíduo como material de suporte para filtros anaeróbios.

Capítulo 2 - Influência da granulometria do meio suporte etileno acetato de vinila (EVA) em filtros anaeróbicos no tratamento de água residuária da suinocultura: no capítulo são descritos a eficiência de filtros anaeróbicos, tendo como meio suporte o EVA com diferentes granulometrias no tratamento da ARS tendo como base de comparação o tratamento em filtros anaeróbios com enchimento convencional de brita.

2. OBJETIVOS

2.1.Objetivo Geral

Avaliar a eficiência do resíduo de EVA da indústria calçadista como meio de suporte em filtros anaeróbios no tratamento da água residuária da suinocultura.

2.2. Objetivos Específicos

- I. Caracterizar os Resíduos de Copolímeros de Etileno Acetato de Vinila EVA.
- II. Avaliar a influência da granulometria do meio suporte Etileno Acetato de Vinila (EVA) em filtros anaeróbicos no tratamento de Água Residuária da Suinocultura (ARS).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.Produção de Suínos e geração de efluentes

De acordo com a Associação Brasileira de Produção Agropecuária - ABPA (2020), o Brasil ocupa o quarto lugar no ranking de produção de carne suína, perdendo para China, União Europeia e Estados Unidos. Em 2019, a produção nacional de carne suína foi de 3.983 mil toneladas, o que representou 3,90% da produção mundial que foi calculada em 101.977 mil toneladas. Do total produzido no país em 2019, 81% abasteceu o mercado interno, cujo consumo anual foi de 15,3 kg/hab; já as exportações representaram 19% da produção, gerando uma receita de 1.597 milhões de dólares (ABPA, 2020).

A produção de suínos no Brasil é realizada, majoritariamente, em sistemas convencionais, caracterizados usualmente por edificações contendo piso de concreto ripado total ou parcial, paredes compactas, forros e baias que dividem os animais em pequenos grupos, tais estruturas são denominadas de granjas suinícolas (DE OLIVEIRA & NUNES, 2002).

Os sistemas produtivos nas granjas suinícolas têm sido intensificados devido à demanda crescente por carne suína no país, ocasionando, muitas vezes, alta concentração de animais em pequenas áreas (OZA, et al, 2019). Diante desse cenário, torna-se ainda mais necessário que ocorra um manejo adequado nas granjas, evitando-se que os aspectos ambientais inerentes à atividade gerem impactos negativos ao meio ambiente.

Um dos aspectos ambientais de maior importância e que deve ser considerado nos sistemas de produção de suínos está relacionado ao uso da água na gestão diária das granjas. Os principais usos desse recurso estão relacionados à saciedade animal e limpeza dos dejetos, gerando grandes volumes de efluentes. O tipo de manejo utilizado, modelo de bebedouro, sistema de higienização adotado, frequência e volume de água utilizada, número de animais, fase fisiológica do ciclo produtivo, tipo e composição da ração e as características ambientais

(temperatura e umidade relativa), influenciam diretamente no volume e composição da água residuária da suinocultura (ARS) (OLIVEIRA, 2002; SOUZA et al, 2016).

Para o cálculo do volume da ARS gerada na granja, deve-se considerar, genericamente, que a cada litro de água consumida por suíno, o que inclui a soma da ingestão e desperdício, são gerados em média 0,5 a 0,6 litros de efluente, sendo que em sistemas com má gestão de água, este quociente poderá ser superior (SOUZA et al, 2016). Para Oliveira (2002), uma granja em Ciclo completo com 80 matrizes produz cerca de 8.000 L/dia, 12.000 L/dia e 16.000 L/dia de efluente para dejetos "pouco diluído", "medianamente diluído" e "muito diluído" respectivamente.

No que concerne à composição da ARS, esta é constituída por urina, fezes, resíduos de ração, cerdas, poeira, material particulado e água (desperdício dos bebedouros, limpeza, chuva). O efluente da suinocultura, possui geralmente coloração escura, consistência variável entre líquida, pastosa ou sólida, elevadas concentrações orgânicas, odor desagradável, volume oscilante e características físicas, químicas e biológicas variáveis (SOUZA et al, 2016). Além disso, a ARS possui o excesso de nutrientes presente na ração fornecida aos animais e que são eliminados na forma de fezes e urina, dentre os quais destaca-se o nitrogênio, fósforo e potássio (DE OLIVEIRA & NUNES, 2002).

Devido à sua composição e elevado volume gerado, os dejetos líquidos da suinocultura possuem um alto potencial poluidor, devendo receber atenção adequada. No Brasil, quando se trata de produção animal, não é comum a utilização de sistemas de tratamentos para os efluentes e sim tecnologias e sistemas de manejo para aproveitamento ou simplesmente distribuição no solo ou meio hídrico (OZA, et al, 2019).

Na hipótese de reaproveitamento, uma alternativa viável para o efluente da suinocultura é a fertirrigação, porém, quando a produção dos elementos fertilizantes é maior que as necessidades das culturas ou quando o efluente gerado for causador de uma situação de risco de poluição aos mananciais de água, do ar ou fonte de odores desagradáveis, é indicado um tratamento que anteceda essas etapas para que esse não cause reações adversas ao estabelecimento ou desenvolvimento das culturas adubadas e/ou impactos negativos ao meio ambiente (DE OLIVEIRA & NUNES, 2002). Além disso, é possível que a geração de efluentes na granja seja maior que a demanda agronômica da propriedade, ou ainda, que esse reaproveitamento não seja possível.

Em caso de lançamento da ARS sem tratamento prévio diretamente no solo, os principais impactos ambientais negativos relacionados são a infiltração do nitrogênio no solo e

o escoamento superficial do fósforo, além de outros aspectos que estão apresentados na Figura 1.

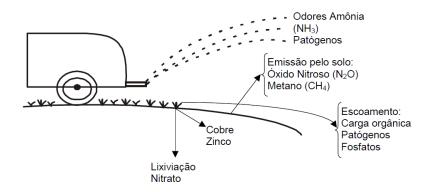


Figura 1: Principais aspectos relacionados a água residuária da suinocultura que podem gerar impactos ambientais negativos ao meio ambiente.

Fonte: DE OLIVEIRA & NUNES, 2002

Já para o lançamento em corpo hídrico receptor, faz se necessário a observância das diretrizes que regulam tal ato. No Brasil, a resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre as condições e padrões para o lançamento de efluentes, estabelece em seu Art.3 que: "Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis". A inobservância desses padrões pode ocasionar, entre outros impactos, a depleção do oxigênio dissolvido no meio aquático e/ou eutrofização.

À vista disso, torna-se evidente a importância do tratamento da ARS, que por se tratar de um sistema contendo diversos compostos orgânicos, pode ser degradado por via anaeróbia, sendo esse o processo mais econômico e eficiente quando os dejetos são facilmente biodegradáveis (CHERNICHARO, 1997). De acordo com Miele (2017), os métodos mais aplicados no tratamento da ARS são a compostagem e a biodigestão, há ainda um conjunto de meios e de tecnologias que permitem maior eficiência no manejo do efluente, como: boas práticas de gestão e uso racional da água e da ração, a adoção de equipamentos para a separação das fases líquidas e sólidas dos dejetos, bem como tecnologias inovadoras no tratamento de dejetos e efluentes da biodigestão (lagoas de tratamento, e uso de microalgas).

Outra opção de tratamento biológico por via anaeróbia, são os filtros, que possuem vantagens como: simplicidade operacional, baixo consumo energético, baixo custo de operação

e baixa demanda de área. (ALMEIDA, 2007). Outrossim, os filtros são muito indicados para a disposição pós tratamento do efluente no solo, não somente por infiltração, mas também para irrigação, desde que sejam observadas as preocupações com microrganismos patógenos (CHERNICHARO, 1997).

3.2.Filtros Anaeróbios

Os métodos de tratamento de efluentes dividem-se em operações e processos unitários que juntos compõem o sistema de tratamento. De maneira geral, os processos são classificados como preliminar, primário e secundário, cada processo possui finalidade própria, como pode ser observado na Figura 2.

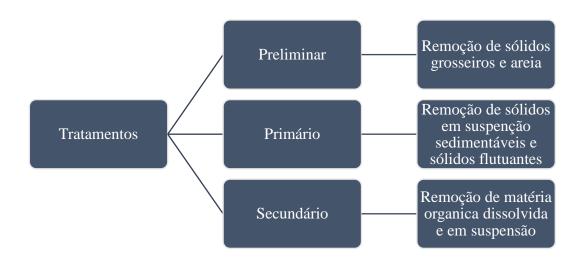


Figura 2: Tipos e finalidades dos processos de tratamento de efluentes.

Fonte: Adaptado de CHERNICHARO (1997).

Para o tratamento de efluentes com elevada carga orgânica, como é o caso da ARS, recomenda-se os processos de tratamento secundário, também conhecidos como biológicos, pois estes possuem como função principal a remoção da matéria orgânica, sendo na maioria das vezes aplicados depois do tratamento primário (CHERNICHARO, 1997). Os processos biológicos de tratamento de efluente podem ser aeróbios ou anaeróbios. A baixa geração de lodo e a produção de gás metano são as principais vantagens dos tratamentos anaeróbios em face ao aeróbio (CHERNICHARO, 1997).

Em termos comparativos, Chernicharo (2007) infere que nos sistemas aeróbios somente cerca de 40 a 50% da matéria orgânica é convertida em gás carbônico (CO₂). Uma grande

porcentagem (cerca de 30 a 40%) da matéria orgânica é incorporada como biomassa microbiana, constituindo o lodo excedente do sistema, cerca de 5 a 15% do material orgânico se mantém como não degradado. Já nos sistemas anaeróbios, a maior parte do material orgânico biodegradável é convertido em metano (50 a 70%) e sai do reator na fase gasosa. Apenas uma pequena parte da matéria orgânica se transforma em lodo (5 a 15%). O material não convertido (10 a 30%) sai do reator como material não degradado.

Ademais, outras vantagens do sistema anaeróbio são: baixo consumo de energia; baixos custos de implantação e operação; tolerância a elevadas cargas orgânicas; possibilidade de operação com elevados tempos de retenção de sólidos e baixos tempos de detenção hidráulica e capacidade de preservação da biomassa, sem alimentação do reator por vários meses.

Em contrapartida, os processos anaeróbios possuem desvantagens como: remoção insatisfatória de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e patógenos; possibilidade de distúrbios devido a choque de cargas orgânicas e hidráulicas, presença de compostos tóxicos ou ausência de nutrientes; a partida do processo pode ser dada de forma lenta na ausência de lodo inoculante e possibilidade de geração de maus odores e problemas de corrosão, porém, esses são controláveis (CHERNICHARO, 1997).

Apesar das desvantagens atribuídas ao sistema, Stets (2008) utilizando filtro anaeróbio para tratamento de efluente de abatedouro, afirmou que durante o processo, além da remoção do carbono orgânico, elementos como o nitrogênio e o fósforo tiveram uma redução acentuada. Orrico Jr et al (2010), em trabalho cujo objetivo era tratar dejetos bovinos em reator anaeróbio constataram reduções de coliformes totais e fecais acima de 99,98%, demonstrando a eficiência do processo de biodigestão anaeróbia na remoção de microrganismos indicadores de poluição fecal.

A digestão anaeróbia nos sistemas de tratamento dá-se por meio de quatro etapas, sendo elas:

i) Hidrólise e acidogênese – ocorre a hidrólise dos compostos particulados complexos (polímeros), em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores) possibilitando que estes atravessem as paredes celulares das bactérias fermentativas. Em seguida, as bactérias acidogênicas, convertem as moléculas menores em compostos mais simples como a acetato, hidrogênio, dióxido de carbono e outros ácidos como o propiônico e butírico, além disso, novas células bacterianas são formadas (CHERNICHARO, 1997; SAMPAIO, 1996).

- ii) Acetogênese as bactérias sintroficas acetogênicas oxidam os compostos orgânicos intermediários como o propionato e butirato, transformando-os em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, substratos apropriados para os microorganismos metanogênicos (CHERNICHARO, 1997).
- Homoacetogênese as bactérias homoacetogênicas reduzem parte do dióxido de carbono a acetato, utilizando o hidrogênio como doador de elétrons (SAMPAIO, 1996).
- iv) Metanogênese os microrganismos metanogênicos (do domínio *Archea*) transformam o ácido acético e hidrogênio em metano e gás carbônico, componentes do biogás. Devido a sua baixa solubilidade, o metano é rapidamente separado da fase liquida, já o dióxido de carbono, apresenta maior solubilidade em água, podendo ser liberado como gás, mas também dissolvido no efluente (CHERNICHARO, 1997).

Para obter-se êxito nas etapas da digestão anaeróbia, faz-se necessário um controle rigoroso das condições ambientais do meio, já que este processo depende de um balanço delicado requerido para a interação dos microrganismos fermentativos e metanogênicos, (CHERNICHARO, 1997). Os principais requisitos ambientais da digestão anaeróbia são: nutrientes (nitrogênio, fósforo, enxofre, micronutrientes como o ferro); temperatura; pH, alcalinidade e ácidos voláteis e presença de compostos tóxicos (SOUZA, 1984; VON SPELING, 1996; CHERNICHARO, 1997).

Os sistemas anaeróbios para o tratamento de efluentes mais relevantes são classificados de acordo com dois grupos, sistemas convencionais e sistemas de alta taxa (CHERNICHARO, 1997), conforme observa-se na Figura 3.

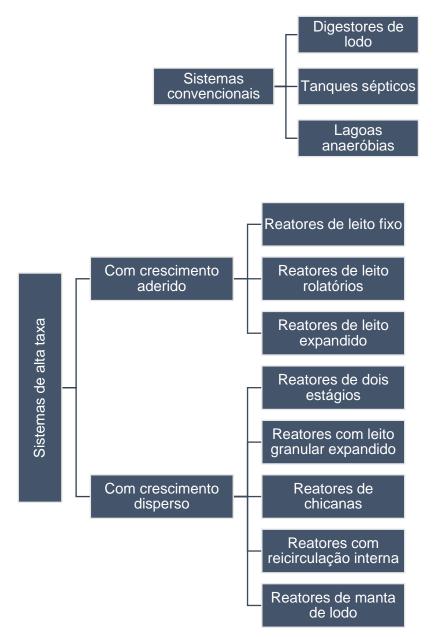


Figura 3: Classificação dos sistemas anaeróbios de tratamento de efluente.

Fonte: Adaptado de Chernicharo (1997).

Dentre os sistemas de alta taxa, os reatores de leito fixo, também denominados como filtros anaeróbios são tecnologias que consistem basicamente em tanques contendo leito de pedras ou outro material inerte, onde haverá o desenvolvimento e aderência de microrganismos. Embora sejam mais indicados para pós-tratamento, os filtros anaeróbios podem ser utilizados como unidade principal de tratamento (ÁVILA, 2005).

O surgimento dos filtros anaeróbios é creditado à década de 1950, sendo o trabalho de Young e McCarty do ano de 1969 citado como detentor de boa parcela do interesse por este tipo de reator. No Brasil, os filtros anaeróbios têm sido utilizados desde 1970, se tornando mais popular a partir de 1982 quando a ABNT, através da NBR 7229/1982, incorporou diretrizes básicas para projeto e construção de filtros anaeróbios, incentivando o seu uso como unidades de pós-tratamento dos efluentes de tanques sépticos. Em 1997 a NBR 13969 intitulada: "Tanques Sépticos – Unidades de Tratamento Complementar e Disposição Final dos Efluentes Líquidos – Projeto, Construção e Operação", foi publicada pela ABNT e apresenta de forma detalhada os aspectos operacionais de modelos de filtros anaeróbios (ABNT – NBR 13969/1997; ABNT – NBR 7229/1982; ÁVILA, 2005; BAETTKER, 2015).

O principal fenômeno que ocorre nos filtros anaeróbios é a percolação do efluente através do meio de suporte, permitindo a formação de um biofilme composto de microrganismos que irão catalisar os processos biológicos (CHERNICHARO & ALMEIDA, 2013). O biofilme é uma matriz biológica ativa, de consistência gelatinosa, contendo fungos, bactérias facultativas, aeróbias e anaeróbias, algas e protozoários; frequentemente desenvolve-se ainda no sistema, macrorganismos como larvas e insetos (ALMEIDA, 2007)

Os processos biológicos realizados pelos microrganismos nos filtros anaeróbios envolvem a conversão da matéria orgânica de cadeia molecular mais complexa em substâncias mineralizadas, resultado de reações de oxidação e redução a nível intracelular, acarretando a formação de colônias de microrganismos, gás carbônico e moléculas de água. Durante esse processo, além da remoção do carbono orgânico, outros elementos como o nitrogênio e o fósforo podem ser envolvidos na atividade microbiana, resultando em uma remoção parcial destes nutrientes a partir do efluente (SAMPAIO, 1996; VON SPERLING, 2000).

Nesse sentido, observa-se que as atividades biológicas dos microrganismos se iniciam a partir do contato do efluente com o meio de suporte, o que afirma a importância desse componente para o êxito do tratamento realizado por meio do filtro anaeróbio.

3.3. Meios de Suporte

As finalidades principais do meio de suporte são: atuar como dispositivo para separar os sólidos dos gases; ajudar a promover a uniformização do escoamento no reator; melhorar o contato entre os constituintes do despejo afluente e os sólidos biológicos contidos no reator; permitir o acúmulo de grande quantidade de biomassa e consequente aumento de detenção celular; ademais, atua como barreira física, evitando o carreamento externo dos sólidos (CHERNICHARO, 1997).

O tipo de material de suporte influencia diretamente na eficiência do reator, pois o número e tipos de células que aderem em cada meio de suporte podem variar de acordo com as características do material. Por esse motivo, torna-se importante conhecer quais as principais propriedades do material que será adotado, como tamanho, volume dos poros, área superficial, dentre outras. (BAETTKER, 2015).

Os materiais de suporte comumente usados são a brita 4 e os anéis de plástico. A ABNT - NBR 13969/1997, salienta que o meio de suporte escolhido deve ser resistente ao meio corrosivo, evitando-se o emprego de materiais passiveis de desgastes ou deformações ao longo do tempo. Além disso o material deve ser inerte e não causar efeito tóxico na biomassa; deve apresentar durabilidade e custo acessível e possuir características e propriedades que sejam apropriadas à fixação dos microrganismos (BAETTKER, 2015).

Alguns pesquisadores têm procurado demostrar a aplicabilidade e viabilidade de novas alternativas para o material de enchimento de filtros anaeróbios. Lo Monaco *et al* (2009; 2011), analisou sequencialmente fibras de coco e pergaminho de grãos de café como meio de suporte. Santos *et al* (2017) utilizou a bucha vegetal e a brita; Oza *et al*. (2017), testou o bambu e a brita; Ávila (2005) comparou o tratamento com anéis de plástico, brita e cubo de espumas; Tonetti *et al*. (2011) fez uso do bambu.

No Quadro 01 estão apresentados alguns estudos realizados, com os respectivos meios de suporte utilizados e a eficiência do tratamento em termos de remoção de sólidos totais, turbidez e matéria orgânica (DBO e DQO).

Quadro 01 – Estudos realizados com diferentes meios de suporte para filtros anaeróbios com as respectivas eficiências em termos de remoção de sólidos totais, turbidez e matéria orgânica (DBO e DQO) no tratamento de efluentes.

		Granulometria		Tempo	Tempo de	Eficiência do Processo			
Autor/Ano	Tipo de Material de Suporte	ou Diâmetro do Material de Suporte	Tipo de Efluente	de	Detenção Hidráulica	ST	Turbidez	DBO	DQO
LO MONACO, P. A. V.et al.(2009)	Fibras de Coco	4-8 mm	Suinocultura	-	-	Remoção de 40-60%	-	-	-
SANTOS, M. M. et al (2017)	Bucha Vegetal	120 mm	Suinocultura	3 meses	12 horas	25,34	70,68	23,83	-
OZA, E.F. et al (2018)	Brita	-	Suinocultura	3 meses	12 horas	24,89	83,74	22,7	-
OZA, E.F. et al (2018)	Bambu	30 mm	Suinocultura	3 meses	12 horas	24,29	70,57	23,42	-
ÁVILA, R.O. (2005)	Anéis de plástico	170 mm	Esgoto sintético	6 meses	-	-	-	68,2	68,5
ÁVILA, R.O. (2005)	Brita	64 mm	Esgoto sintético	6 meses	-	-	-	67,4	73,6
ÁVILA, R.O. (2005)	Cubos de Espuma	30 mm	Esgoto sintético	6 meses	-	-	-	62,4	68,4
TONETTI, A. L. et al (2011)	Bambu	30 mm	Doméstico	10 meses	9 horas	-	-	71	76
OLIVEIRA, A.P.S (2017)	Bagaço de cana de açúcar	2-8 mm	Suinocultura	7 horas	-	40	-	-	-
BAETTKER, E. C. (2015)	Carvão ativado	0,8 mm	Água Residuária Sintética	7 meses	12, 8 e 4 horas	-	-	-	94
BAETTKER, E. C. (2015)	Cerâmica de argila	3 mm	Água Residuária Sintética	7 meses	12, 8 e 4 horas	-	-	-	81

BAETTKER, E. C. (2015)	Pneu automotivo	0,6-4 mm	Água Residuária Sintética	7 meses	12, 8 e 4 horas	-	-	-	88
OZA, E.F. et al (2019)	Brita	50-76 mm	Suinocultura	7 meses	12 horas	83.27	57.60	80	-
OZA, E.F. et al (2019)	Bambu	20 mm	Suinocultura	7 meses	12 horas	82.83	77.56	65	-
OZA, E.F. et al (2019)	Bucha Vegetal	120 mm	Suinocultura	7 meses	12 horas	45.46	50.98	65	-
OZA, E.F. et al (2019)	Espuma de colchão	30 mm	Suinocultura	7 meses	12 horas	85.31	64.38	65	-
OLIVEIRA, A.P.S et al (2017)	Palha de feijão	2-8 mm	Suinocultura	-	-	40-60	83,0	-	-
LO MONACO, P. A. V.et al.(2011)	Pergaminhos de grãos de café	2-3 mm	AR do processamento de fruto cafeeiro	-	-	Ocorreu aumento da concentração	-	-	-
LO MONACO, P. A. V.et al.(2004)	Serragem de madeira	0,84–1,19 mm 1,19-2,0 mm 2,0-2,83 mm	Suinocultura	-	-	Melhor eficiência para a maior granulometria na faixa de 70%	-	Maior eficiência para a granulometria maior. Remoção entre 10-70% para as três faixas	Maior eficiência para a granulometria maior. Remoção entre 70-80% para as três faixas
								granulométricas.	granulométricas.

Fonte: Autora, 2020.

Uma nova alternativa de meio de suporte seria o resíduo de EVA das indústrias calçadistas. Vale ressaltar o pioneirismo no uso desse tipo de material, pois não foram encontrados trabalhos empregando o EVA para tal finalidade. Salienta-se que de acordo com Tonetti *et al.* (2011), é de extremo interesse para o saneamento de pequenas localidades estudos com o emprego de materiais disponíveis na região onde se almeja a instalação do sistema de tratamento.

Considerando o EVA, torna-se importante destacar que o Brasil é o quarto maior produtor de calçados do mundo, em 2018 a produção foi de 944 milhões de pares, ficando atrás da China, Índia e Vietnã. A Bahia ocupa o sexto lugar na lista dos maiores estados produtores, sendo responsável por 5,7% da produção nacional, com 53,5 milhões de pares de calçados produzidos em 2018 (ABICALÇADOS, 2019).

No contexto municipal, destaca-se que Itapetinga, localizada no sudoeste baiano, que em 1997, teve o seu cenário econômico, que outrora era voltado à agropecuária, transformado devido à instalação da indústria de calçados Azaléia Nordeste LTDA, que atualmente pertence ao grupo Vulcabras Azaleia. De acordo com Oliveira (2002), na época de sua instalação a Calçados Azaléia era a maior produtora de calçados femininos da América Latina, a unidade de Itapetinga produzia 50 mil pares de calçados o que correspondia a um terço da produção total da empresa.

A indústria de calçados gera em seu processo produtivo, os seguintes resíduos: couro, EVA, PVC, metais, tecido, celulose, sintético, entre outros. Dentre esses, destaca-se o EVA, um copolímero caracterizado pela durabilidade, flexibilidade, tenacidade, transparência, natureza atóxica, baixo custo relativo, entre outros (SILVA, 2016).

O EVA surgiu na indústria calçadista como substituto do couro, até então o material mais usado para a fabricação de calçados. A substituição do couro pelo polímero de EVA foi um direcionamento de mercado, pois este material possibilita uma grande variedade de cores aos calçados e a possibilidade de diversos designes aos solados, além de ter um preço menor. Além disso, para transformar a pele crua em couro, usam-se produtos químicos como o cromo, sendo esse um metal de transição, podendo ser tóxico para o ser humano dependendo da sua forma de oxidação (DE MOURA, 2012). A partir disso, combinando as suas várias formas e cores, o EVA se tornou destaque no mercado (SANTIAGO, 2008).

O EVA é um polímero termofixo (uma vez moldado, não permitem a possibilidade de fusão), o que impossibilita a sua reinserção no processo produtivo e possui natureza plástica, podendo demorar em torno de 450 anos para a sua decomposição (PAULA, 2011; SILVA,

2016). É uma substancia orgânica e em seu estado natural não oferece riscos à saúde humana, contudo, ainda que seja um resíduo sólido classificado como não perigoso e atóxico, o EVA não é biodegradável (ILDEFONSO, 2007).

Ainda que seja um resíduo sólido classificado como não perigoso e atóxico, o EVA não é biodegradável. O seu descarte deve ser feito de acordo com as regulamentações federais, estaduais ou municipais, sendo geralmente aterrados ou incinerados. Devido ao grande volume, a destinação final em aterros fica inviável, já quando o destino final é a incineração, há o risco de liberação de gases tóxicos como CO₂, CO, fumaça, hidrocarbonetos e possíveis traços de acroleina (SILVA, 2016; ILDEFONSO, 2007).

Desse modo, é notável a necessidade de adoção de medidas alternativas para que ocorra a gestão ambientalmente favorável desse tipo de resíduo, sendo uma possibilidade o reaproveitamento do EVA como material de suporte para filtros anaeróbios.

O EVA, apresenta, a princípio, potencial para ser utilizado em reatores com biomassa imobilizada, visto que atendem aos critérios para a escolha do meio suporte de acordo com Baettker (2015): são inertes, não causam efeito tóxico na biomassa, possui durabilidade e custo acessível e características e propriedades favoráveis à fixação dos microrganismos. Ademais, essa aplicabilidade do EVA proporcionará ofertar uma nova funcionalidade a um material que anteriormente seria descartado, agregando valor ao mesmo.

CAPÍTULO I

Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno Acetato de Vinila – EVA

Janiny Souza Silva Flávia Mariani Barros Alexilda Oliveira de Souza

RESUMO

O Etileno Acetato de Vinila (EVA) é um copolímero termofixo amplamente utilizado em diversos setores. Uma das suas principais aplicações é na produção de calçados, cujo processo não aproveita integralmente o material e leva à geração de elevadas quantidades de resíduos. É importante destacar que, por sua natureza plástica, o EVA demora em torno de 450 anos para a sua decomposição no ambiente e o seu descarte inadequado pode causar sérios problemas ambientais. Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar o resíduo de EVA oriundo de uma indústria calçadista, com vistas ao seu reaproveitamento como meio filtrante em reator anaeróbio. O material foi caracterizado a partir da determinação do teor de cinzas, ponto de carga zero (PCZ), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). O elevado teor de cinza obtido (11,94 % ±0,3) indicou a presença de grande quantidade de compostos inorgânicos na estrutura do copolímero. De acordo com o PCZ verificou-se que a faixa de eletroneutralidade de carga na superfície do EVA ocorreu na faixa de pH entre 7 e 8. O perfil de difração demonstrou uma estrutura semicristalina e os principais picos observados são característicos de uma fase cristalina do carbonato de cálcio denominada aragonita. O espectro FTIR apresentou as principais bandas do EVA, bem como do íon carbonato proveniente da carga inorgânica. O resultado de TG evidenciou duas etapas de perda de massa, em torno de 280°C e de 480°C, referentes à degradação do vinil acetato e da parte olefínica respectivamente. A partir da determinação das características físico-químicas e estruturais do resíduo do EVA será possível compreender as possíveis interações do mesmo no sistema de filtragem em que será utilizado como material suporte.

Palavras-chave: resíduos, polímeros, filtros anaeróbios.

ABSTRACT

Ethylene Vinyl Acetate (EVA) is a thermoset copolymer widely used in several sectors. One of its main applications is in the production of shoes, whose process does not fully use the material and leads to the generation of high amounts of waste. It is important to note that, due to its plastic nature, EVA takes around 450 years to decompose in the environment and its improper disposal can cause serious environmental problems. In view of the above, the objective of this study was to characterize the EVA residue from a footwear industry, with a view to its reuse as a filter medium in an anaerobic reactor. The material was characterized from the determination of ash content, zero charge point (PCZ), X-ray diffraction (DRX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TG). The

high ash content obtained (11.94% \pm 0.3) indicated the presence of a large amount of inorganic compounds in the copolymer structure. According to the PCZ, it was found that the electroneutral charge range on the EVA surface occurred in the pH range between 7 and 8. The diffraction profile showed a semi-crystalline structure and the main peaks observed are characteristic of a crystalline phase of carbonate of calcium called aragonite. The FTIR spectrum showed the main EVA bands, as well as the carbonate ion from the inorganic charge. The TG result showed two stages of mass loss, around 280°C and 480°C, related to the degradation of vinyl acetate and the olefinic part, respectively. From the determination of the physical-chemical and structural characteristics of the EVA waste it will be possible to understand the possible interactions of the same in the filtration system in which it will be used as a support material.

Keywords: waste, polymer, anaerobic filters.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento das atividades industriais, impulsionado pelas demandas de satisfação das necessidades e desejos da sociedade, está associado à tendencia de aumento na geração de resíduos. Cada processo industrial gera resíduos específicos, normalmente em quantidades significativas que, quando geridos de forma inadequada, podem provocar impactos negativos ao meio ambiente (HASHEMI, 2014).

Um dos setores industriais que se encontra em constante crescimento é o da produção de plásticos, material amplamente utilizado em todo o mundo, possuindo as mais diversas aplicações, como a confecção de embalagens, automóveis, calçados, brinquedos, dentre outras. A versatilidade nas aplicações, baixo custo e facilidade de fabricação são fatores que impulsionam a produção desse polímero, que após consumidos são descartados, gerando elevadas quantidades de resíduos sólidos urbanos e industriais (GU, 2017). Segundo Geyer et al. (2017), aproximadamente 6,3x10² milhões de toneladas de resíduos plásticos foram gerados no mundo em 2015, destes apenas 11% foram reciclados. Os autores apontaram ainda que, se as práticas atuais continuarem, em 2050 os resíduos plásticos chegarão a 1,2x10³ milhões de toneladas.

Os resíduos plásticos são classificados de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), bem como pela Norma Brasileira Regulamentadora - NBR 10004 (2004), como não inertes (classe II B). Estes são majoritariamente destinados à reciclagem mecânica, recuperação energética ou deposição em aterros sanitários, sendo as duas últimas

alternativas suscetíveis à emissão de poluentes atmosféricos e contaminação do solo respectivamente. Desse modo, a reciclagem mecânica torna-se a alternativa mais adequada para o tratamento destes resíduos (GU, 2017).

De acordo com o supracitado, nota-se tendência do aumento do uso de termoplásticos reciclados como o polietileno, polipropileno e poliamida. No entanto, nem todos os plásticos podem ser submetidos à reciclagem mecânica, como é o caso dos plásticos termofixos, a exemplo do Etileno Acetato de Vinila (EVA), que uma vez moldado, devido às suas cadeias moleculares, não pode ser fundido (LIMA, 2010).

O EVA é um copolímero termofixo, pertencente ao grupo das poliolefinas. Tal material é produzido por meio da copolimerização do monômero acetato de vinila e etileno (Figura 1), sendo caracterizado pela durabilidade, flexibilidade, tenacidade, transparência, baixa toxicidade, baixo custo relativo, entre outras características (BRASKEM, 2018; SILVA, 2016). Devido às particularidades em relação aos outros plásticos e a alguns tipos de borrachas, o copolímero em referência torna-se competitivo, sendo uma das suas utilidades o emprego em segmento de calçados por meio de compostos expansíveis e reticulados transformados por injeção e pressão (BRASKEM, 2018).

Figura 1 – Estrutura Química do Etileno, Acetato de Vinila e do Poli(etileno-co-acetato de vinila).

Fonte: MEDEIROS (2016).

Considerando a indústria calçadista, destaca-se que o Brasil é o quarto maior produtor mundial, produzindo em 2018, 944 milhões de pares de calçados, sendo precedido da China, Índia e Vietnã. No contexto estadual, a Bahia ocupa o sexto lugar na lista dos maiores produtores, sendo responsável por 5,7% da produção nacional, com 53,5 milhões pares de calçados produzidos (ABICALÇADOS, 2019).

A presente pesquisa foi conduzida na cidade de Itapetinga na Bahia e no contexto municipal, destaca-se que no ano 1997 a cidade de Itapetinga teve seu cenário econômico, que

outrora era voltado à agropecuária, transformado devido à instalação do complexo industrial da Azaléia. De acordo com Oliveira (2002), na época de sua instalação a Calçados Azaléia era a maior produtora de calçados femininos da América Latina, a unidade do município produzia 50 mil pares de calçados, correspondendo a um terço da produção total da empresa.

O EVA utilizado no processo produtivo dos calçados não é integralmente aproveitado, gera-se então refugos oriundos principalmente de processos de produção e transformação, aparas, rebarbas, entre outros (PAULA, 2011). De acordo com Lima Filho (2008), na fabricação dos calçados ocorre a geração sequencial de dois tipos de resíduos deste polímero: o primeiro é oriundo de retalhos dos cortes das placas expandidas utilizadas para a fabricação da sola, entressola e palmilha do calçado, enquanto o segundo refere-se ao pó gerado durante o lixamento da sola no processo de acabamento.

O estudo realizado por Lima (2010) destaca que 14% do total dos resíduos gerados no setor calçadista correspondem ao EVA, que por ser termofixo, não pode ser reinserido no processo produtivo. Ademais, devido à sua baixa densidade, esse resíduo necessita de grandes depósitos que suportem a geração de seus elevados volumes. É importante abordar ainda que, por sua natureza plástica, o EVA demora em torno de 450 anos para a sua decomposição no ambiente (PAULA, 2011).

O descarte do EVA deve ser feito de acordo com as regulamentações federais, estaduais ou municipais, sendo geralmente aterrados ou incinerados. Por ter grande volume, a destinação final em aterros fica inviável, já quando o destino final é a incineração, há o risco de liberação de gases tóxicos como CO₂, CO, fumaça, hidrocarbonetos e possíveis traços de acroleína (SILVA, 2016; LOPES, 2015; ILDEFONSO, 2007).

Desse modo, percebe-se a necessidade de adoção de medidas alternativas para que ocorra a gestão ambientalmente favorável desse tipo de resíduo. De acordo com Prestes (2013), a primeira alternativa encontrada para a destinação dos resíduos de EVA do setor calçadista brasileiro foi a reciclagem energética por meio da sua utilização como combustível para fornos de cimento. Entretanto, essa é uma alternativa considerada custosa, pois são poucos os fornos licenciados, cujos proprietários tenham interesse no resíduo, além disso, a baixa densidade e os grandes volumes gerados encarecem o transporte e dificulta a própria alimentação dos fornos (PRESTES, 2013).

Referindo-se ao reaproveitamento do EVA, importantes pesquisas foram desenvolvidas. Paula (2011) estudou a utilização de resíduos de EVA como agregados graúdos em concretos. O copolímero descartado pela indústria calçadista tem sido tema de

pesquisas, com vistas ao reaproveitamento desse resíduo em misturas asfálticas (IDELFONSO, 2007; GAMA, 2013; YAN, 2020) e na produção de concreto leve (LIMA, 2010).

Apesar dos estudos previamente citados, Prestes (2013) inferiu que as possibilidades de reaproveitamento atualmente utilizadas para os resíduos de EVA, ainda apresentam muitos aspectos negativos, devido principalmente aos custos com transportes e às pequenas quantidades de resíduos que são efetivamente utilizados.

Uma nova possibilidade para o reaproveitamento do EVA é o seu uso como material de suporte para filtros anaeróbios. Conforme Baettker (2015), para a escolha do meio de suporte, deve-se atender requisitos como: ser inerte e não causar efeito tóxico na biomassa, apresentar durabilidade e custo acessível e possuir características e propriedades que sejam apropriadas à fixação dos microrganismos. Desse modo, muitos materiais, como o EVA, apresentam, a princípio, potencial para serem utilizados em reatores com biomassa imobilizada. Ademais, essa aplicabilidade do EVA promoverá uma nova funcionalidade a um material que anteriormente seria descartado, agregando valor ao mesmo, além de ser uma alternativa favorável ao meio ambiente.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo a caracterização do resíduo de EVA proveniente de indústria calçadista, com vistas à aplicação desse resíduo como material de suporte para filtros anaeróbios.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi conduzida no Laboratório de Dispersão de Poluentes (LADIP) e no Centro de Pesquisa em Química (CEPEQ), ambos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB) localizados no Campus de Itapetinga.

O resíduo de EVA foi obtido por meio de parceria com uma indústria calçadista situada no município de Vitória da Conquista-BA, na forma de aparas e grânulos de coloração cinza como demonstrado na Figura 2. O resíduo foi caracterizado pela determinação do teor de cinzas, Ponto de Carga Zero (PCZ), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TG).



Figura 2 – Etileno Acetato de Vinila (EVA) na forma de aparas e grânulos de coloração cinza.

Fonte: Autores (2020).

2.1. Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado a partir de uma rota adaptada dos métodos de calcinação em mufla citados nas normas ASTM D 5630 e ISO 3451. Inicialmente os cadinhos de porcelana foram lavados, secos e colocados na mufla a 800 graus por 5 minutos. Após resfriados, os cadinhos foram pesados, em seguida adicionou-se 2,5 gramas da amostra de EVA. Os cadinhos contendo as amostras foram calcinadas a 800 graus por duas horas e depois resfriados em dessecador. O sistema cadinho e cinzas foi pesado e o teor de cinzas calculado por meio da equação 1.

% cinzas =
$$(m3 - m1/m2 - m1) \times 100$$

(Eq.1)

Onde:

m1 = massa do cadinho;

m2 = massa do sistema cadinho mais amostra

m3 = massa do sistema cadinho mais cinzas.

2.2. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do material possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada "experimento dos 11 pontos" (ROBLES, 2004). Para determinação do PCZ do resíduo de EVA foram misturados 50 mg da amostra com 50 mL de solução aquosa com diferentes

valores de pH na faixa de 1,0 à 12,0, variando de uma unidade, e realizou-se a medida do pH final. O PCZ foi determinado plotando o gráfico de pH final *versus* pH inicial e identificando a faixa onde o pH final se manteve constante, independentemente do pH inicial, ou seja, região na escala de pH em que a superfície do material apresentou carga neutra.

2.3. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos com o difratômetro Bruker D2 Phaser usando radiação CuK α (λ = 1,54180 Å), gerada a 30 kV e 10 mA e usando filtro de níquel de 1,0 mm e bloqueador de 1,0 mm. As reflexões foram obtidas no intervalo de ângulo 2 θ entre 10° e 90°, com velocidade de varredura de 2° min⁻¹. Foi adotada a metodologia convencional de análise de pó proposta por Debye-Scherrer (ANO). A amostra foi acondicionada em uma porta amostra de vidro. Os resultados foram analisados por comparação com padrões cristalográficos.

2.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Os espectros foram obtidos por meio de um Espectrômetro Spectrum UATR TWO – Faixa espectral de 4000 a 450 cm⁻¹, Perkin Elmer, pelo método de Reflexão Total Atenuada (ATR). No procedimento, uma pequena quantidade do resíduo foi acondicionado no porta amostra e levado ao equipamento para obtenção dos espectros.

2.5. Análise Termogravimétrica (TG)

A curva de TG foi obtida em uma Termobalança (LINSEIS Modelo STA PT - 1000, Simultaneous, Germany), com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar, com massa de aproximadamente de 20 mg em cadinho de porcelana no intervalo de temperatura de 25 - 1000 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Teor de cinzas

O teor de cinzas encontrado para a amostra do copolímero EVA foi de 11,94 ±0,3. Este resultado indica a presença de compostos inorgânicos na composição do resíduo. Wahab et al. (2020), realizaram o teste de cinzas em EVA e determinaram a composição de óxidos nas cinzas presente nas amostras, sendo encontrados em maiores proporções o dióxido de silício (42,56%), óxido de cálcio (31,02%) e óxido de magnésio (10,02%). A presença de compostos inorgânicos, a exemplo dos óxidos citados, é justificada, de acordo com Nyambo (2009) pela

necessidade de inserção de aditivos que aumentem a estabilidade térmica do EVA, já que este é um material que possui facilidade de ignição e subsequente combustão.

3.2. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ é a faixa de pH em que o material apresenta carga neutra. De acordo com o resultado destacado na Figura 3, nota-se que na faixa de pH entre 7 e 8, o pH final se manteve constante, independente do pH inicial, indicando que nessa faixa o polímero apresentou carga neutra, sendo, portanto, o pH de carga zero do EVA. Devido a pretensão de utilização do EVA como suporte em um filtro anaeróbio, a determinação do pH do ponto de carga zero é muito importante visto que as possíveis interações do polímero com as espécies, presentes no sistema que será filtrado, vai depender do pH do meio. Em pH inferior ao PCZ, o EVA ficará carregado positivamente e poderá participar de interações eletrostáticas com espécies carregadas negativamente. Por outro lado, em pH superior ao PZC, o polímero ficará carregado negativamente e as interações eletrostáticas acontecerão com espécies de carga positiva.

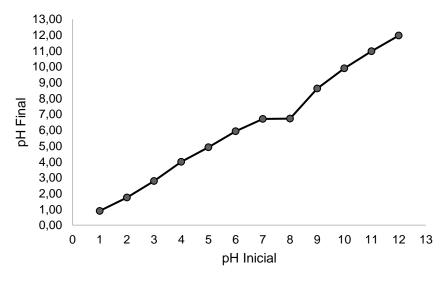


Figura 3: Representação gráfica do Ponto de Carga Zero do EVA.

Fonte: Autores (2020).

3.3. Difração de Raios X

Considerando o padrão de difração obtido para a amostra do resíduo de EVA apresentado na Figura 4, verificou-se que o polímero apresentou um halo amorfo amplo, na faixa de 10° a 40° em 20, acompanhado de picos de média intensidade, indicando que o material apresenta uma estrutura semicristalina. Os principais picos observados estão

centrados em 20 = 26°, 27°, 31°, 37°, 39°, 40°, 41°, 53° e 69° e são característicos de uma fase cristalina do carbonato de cálcio denominada aragonita (ficha cristalográfica JCPDS n° 41-1475). A identificação do carbonato de cálcio no polímero estudado é justificada, pois é comum a adição de cargas inorgânicas na produção de EVA com o intuito de aumentar sua estabilidade térmica (NYAMBO, 2009). O teor de cinzas obtido corroborou com o padrão de difração encontrado, pois indicou elevada quantidade de carga inorgânica na amostra do copolímero. Dentre as cargas utilizadas, o carbonato de cálcio é o mineral mais usado devido principalmente ao seu baixo custo e abundância.

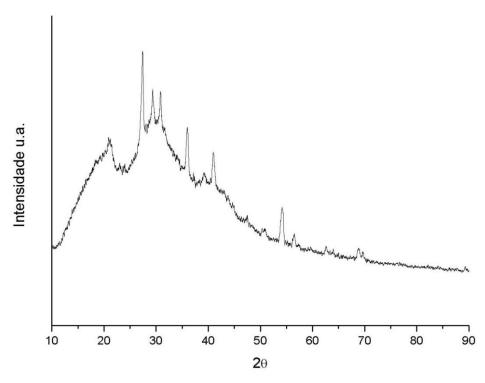


Figura 4: Difratograma de raios X obtido para o resíduo de EVA.

Fonte: Autores (2020).

3.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

O espectro de FTIR da amostra do resíduo de EVA está ilustrado na Figura 5 e os modos vibracionais observados estão descritos no Quadro 1.

(e'n) 2500 2000 1500 1000 500 Numero de Onda (cm⁻¹)

Figura 5: Espectros de FTIR das amostras de EVA.

Fonte: Autores (2020).

Quadro 1: Identificação dos modos vibracionais presentes no aspecto FTIR para a amostra de EVA.

Identificação dos modos vibracionais do EVA						
Número de Onda	Modos Vibracionais					
(cm ⁻¹)						
3600	Estiramento O-H (álcool, fenol e ácido					
	carboxílico)					
2850 e 2960	Estiramento C-H de alifáticos (CH ₃ e CH ₂)					
1740	Estiramento C=O					
1470	Estiramento do íon (CO ₃) ²⁻					
1390	Deformação angular do CH ₃					
1240	Estiramento assimétrico C-O-C					
1020	Estiramento simétrico C-O-C					
850	Deformação angular do íon (CO ₃) ² -					

Fonte: Autores, 2020.

O espectro de FTIR foi importante para identificação dos principais grupos funcionais presentes na estrutura do resíduo. As atribuições dos modos vibracionais observados foram realizadas considerando literatura conceituada na área de espectroscopia associada à trabalhos de pesquisa sobre o copolímero EVA (JIANG, 2017; RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, 2019; SILVERSTAIN, 2005).

A partir da análise do espectro FTIR, verificou-se uma banda larga centrada em torno de 3600 cm⁻¹ que pode ser atribuída aos estiramentos da ligação O-H (álcool, fenol e ácido carboxílico). Foram identificadas bandas intensas em torno de 2850 e 2960 cm⁻¹ que são características de estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H dos grupos CH₂ e CH₃, respectivamente, de hidrocarbonetos alifáticos. A banda que aparece próxima a 1740 cm⁻¹ é típica das vibrações do grupo carbonila (estiramento de C=O em COO⁻) do acetato de vinila. O modo vibracional em 1390 cm⁻¹ pode ser atribuído à deformação angular do grupo CH₃. Verificaram-se estiramentos assimétricos e simétricos do C-O (grupo acetil) em torno de 1240 cm⁻¹ e 1020 cm⁻¹ respectivamente. Levando em consideração o resultado de difração de raios X que evidenciou a presença de carbonato de cálcio na estrutura do resíduo polimérico, as bandas próximas a 850 e 1470 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos modos vibracionais do íon carbonato.

3.5. Análise Termogravimétrica

O resultado obtido para a análise termogravimétrica da amostra de resíduo do EVA encontra-se ilustrado na Figura 6. Foi possível observar duas etapas de perda de massa: a primeira mais intensa em torno de 280°C e a segunda mais branda em torno de 480°C. De acordo com Zattera *et al* (2005), na análise termogravimétrica de amostras de resíduos de EVA, podem ser observadas duas etapas de perda de massa: a primeira em torno de 330 a 450°C relacionada a degradação do acetato de vinila (VAc) com formação do ácido acético, já a segunda etapa ocorre entre 450 a 520°C e refere-se à degradação da parte olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H). Adicionalmente, pode-se observar também uma terceira etapa de degradação em 680 a 750°C, estando relacionada à degradação da carga inorgânica presente no resíduo, mas na amostra em estudo não foi observado o terceiro evento térmico.

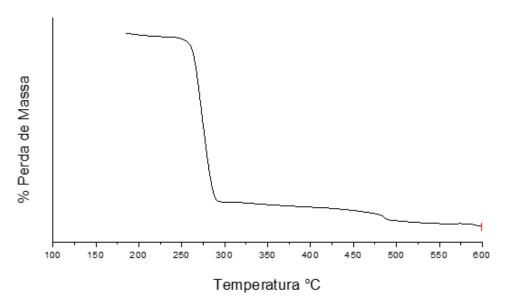


Figura 6: Curva de Análise Termogravimétrica para a amostra do resíduo de EVA.

Fonte: Autores (2020).

4. CONCLUSÕES

O resíduo de EVA analisado contém elevado teor de cinzas devido a carga inorgânica, possivelmente proveniente de aditivos utilizados para manter a estabilidade térmica do polímero. O PCZ do material foi identificado na faixa de pH entre 7 e 8 indicando uma estreita faixa de eletroneutralidade de carga. Foi possível identificar por meio do DRX que o material apresenta uma estrutura semicristalina e os principais picos observados são característicos de uma fase cristalina do carbonato de cálcio denominada aragonita. Os principais modos vibracionais observados nos espectros FTIR estão de acordo com os grupos funcionais presentes na estrutura química do EVA. A perda de massa do material analisado ocorreu em torno de 280°C e de 480°C, sendo a primeira atribuída à degradação do acetato de vinila e a segunda referente à degradação da parte olefínica do copolímero (ligações C-C e C-H). Por meio da caracterização do EVA foi possível obter informações importantes para avaliar o desempenho desse material como meio de suporte para filtros anaeróbios.

5. AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB e à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia pelo apoio financeiro concedido para realização desta pesquisa, bolsas e infraestrutura.

6. REFERÊNCIAS

ABICALÇADOS – Associação Brasileira das Indústrias de Calçados. **Relatório Setorial Indústria de Calçados**. Brasil 2019. Disponível em: < http://abicalcados.com.br/relatorios/relatorio-setorial>. Acesso em: 01 de agosto de 2019

BAETTKER, Ellen Caroline et al. **Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

BRASKEM. **EVA Copolímero Etileno Acetato de Vinila**. 2018. Disponível em: https://www.braskem.com.br/cms/Principal/Catalogo/Download?CodigoCatalogo=10. Acesso em: 22 de setembro de 2020.

GAMA, Dennyele Alves et al. Avaliação do potencial do uso do etileno acetato de vinila (EVA) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas. 2013.

GEYER, Roland et al. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science advances**, v. 3, n. 7, p. e1700782, 2017.

GU, Fu et al. From waste plastics to industrial raw materials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. **Science of the total environment**, v. 601, p. 1192-1207, 2017.

Hashemi, H.; Pourzamani, H.; Rahmani Samani, B. Comprehensive planning for classification and disposal of solid waste at the industrial parks regarding health and environmental impacts. J. Environ. Public Health 2014, 2014, 2301

ILDEFONSO, Jesner Sereni. Análise da viabilidade técnica da utilização do copolímero etileno acetato de vinila (EVA) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas (processo seco). 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LIMA FILHO, M. R. F. A reciclagem de resíduos da indústria de calçados (EVA) na execução de painéis de vedação na construção civil: avaliação de desempenho. 2008. 146f. 2008. Tese de Doutorado. Tese (Mestrado em Engenharia Urbana).

LIMA, Paulo Roberto Lopes; LEITE, Mônica Batista; SANTIAGO, Ediela Quinteiro Ribeiro. Recycled lightweight concrete made from footwear industry waste and CDW. **Waste management**, v. 30, n. 6, p. 1107-1113, 2010.

LOPES, Diana et al. Natural and synthetic rubber/waste—Ethylene-Vinyl Acetate composites for sustainable application in the footwear industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 92, p. 230-236, 2015.

MEDEIROS, Maria Thalita Siqueira de Investigação dos efeitos radiolíticos no poli (etileno-coacetato de vinila)(EVA). 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

NYAMBO, Calistor; KANDARE, Everson; WILKIE, Charles A. Thermal stability and flammability characteristics of ethylene vinyl acetate (EVA) composites blended with a phenyl phosphonate-intercalated layered double hydroxide (LDH), melamine polyphosphate and/or boric acid. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 4, p. 513-520, 2009.

OLIVEIRA, Nelma Gusmão de. De capital da pecuária ao sonho de pólo calçadista: a constituição da estrutura urbana de Itapetinga, BA. 2002.

PAULA, LEONARDO SOUZA. Utilização de resíduos de EVA como agregado graúdo em concretos. **Monografia. Departamento de Engenharia Estrutural e Construção Civil, Universidade Federal do Ceará**, p. 51, 2011.

PRESTES, Sabrina Moretto Darbello et al. Reaproveitamento de resíduos de Eva reticulado através de reciclagem química. 2013.

Ramírez-Hernández, A., Aguilar-Flores, C. and Aparicio-Saguilán, A., Fingerprint analysis of FTIR spectra of polymers containing vinyl acetate. DYNA, 86(209), pp. 198-205, 2019.

ROBLES, J.O.; REGALBUTO, J.R. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). Progress Report REU, 2004.

SILVA, Adriana Hoenisch da. Avaliação ambiental do setor calçadista sob a ótica da gestão de resíduos sólidos. 2016.

Silverstein, R.M., Francis X.W. and Kiemle, D.J., Spectrometric identification of organic compounds. Seventh Edition. John Wiley and Sons, New York, 2005.

WAHAB, Abdul et al. Thermochemical, kinetic and ash characteristics behaviour of Thar Lignite, agricultural residues and synthetic polymer waste (EVA). **Fuel**, v. 266, p. 117151, 2020.

YAN, Kezhen et al. Characteristics of compound asphalt modified by waste tire rubber (WTR) and ethylene vinyl acetate (EVA): Conventional, rheological, and microstructural properties. **Journal of Cleaner Production**, p. 120732, 2020.

Z. Jiang, C. Hu, S.M. Easa, X. Zheng, Y. Zhang**Evaluation of physical, rheological, and structural properties of vulcanized EVA/SBS modified bitumen,** J. Appl. Polym. Sci., 134 (2017), 10.1002/app.44850

CAPÍTULO II

Influência da granulometria do meio suporte etileno acetato de vinila (EVA) em filtros anaeróbicos no tratamento de água residuária da suinocultura

Janiny Souza Silva Flávia Mariani Barros Alexilda Oliveira de Souza Danilo Junqueira Leão

RESUMO

Considerando os impactos ambientais negativos provocados pelo descarte inadequado de diversos resíduos sólidos, o resíduo de Etileno Acetato de Vinila (EVA), material amplamente utilizado na indústria calçadista, pode vir a se constituir em uma alternativa de meio de suporte para filtros anaeróbios. Nesse contexto o objetivo principal dessa pesquisa foi avaliar a eficiência de filtros anaeróbicos, cujo meio suporte foi o EVA no tratamento da ARS, tendo como base de comparação o tratamento em filtros anaeróbios com enchimento convencional de brita. Para tanto, foram projetados quatro filtros anaeróbios de PVC, sendo cada um preenchido com EVA com três granulometrias distintas (entre 2-3 mm, 30 mm e entre 50-76 mm) e com brita. O experimento teve duração de 5 meses, sendo realizadas um total de 7 coletas de amostras em épocas distintas nas quais foram mensuradas as variáveis pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Totais, Sólidos Voláteis, Fósforo e Turbidez do efluente bruto e pós tratamento. O pH de todas as amostras após o tratamento tiveram valores na faixa entre 6-9. As melhores eficiências em relação à DQO foram observadas aproximadamente três meses após o início do experimento (época 3). O EVA com granulometria média (30mm) e grande (50-74 mm) foram mais eficazes na remoção de DQO. Para os sólidos totais e voláteis houve grande variação em relação às épocas e tratamentos não sendo possível estabelecer uma tendência. As melhores eficiências de remoção de fósforo, foram observadas em todos os filtros (acima de 60%) na época 3. A maior remoção da turbidez foi obtida a partir da época 3 para o EVA com granulometria de 2-3 mm (tratamento 1). Por meio da análise quimiométrica dos dados, obteve-se para a primeira componente principal (PC1), 69,07 % da variabilidade dos dados, enquanto para a segunda (PC2), 16,22%, totalizando 85,29 da variância total. Torna-se relevante ressaltar que não houve diferença dos tratamentos com granulometrias medias e grandes quando comparados com a metodologia padrão (uso da brita, tratamento 4). O EVA pode ser utilizado como material filtrante para reatores anaeróbios de leito fixo, sendo essa alternativa viável para a destinação desse resíduo oriundo da indústria calçadista.

ABSTRACT

Considering the negative environmental impacts caused by the inadequate disposal of several solid wastes, the Ethylene Vinyl Acetate (EVA) waste, a material widely used in the footwear industry, may become an alternative support medium for anaerobic filters. In this context, the main objective of this research was to evaluate the efficiency of anaerobic filters, whose support was the EVA in the treatment of ARS, having as a basis for comparison the treatment in anaerobic filters with conventional filling of gravel. For this purpose, four anaerobic PVC filters were designed, each filled with EVA with three different particle sizes (between 2-3 mm, 30 mm and between 50-76 mm) and gravel. The experiment lasted 5 months, with a total of 7 sample collections being carried out at different times in which the variables pH, Chemical Oxygen Demand (COD), Total Solids, Volatile Solids, Phosphorus and Turbidity of the raw and post effluent were measured. treatment. The pH of all samples after treatment had values in the range between 6-9. The best efficiencies in relation to COD were observed approximately three months after the beginning of the experiment (season 3). Medium (30mm) and large (50-74mm) EVA were more effective in removing COD. For total and volatile solids there was great variation in relation to times and treatments, and it was not possible to establish a trend. The best phosphorus removal efficiencies were observed in all filters (above 60%) in season 3. The greatest removal of turbidity was obtained from season 3 for EVA with particle size of 2-3 mm (treatment 1). Through the chemometric analysis of the data, 69.07% of the data variability was obtained for the first principal component (PC1), while for the second (PC2), 16.22%, totaling 85.29 of the total variance. It is important to emphasize that there was no difference between treatments with medium and large particle sizes when compared to the standard methodology (use of gravel, treatment 4). EVA can be used as a filtering material for anaerobic fixed bed reactors, and this is a viable alternative for the disposal of this waste from the footwear industry.

1. INTRODUÇÃO

A Suinocultura tem conquistado importante destaque no cenário econômico brasileiro ao longo dos anos. Em 2019, a produção de carne suína gerou uma receita de 1.597 milhões de dólares. O país contribuiu com 3,90% da produção mundial, estabelecendo-se como o quarto maior produtor no ranking da suinocultura, com total de 3.983 mil toneladas, das quais 19% foram destinadas às exportações (ABPA, 2020). A suinocultura atual caracteriza-se pela produção intensiva em unidades de confinamento (GOMES *et al.* 2014), é válido ressaltar que a produção de carne suína, assim como os demais setores alimentícios, gera passivos ambientais que quando não geridos adequadamente, podem culminar em impactos negativos ao meio ambiente.

O maior passivo ambiental das granjas suinícolas é a geração de elevados volumes de efluentes. Comumente, deve-se considerar que para cada litro de água utilizada, são gerados em média de 0,5 a 0,6 litros de efluente (SOUZA *et al*, 2016). Durante o manejo dos animais, a água é utilizada principalmente para a saciedade animal e limpeza do ambiente. O efluente suíno é composto por urina, fezes, resíduos de ração, cerdas, poeira, material particulado e água (desperdício dos bebedouros, limpeza, chuva). Possuem o excesso dos nutrientes que são eliminados na forma de fezes e urina, sendo excretados pelos animais cerca de: 65 a 70% do nitrogênio, 50 a 80% do cálcio e fósforo e 70 a 95% do K, Na, Mg, Cu, Zn, Mn e Fe fornecidos pela ração (SOUZA *et al*, 2016). Assim, devido à sua composição, a Água Residuária da Suinocultura (ARS), pode ser fonte poluidora dos solos agricultáveis e dos recursos hídricos (GOMES *et al*. 2014), requerendo um tratamento adequado.

O tratamento de efluentes com elevada carga orgânica, como a ARS, pode ser feito por meio de sistemas que utilizam via anaeróbia, já que esse é o processo mais eficiente e mais econômico quando os dejetos são facilmente biodegradáveis. Dentre estes sistemas destacase os filtros anaeróbios, sendo esse o exemplo mais conhecido de reatores com crescimento bacteriano em leito fixo (CHERNICHARO, 1997). Estes filtros são caracterizados por conterem um material de suporte estacionário, onde os sólidos biológicos ficarão aderidos ou retidos nos interstícios. A massa de microrganismos contida no material suporte irá converter a matéria orgânica de cadeia molecular mais complexa em substâncias mineralizadas, resultado de reações de oxidação e redução a nível intracelular, acarretando na formação de colônias de microrganismos, gás carbônico e moléculas de água (VON SPELING, 2000). Durante esse processo, além da remoção do carbono orgânico, elementos como o nitrogênio, o fósforo e patógenos (por meio da eliminação de coliformes totais e fecais) podem ter uma

redução acentuada, como observado nos trabalhos de Stets (2008) e Orrico Jr *et al* (2010) que usaram sistemas anaeróbio para tratar efluentes de abatedouro e dejetos bovino respectivamente.

Para que o tratamento de efluentes em filtros anaeróbios alcance resultados satisfatórios, é importante destacar que o tipo de material de suporte influencia diretamente no processo, já que o número e tipo de células que aderem em cada meio de suporte podem variar de acordo com as características do material (BAETTKER, 2015). Ademais, Chernicharo (1997), infere que mais importante que o tipo de meio de suporte empregado seria a forma do mesmo, pois uma parcela significativa da biomassa ocorre como flocos suspensos retidos nos espaços vazios do meio de suporte (retenção intersticial). No Brasil, os materiais de suporte comumente utilizados são a brita 04 e anéis de plástico, sendo esses os previstos pela ABNT - NBR 13969/1997.

Na busca por novos meios de suporte que possuam características como: ser inerte, ser atóxico à biomassa, ter durabilidade, ter custo acessível e possuir características e propriedades que sejam apropriadas à fixação dos microrganismos (BAETTKER, 2015); alguns pesquisadores têm procurado demonstrar a aplicabilidade e viabilidade de diferentes materiais e em variadas granulometrias como descrito nos trabalhos de Lo Monaco *et al* (2004), Oza *et al*. (2018; 2019) e Tonetti *et al* (2011).

Lo Monaco *et al* (2004), estudou diferentes faixas granulométricas utilizando serragem de madeira, concluindo ser a maior (entre 2,0-2,83 mm), a que permitiu maior eficiência dos filtros, entre 70 e 80% de remoção de DQO. Empregando uma granulometria bem próxima (3 mm) em cerâmica de argila, Baettker (2015) também teve êxito em sua pesquisa com uma redução de 81% da DQO. Oza *et al.* (2018; 2019), Ávila (2005) e Tonetti *et al* (2011) operando com bambu, espuma de colchão, cubos de espuma e bambu obtiveram uma redução de DBO de 23,42%, 65%, 62,4% e 71%, respectivamente. Por fim, utilizando a brita (granulometria entre 50-76 mm), Ávila (2005) e Oza *et al* (2019) alcançaram remoção de 67,4% e 80% de DBO em seus filtros.

Quando se trata de estudos que empregam meio de suporte, o emprego de materiais que sejam disponíveis na região onde se almeja a instalação do sistema de tratamento pode se tornar alternativa viável e atrativa, podendo, além de outras vantagens, diminuir custos na instalação dos sistemas (TONETTI *et al*, 2011). Nesse contexto, o uso do EVA, resíduo da indústria calçadista, torna-se, devido a sua disponibilidade, uma possibilidade viável para uso como meio de suporte de filtros anaeróbios para a região sudoeste da Bahia.

O emprego do EVA como material de enchimento surge como uma possibilidade para que ocorra a gestão ambientalmente favorável desse tipo de material, além de atribuir uma nova funcionalidade a um resíduo, agregando valor ao mesmo. O EVA é um polímero termofixo (uma vez moldado, não permitem a possibilidade de fusão), o que impossibilita a sua reinserção no processo produtivo e possui natureza plástica, podendo demorar em torno de 450 anos para a sua decomposição (PAULA, 2011; SILVA, 2016). É uma substância orgânica e em seu estado natural não oferece riscos à saúde humana, contudo, ainda que seja um resíduo sólido classificado como não perigoso e atóxico, o EVA não é biodegradável (ILDEFONSO, 2007).

O descarte do EVA deve ser feito de acordo com as regulamentações federais, estaduais ou municipais, sendo geralmente destinado a aterros sanitários ou incinerados. Contudo, devido ao grande volume de resíduo, a destinação final em aterros torna-se inviável, já quando o destino é a incineração, há o risco de liberação de gases tóxicos como CO₂, CO, fumaça, hidrocarbonetos e possíveis traços de acroleina (ILDEFONSO, 2007), culminando em impactos ambientais negativos.

À vista disso, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência de filtros anaeróbicos, tendo como meio suporte o EVA com diferentes granulometrias no tratamento da ARS tendo como base de comparação o tratamento em filtros anaeróbios com enchimento convencional de brita número 04.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Dispersão de Poluentes, no Módulo de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), Campus de Itapetinga – BA.

A ARS utilizada no experimento foi coletada na granja do Setor de Suinocultura da UESB durante os meses de outubro a março de 2020 e 2021. A granja suinícola é dividida em baias, possuindo 17 suínos fixos (animais reprodutores). Durante os meses do experimento alcançou o quantitativo de 60 animas distribuídos entre as fases de engorda e terminação. Foram realizadas 7 coletas de ARS com volume de 80 litros cada. O efluente foi coletado no final da tubulação de drenagem da granja durante a lavagem das baias.

Previamente à alimentação dos filtros, o efluente coletado foi submetido a filtragem simples com pano tipo saco para a remoção de sólidos grosseiros, como folhas e galhos, que poderiam obstruir o sistema de alimentação do filtro ou interstícios do meio de suporte.

A bancada experimental foi composta por 4 filtros anaeróbios confeccionados com tubos de Policloreto de Vinila (PVC) com 110 mm de diâmetro e 600 mm de altura (Figura 1).

Cada tubo de PVC foi equipado com duas mangueiras de borracha (uma para a entrada do efluente e outra para a saída). Para alimentação dos filtros, conectou-se os mesmos, por meio de mangueiras de nível a um reservatório com capacidade de 20 litros que permaneceu na bancada mais alta. A coluna filtrante formada foi de 500 mm deixando uma borda livre de 100 mm, conforme descrito nos trabalhos de Lo Manoco (2004, 2009, 2011) e Baettker (2015).

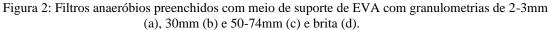


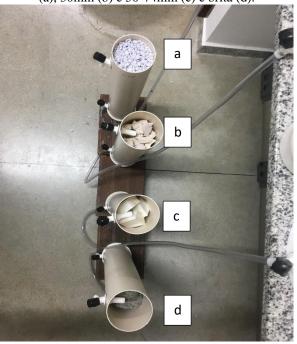
Figura 1: Banca experimental composta por 4 filtros anaeróbios confeccionado com tubos de PVC.

Fonte: Autores (2021).

A escolha das granulometrias utilizadas neste estudo foi feita com base nos resultados de experimentos de autores que obtiveram êxito em seus estudos com meio de suporte alternativos. Foram investigadas diferentes granulometrias do EVA, sendo elas: entre 2-3 mm (tratamento 1), 30 mm (tratamento 2) e entre 50-76 mm (tratamento 3), além da brita 04 (tratamento 4). A faixa granulométrica de 2-3 mm foi adotada seguindo recomendações de Lo Monaco *et al.* (2004) e Baettker (2015). Optou-se pela granulometria de 30 mm, acordando com Oza *et al.* (2018; 2019), Ávila (2005) e Tonetti *et al* (2011). Por fim, a granulometria de 50-76 mm, foi estudada por Ávila (2005) e Oza *et al.* (2019), correspondente à faixa

granulométrica da brita 04, meio de suporte recomendado pela ABNT - NBR 13969/1997. Na Figura 2 estão ilustrados os filtros anaeróbios preenchidos com seus respectivos meios de suporte.





Fonte: Autora (2021).

O volume útil de cada filtro foi obtido por meio da subtração da massa de cada reator preenchido com seu respectivo material suporte e água, pelo da massa do reator preenchido apenas com o material suporte (sem água). Os volumes úteis resultantes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Volumes úteis dos filtros para os diferentes meios de suporte e granulometrias utilizados.

Meio de Suporte/	Volume Útil (L)			
Granulometria				
EVA / 2-3 mm	2,460			
EVA / 30 mm	2,680			
EVA / 50-74 mm	3,050			
Brita 04	3,025			

Fonte: Autora (2021).

O EVA utilizado foi obtido mediante parceria com uma indústria calçadista presente no Município de Vitória da Conquista Bahia. O EVA de 2-3 mm e de 30 mm foram fornecidos

já em forma de grânulos triturados pela empresa e foram peneirados para garantir a padronização dos tamanhos, já o EVA de 50-76 mm foi disponibilizado em forma de aparas e cortado manualmente.

Os quatro filtros foram inoculados com lodo coletado em uma lagoa anaeróbia pertencente a estação de tratamento de um frigorífico do município de Itapetinga - BA. A inoculação do material de suporte ocorreu conforme metodologia utilizada por Baettker (2015), em que os mesmos foram colocados em recipientes contendo lodo até que ficassem totalmente encobertos durante 24 horas. Após esse período, foi realizado descarte do lodo excedente e os materiais foram colocados no interior dos reatores.

Para o processo de partida dos filtros, iniciou-se o experimento com Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 30 dias (época 1). Cada reator foi alimentado com ARS até que o efluente completasse todo o volume útil, nesse período não houve coleta de amostras, somente foi analisada a ARS bruta. O TDH elevado para o processo de partida foi baseado na metodologia descrita por Stets (2008), visando a adaptação do lodo inoculante e crescimento da biomassa.

Após os primeiros 30 dias de operação, foi realizada coleta de amostra dos filtros para monitoramento do resultado (época 1). Em seguida, o experimento foi conduzido com TDH de 24 horas e alimentação em regime de batelada, por um período de 4 meses, sendo feitas 6 coletas de amostras (épocas 2, 3, 4, 5, 6, e 7) em períodos espaçados para a caracterização da ARS bruta e tratada. Na Tabela 2 estão apresentados os períodos compreendidos pelas épocas do experimento.

Tabela 2: Datas das coletas da água residuária da suinocultura e datas de coleta de amostras do efluente após o tratamento nos filtros anaeróbicos

Época	Data					
	Afluente	Efluente				
1	30/10/2020	30/11/2020				
2	04/01/2021	05/01/2021				
3	19/01/2021	20/01/2021				
4	02/02/2021	03/02/2021				
5	18/02/2021	19/02/2021				
6	04/03/2021	05/03/2021				
7	17/03/2021	18/03/2021				

Fonte: Autora (2021).

Para cada época de coleta do efluente do filtro anaeróbico foram realizadas três coletas de amostras em cada filtro. A caracterização da ARS afluente e efluente foi feita por meio de

análises dos seguintes parâmetros físico-químicos: demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais e voláteis, turbidez, pH e fósforo total, as análises foram realizadas no Laboratório de Dispersão de Poluentes, módulo de Engenharia Ambiental da UESB de Itapetinga.

O pH da água foi obtido pelo método eletrométrico, com pHmetro da marca Digimed, modelo DM - 22. Os sólidos totais e voláteis foram determinados pelo método gravimétrico. A turbidez foi determinada por meio de um turbidímetro digital da marca Digimed, modelo DM – TU faixa de 0 a 1000 NTU. A DQO foi determinada pelo método titulométrico do refluxo fechado. O fósforo total foi determinado pelo método fósforo-molibdico, após digestão nítrico-perclórico da amostra. Todas as análises foram realizadas segundo metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

O cálculo da eficiência (Π) do tratamento, para cada variável analisada, foi feito por meio da Equação 1, sendo o resultado expresso em porcentagem (%).

$$\eta = \frac{co - cf}{co} \cdot 100 \tag{1}$$

Onde:

 Π = eficiência do tratamento para a variável analisada (%);

 C_0 = concentração da variável analisada na ARS afluente;

C_f = concentração da variável analisada na ARS efluente.

Os resultados obtidos dos parâmetros estudados, para cada filtro, foram apresentados em tabelas (Tabelas 3 e 4) e na forma de gráfico de barras com respectivos intervalos de confiança. Além disso, os resultados foram submetidos à análise multivariada de dados, na qual aplicou-se a Análise de Componentes Principais (PCA) utilizando o software Statistica 10.0 (StatSoft,2020)

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na avaliação do desempenho dos filtros anaeróbios utilizando diferentes granulometrias de EVA e a brita como meios de suporte para o tratamento da ARS, foram realizadas sete amostragens distribuídas em sete épocas, sendo as amostras da época 1 após TDH de 30 dias e as amostras das épocas 2 (05/01/2021), 3 (19/01/2021), 4 (03/02/2021), 5 (19/02/2021), 6 (05/03/2021) e 7 (18/03/2021) com TDH de 24 horas. Na Figura 3, observa-se as amostras de ARS bruta (tratamento 0) e após os tratamentos (tratamento 1 com EVA com granulometria

de 2-3mm, tratamento 2 com EVA com granulometria de 30mm, tratamento 3 com EVA com granulometria de 50-74 mm e tratamento 4 com brita 04) para a última época de coleta do estudo (época 7.)

Figura 3: Amostras de Água Residuária da Suinocultura (ARS) bruta (a) e após tratamento em filtros anaeróbios preenchidos com meio de suporte de EVA com granulometrias de 2-3mm (b), 30mm (e) e 50-74mm (c) e brita (d) para a época 7.



Fonte: Autora (2021).

Na Tabela 3 estão apresentados os valores médios e desvio padrão, das variáveis físicoquímicas mensuradas no monitoramento dos filtros em cada época de coleta, para os diferentes tratamentos.

Tabela 3: Valores das médias aritméticas e, obtidos nas análises de monitoramento da ARS afluente e efluente, abrangendo as variáveis: pH, DQO, sólidos totais, fixos e voláteis, fósforo e turbidez, para as épocas analisadas no experimento.

Tratamento*	Época	рН	DQO (mg/L)	Sólidos Totais (mg/l)	Sólidos Voláteis (mg/L)	Fósforo (mg/L)	Turbidez (NTU)
0		8,633±0,015	4245,12±307,28	3103,333±150,124	2013,333±134,705	74,041±1,894	1480±8,66
1		8,313±0,266	3075,072±162,939	1784,667±63,509	1008±17,321	49,726±0,579	474,667±10,017
2	1	8,74±0,14	1246,08±165,385	1165,333±4,619	403,333±28,868	53,601±0,926	25,967±0,737
3		8,913±0,054	1347,456±119,92	975,333±57,511	363,333±13,199	47,856±0,59	45,2±2,953
4		8,803±0,157	1300,992±57,141	980±27,713	418,667±57,735	$37,769\pm2,047$	25,6±0
0		7,74±0,01	2378,112±63,781	1472±142,028	770±97,509	79,653±4,918	803,667±17,898
1		7,563±0,058	1385,472±247,131	808±27,713	432,667±21,008	49,793±2,449	96,567±4,45
2	2	7,507±0,021	946,176±131,894	999,333±28,868	506±56,321	47,923±1,364	130,667±0,577
3		7,52±0,106	861,696±167,635	716,667±45,004	331,333±5,774	42,779±1,905	93,8±0,624
4		7,663±0,006	1009,536±159,453	842,667±29,143	442,667±60,343	38,704±1,208	238,667±3,512
0		7,73±0,272	2631,552±163,431	951,333±92,398	484±71,077	72,104±0,53	781,333±4,041
1		7,37±0,351	836,352±103,725	504,667±12,702	184,667±23,094	24,409±0,347	52,4±0,854
2	3	7,543±0,216	380,16±33,527	582±0	230±34,641	26,613±1,116	$72,9\pm0,7$
3		$8,017\pm0,068$	566,016±36,581	558±34,641	302,667±57,735	26,546±0,644	135,667±3,055
4		$7,823\pm0,085$	688,512±29,265	634,667±11,547	403,333±23,094	26,546±0,644	140±1
0		8,467±0,071	2678,016±222,513	1810±52,678	1840,5±132,578	71,436±0,81	917±0
1		7,563±0,095	1664,256±131,894	1382,667±40,415	742±34,641	54,135±0,926	143,333±2,517
2	4	$7,8\pm0,026$	1322,112±139,007	1091,333±15,011	612,667±21,939	40,24±1,116	238±2,646
3		7,907±0,101	1415,04±139,007	1096±3,464	560±45,033	50,595±0,612	238,667±2,517

4		7,713±0,111	1385,472±160,456	1198±33,407	568±64	57,141±0,759	308,333±2,082
0		8,367±0,085	1762,56±72,693	1878,667±100,007	1091,333±134,675	83,661±9,096	692,333±9,292
1		7,357±0,11	413,44±99,717	1097,333±128,255	570,667±139,576	59,546±0,504	109±3,606
2	5	$7,51\pm0,03$	674,56±75,379	1119,333±35,233	565,333±27,154	60,414±6,376	$284,667\pm3,055$
3		7,51±0,056	805,12±99,717	1006±18,33	431,333±37,541	$42,645\pm0,802$	$308,333\pm3,055$
4		$7,613\pm0,006$	674,56±64,404	814 <u>±</u> 4	326±6,928	51,196±0,644	242,667±5,033
0		7,897±0,107	1928,046±49,609	2565,333±26,449	1349,333±54,021	127,281±3,306	1189,333±0,471
1		7,397±0,195	$668,14\pm35,079$	1127,333±13,317	$590 \pm 88,068$	64,088±1,974	161,333±1,528
2	6	$7,42\pm0,035$	866,617±54,795	1521,333±48,676	696,667±44,061	$58,21\pm0,704$	408,333±3,512
3		$7,57\pm0,157$	1295,977±94,908	1531,333±20,133	702,667±14,742	$68,163\pm1,62$	699,333±0,577
4		$7,69\pm0,275$	1154,207±126,479	1378±19,698	638,667±25,325	67,361±1,517	693±1,732
0		7,867±0,098	3225,976±90,974	2855,333±40,464	1520±73,512	125,812±1,712	1040±0
1		$7,293\pm0,095$	645,195±87,8	1312,667±9,238	534±117,013	69,098±1,837	124±3
2	7	7,403±0,112	1002,534±90,974	1582±293,203	603,333±11,547	70,301±1,388	126,333±0,577
3		$7,52\pm0,04$	942,978±68,77	1338,667±25,716	557,333±28,378	62,619±6,464	256,667±1,528
4		7,62±0,095	927,096±53,711	1388±31,749	439,333±32,332	71,169±2,522	299,333±2,082

^{*}Tratamento 0: efluente bruto após filtragem; tratamento 1: alíquota retirada do filtro 1 contendo EVA com granulometria entre 2 e 3 mm; tratamento 2; alíquota retirada do filtro 2 contendo EVA com granulometria de 30 mm; tratamento 3: alíquota retirada do filtro 3 composto por EVA com granulometria na faixa de 50-74 mm e tratamento 4: alíquota retirada do filtro contendo brita 04 como meio de suporte. Fonte: Autores (2021).

Tabela 4: Eficiência média de remoção (%) das variáveis DQO, sólidos totais, fixos e voláteis, fósforo e turbidez em água residuária da suinocultura, para diferentes tratamentos

Tratamento*	Variáveis	Época 1	Época 2	Época 3	Época 4	Época 5	Época 6	Época 7
	DQO	27,56±3,84	41,74±10,39	68,22±3,94	37,85±4,93	76,54±5,57	65,35±1,82	80±2,72
	S Totais	42,49±2,05	45,11±1,88	46,95±1,34	23,61±2,23	41,59±4,23	56,06±0,52	54,03±0,32
1	S Voláteis	49,93±0,86	43,81±2,73	61,85±4,77	59,68±1,88	47,71±4,37	56,27±6,53	64,87±7,7
	Fósforo	32,84±0,78	37,49±3,07	66,15±0,48	24,22±1,3	$28,82\pm0,6$	49,65±1,55	45,08±1,46
	Turbidez	67,93±0,68	87,98±0,55	93,29±0,11	84,37±0,27	84,26±0,51	86,43±0,13	88,08±0,29
	DQO	70,65±3,9	60,21±5,55	85,55±1,27	50,63±5,19	61,73±4,28	55,05±2,84	68,92±2,82
	S Totais	62,45±0,15	32,11±1,96	38,82±0	39,71±0,83	40,42±1,88	40,7±1,9	44,59±10,27
2	S Voláteis	79,97±1,43	34,29±7,31	52,48±7,16	66,71±1,19	48,2±2,49	48,37±3,27	60,31±0,76
	Fósforo	27,61±1,25	39,84±1,71	63,09±1,55	43,67±1,56	27,79±7,62	54,27±0,55	44,12±1,1
	Turbidez	98,25±0,05	$83,74\pm0,07$	90,67±0,09	74,05±0,29	58,88±0,44	65,67±0,3	87,85±0,06
	DQO	68,26±3,46	63,77±7,05	78,49±1,39	47,16±5,19	54,32±5,66	32,78±4,92	70,77±2,13
3	S Totais	68,57±2,27	51,31±3,06	41,35±3,64	39,45±0,19	46,45±0,98	40,31±0,78	53,12±0,9
	S Voláteis	81,95±0,8	56,97±0,75	37,47±11,93	69,57±2,45	60,48±3,44	47,92±1,09	63,33±1,87
	Fósforo	35,37±0,98	46,29±2,39	63,18±0,89	29,18±0,86	49,03±0,96	46,45±1,27	50,23±5,14
	Turbidez	96,95±0,24	88,33±0,08	82,64±0,39	73,97±0,27	55,46±0,44	41,2±0,05	75,32±0,15

	DQO	69,35±1,35	57,55±6,71	73,84±1,11	48,26±2,83	61,73±3,65	40,14±6,56	71,26±1,66
	S Totais	$68,42\pm0,89$	42,75±1,98	33,29±1,21	33,81±0,88	56,67±0,21	46,28±0,77	51,39±1,11
4	S Voláteis	79,21±2,87	42,51±7,84	16,67±4,77	69,14±2,01	70,13±0,63	52,67±1,88	71,1±2,13
	Fósforo	48,99±2,76	51,41±1,52	63,18±0,89	20,01±0,87	38,81±0,77	47,08±1,19	43,43±2
	Turbidez	98,27±0	70,3±0,44	82,08±0,13	66,38±0,09	64,95±0,73	41,73±0,15	71,22±0,2

^{*}Tratamento 1: alíquota retirada do filtro 1 contendo EVA com granulometria entre 2 e 3 mm; tratamento 2; alíquota retirada do filtro 2 contendo EVA com granulometria de 30 mm; tratamento 3: alíquota retirada do filtro 3 composto por EVA com granulometria na faixa de 50-74 mm e tratamento 4: alíquota retirada do filtro contendo brita 04 como meio de suporte.

Fonte: Autora (2021).

De acordo com os resultados para o parâmetro pH destacados na Tabela 3, notou-se que durante todo o experimento, considerando as médias dos valores obtidos nas análises, o valor mínimo e máximo de pH foi de 7,73 e 8,63 para o afluente (tratamento 0), estando esses valores, segundo Oliveira *et al.* (2020), adequados para a manutenção da estabilização biológica da matéria orgânica, que reporta a faixa entre 6 e 9 como pH ideal. No entanto, de acordo com Chernicharo (2007), os microrganismos formadores de metano costumam ser mais sensíveis às variações de pH, sendo necessário evitar valores abaixo de 6,0 e acima de 8,3. Wen at al (2017) obteve pH igual a 8,14 para a caracterização da ARS sem tratamento. Observou-se ainda que as amostras afluentes das épocas 1, 4 e 5 apresentaram pH superior a 8,0; entretanto, optou-se pela não correção dos mesmos, buscando-se a simplificação do processo e avaliação mediante a não correção do pH.

Para o efluente dos filtros, considerando as médias dos valores obtidos nas análises, o valor mínimo e máximo de pH obtido foi de 7,36 para o tratamento 1, Época 5 e 8,91 para o tratamento 3, época 1 (Tabela 3). Em todas as épocas analisadas nota-se, que houve pouca variação de pH considerando-se os tratamentos 2, 3, e 4, o que pode ser observado ainda na Figura 4, sendo os valores de pH, em geral, ligeiramente mais altos no tratamento 1. Sendo assim, foi verificado que embora houvesse algumas diferenças do pH nas diferentes épocas e tratamentos, ele se manteve na faixa recomendada por Oliveira *et al.* (2020), entre 6 a9. A estabilidade observada nos sistemas é desejável pois, segundo Chernicharo (2007), mudanças bruscas de pH no sistema afetam negativamente o processo, devendo ser evitadas.

9,00 8,00 7,00 Época 1 6,00 Época 2 5,00 ■ Época 3 4.00 Época 4 3,00 ■ Época 5 2,00 ■ Época 6 1,00 ■ Época 7 0,00 Tratamento

Figura 4: Valores de pH e respectivos intervalos de confiança para os tratamentos 0, 1, 2, 3 e 4, nas 7 épocas analisadas

Fonte: Autores (2021).

É possível verificar que, excetuando-se os tratamentos 3 e 4, época 1 e tratamento 3, época 3, as demais amostras apresentaram valor do pH no efluente menor que o valor de pH no afluente dos filtros. Esse decréscimo, de acordo com Baettker, 2015, pode estar associado à geração de ácidos voláteis ou à baixa atividade metanogênica.

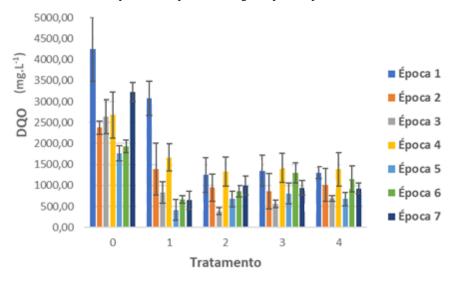
Ressalta-se ainda, que os valores de pH de todas as amostras após o tratamento nos filtros estão acordando com a faixa entre 6 a9 estabelecida pela CONAMA 430/2011 para o lançamento de efluentes em corpos receptores.

Com relação à Demanda Química de Oxigênio (DQO), foi observado que na ARS bruta (tratamento 0), considerando as médias dos valores obtidos nas análises, o valor mínimo e máximo foi de, respectivamente, 1.762,56 e 4.245,12 mg/L. Observa-se que essa é uma variável sujeita a grandes variações devido às características da granja, o que pode incluir: quantidade de animais, dieta, sistemas de dessedentação e de limpeza adotados. Wen et al (2017), De Oliveira (2020), Da Silva (2019) e De Souza (2020), tiveram como resultado de suas análises para a ARS valores de 824,53; 14.747,00; 7.700,00 e 348,25 mg/L, nessa ordem. Wen *et al* (2017) afirma que a ARS de diferentes granjas contém DQO que varia entre 400 e 20.000 mg/L.

Para a DQO pós-tratamento, analisando as médias, obteve-se o valor mínimo e máximo de 380,16 mg/L para o tratamento 2, época 3 e 3.075,07 mg/L para o tratamento 1, época 1 (Tabela 3). Todos os tratamentos, em todas as épocas apresentaram reduções desse parâmetro

(Figura 5). A eficiência máxima de remoção de DQO, 85,55%, (Tabela 4), foi alcançada no tratamento 2 na época 3. A época 3 também proporcionou melhores desempenhos para os tratamentos 3 e 4, com respectivamente 78,49 e 73,84% de remoção. Já para o tratamento 1, a eficiência máxima foi de 80% para a época 7Comparativamente, considerando os melhores resultados, outros estudos também mostraram eficiência acima de 70% em reatores anaeróbios usando diferentes meios de suporte, como De Oliveira *et al.* (2020) que obteve 79% de remoção DQO em sua primeira fase de projeto usando reator anaeróbio tipo UASB preenchido com conduítes para tratamento de ARS; e Tonetti *et el.* (2011), que obteve remoção de 76%, utilizando bambu como meio de suporte para tratamento de esgoto.

Figura 5: Gráfico de barras com valores de DQO e respectivos intervalos de confiança para os tratamentos 0, 1, 2, 3 e 4, para as 7 Épocas abrangidas pelo experimento.



Fonte: Autores (2021).

Destaca-se, com base nos resultados supracitados, que a época 3, aproximadamente três meses após o início do experimento, proporcionou melhores eficiências no que concerne a remoção de DQO. Chernicharo (2001) afirma que o sistema anaeróbio pode ser considerado eficiente quando a remoção de matéria orgânica for superior a 65%, fato ocorrido em todos os sistemas para a referida época. Infere-se então, que nas condições empregadas e no tempo estudado, ser esse o período ótimo de tratamento e que após esse período, deve ser feita a manutenção do sistema com a retirada do lodo formado. Segundo Chernicharo (1997), a adoção periódica do descarte de lodo do sistema, refletirá diretamente em uma menor perda de sólidos no efluente, implicando em uma melhor qualidade do mesmo, referindo-se aos sólidos suspensos, DQO e DBO. O período de operação de três meses foi adotado nos trabalhos de Santos et al. (2017) e Oza et al. (2018) para a operação de filtros anaeróbios.

No que diz respeito à granulometria, observa-se que os tratamentos com meio suporte EVA de granulometrias intermediária e grande (tratamentos 2 e 3), apresentaram maiores variações, quanto a remoção de DQO na época 6 (Tabela 4). Ambos os reatores alcançaram eficiência acima de 65% para as épocas 1, 3 e 7. Destaca-se ainda que, excetuando o tratamento 2, época 6, os tratamentos citados não apresentaram grande variação para valores de DQO efluente quando comparados ao tratamento com meio de suporte brita (tratamento 4) (Tabela 3), afirma-se então, que o EVA com granulometria maior que 30 mm é eficaz na remoção de matéria orgânica, tornando esse um material competitivo quanto a finalidade estudada.

O fato dos tratamentos com maiores granulometrias terem apresentado boa eficiência, pode ter ocorrido em razão das partículas maiores terem permitido maior acúmulo de biomassa e consequentemente, aumento de detenção celular, além disso, os materiais maiores podem ter favorecido a formação de interstícios que detiveram os sólidos biológicos.

Referindo-se ao tratamento com granulometria menor (tratamento 1), observa-se que este só alcançou eficiência acima de 65%, a partir da época 3, sugere-se então que partículas menores necessitam de mais tempo para a partida do sistema. Após a época 3, observou-se um decréscimo para a época 4 e em seguida, a eficiência voltou a ser considerada boa para as épocas 5, 6 e 7, considerando a variável DQO. Apesar do bom desempenho para quatro das sete épocas, é importante apontar que houveram dificuldades para a operação do filtro preenchido com o EVA menor, pois como as partículas possuíram maior área específica, a interação com o líquido foi maior, o que aumenta a interação com a biomassa, mas em contrapartida, colaborou para o transporte das mesmas, culminando na obstrução do sistema.

Com relação aos Sólidos Totais, para a ARS afluente, considerando as médias dos valores resultantes das análises, o valor mínimo e máximo foi 951,33 e 3.103,33 mg.L⁻¹ respectivamente (Tabela 3). Bosco et al. (2016) obtiveram valores entre 2.104 e 3.860 mg.L⁻¹ na caracterização realizada em seu estudo. Os resultados pós-tratamento, analisando as médias dos valores obtidos por meio das análises, evidenciaram valor mínimo e máximo de 504,67 mg.L⁻¹ para o tratamento 1, época 3 e 1.784,67 mg.L⁻¹ para o tratamento 1, época 1 (Tabela 3). Todos os tratamentos, em todas as Épocas apresentaram reduções para essa variável (Figura), sendo a menor de 23,61% para o tratamento 1, época 4.

É possível perceber, (Tabela 4), que os tratamentos 2, 3 e 4, apresentaram melhores eficiências de remoção de ST na época 1, com 62,45; 68,57 e 68,42%, consecutivamente. Para

o tratamento 1, a melhor eficiência ocorreu na época 6, com 56,06%. Comparativamente, Oza et al. (2018), obtiveram remoção de 83,27%, 82,83% e 45,46% utilizando, respectivamente brita, bambu (20mm) e bucha (120mm) como meio de suporte para tratamento de ARS sem filtração prévia em filtros operados por 7 meses e TDH de 12 horas. Já Oza *et al.* (2017), alcançaram remoções de 24,29% e 24,89% utilizando bambu (30mm) e brita como materiais de enchimento para o tratamento de ARS sem filtração prévia em filtros operados por 3 meses e TDH de 12 horas. Oliveira *et al.* (2017) tiveram remoção de 43% de ST utilizando filtro com bagaço de cana de açúcar para tratamento de ARS com filtração prévia para remoção de sólidos grosseiros com tempo de operação de 7 horas consecutivas.

Com relação à granulometria do meio de suporte, observa-se (Tabela 3), que não houve um tratamento que apresentou maior eficiência na maior parte das épocas, tornando difícil inferir sobre a melhor granulometria para a remoção dos ST.

Ressalta-se que a legislação ambiental não dispõe de valor de referência para ST no caso de tratamento de efluente. Lo Monaco *et al.* (2004), aponta que materiais com maior granulometria, devido a menor superfície específica, tem menor interação com o efluente e sofre menor lavagem de material solubilizável, portanto, estes devem ser preferidos, uma vez que têm selamento superficial mais demorado, fenômeno comum em filtros compostos por materiais de granulometrias pequenas.

O melhor desempenho de remoção de ST obtido na época 1 pelos tratamentos 2, 3 e 4 pode estar associada ao maior tempo de detenção do efluente nos filtros (30 dias) o que permitiu a decantação dos sólidos, além disso, devido ao pouco tempo de operação, o sistema, provavelmente possuía menor acúmulo de lodo.

Foram analisados ainda os sólidos voláteis, onde, com base nas médias dos valores obtidos para o efluente bruto, tem-se o valor mínimo e máximo de 484,00 e 2013,33 mg.L⁻¹ (Tabela 3). Para essa fração dos sólidos também não foram encontrados valores de referência na literatura e não há esse padrão na legislação pertinente.

O valor mínimo e máximo, para SV após tratamento, com base nas médias dos valores obtidos nas análises, foi de 302,67 mg.L⁻¹ para o tratamento 3, época 3 e 1008,0 mg.L⁻¹ para o tratamento 1, época 1. A maior eficiência de remoção foi de 81,95% para o tratamento 3, época 1. Na época 1 também foram constatados melhores resultados para os tratamentos 2 e

4 com 79,97 e 79,21% de remoção, nessa ordem. Já no tratamento 1 houve melhor eficiência, 61,85%, para a época 3.

Com relação à granulometria, os quatro tratamentos só apresentam diferenças maiorespara o tratamento 1, época 1; tratamento 4, épocas 4 e 5 (Tabela 3).

A fração de SV está associada à presença de compostos orgânicos na água, porém, a sua concentração não propicia informações sobre a natureza específica das diferentes moléculas orgânicas presentes, já que estas iniciam o processo de volatização em temperaturas diferentes, sendo a faixa compreendida entre 550-600°C usada como referência (PIVELI, 2000). A relação acima citada pode ser percebida quando feito um comparativo entre as análises de SV e DQO (Tabela 3). Percebe-se, por exemplo, que a época 1 apresentou o maior valor de DQO (4.245,12mg/L) e também, maior valor para sólidos voláteis (2.013,33mg/L). A relação entre essas duas variáveis pode ser percebida ainda, analisando-se a Figura 7, que dispõe do mapa percentual da análise quimiométrica.

Para o fósforo (P), analisando as médias dos valores obtidos nas análises da ARS bruta, obteve-se o valor mínimo e máximo de 71,44 e 125,82 mg/L (Tabela 3). Wen at al (2017), De Oliveira (2020), Bosco (2016) e Da Silva (2019) apresentaram valores de 81,72; 397; 61,38 e 143 mg.L⁻¹ para este nutriente em ARS bruta. É válido destacar que o fósforo (P), juntamente com a carga orgânica e nitrogênio, são os principais indicadores da ARS, já que altas concentrações de carbono e nutrientes, excedem a capacidade natural do ambiente circundante para lidar com esse efluente. O P estimula o crescimento de algas e outros microrganismos fotossintéticos, devendo ser removido das águas residuais para evitar a eutrofização nos sistemas aquáticos (WEN *et al.* 2007; OEHMEN *et al.* 2007).

Os valores de P efluente, considerando todas as épocas e tratamentos, variou entre 24,40 mg.L⁻¹ (Tratamento 1, época 3) e 71,17 (tratamento 4, época 7) (Tabela 3 e Figura 6). A eficiência máxima de remoção de P foi de 66,15% e ocorreu no tratamento 1, época 3. Os tratamentos 2, 3 e 4 tiverem remoção máxima de 63,09, 63,18 e 63,18%, nessa ordem, todos para a época 3.

Comparativamente, Dong *et al.* (2021), alcançaram redução de 30% para filtro constituído de magnetita e 15% para filtro de cascalho, após 12 dias de operação dos filtros no tratamento de ARS. OZA *et al.* (2018), obtiveram redução máxima de aproximadamente 38% para filtros anaeróbios operados por três meses com TDH de 12 horas para tratamento

de ARS. Com base nos trabalhos citados, percebe-se que os tratamentos realizados apresentaram boa eficiência no que tange a remoção de P. Ressalta-se que a legislação ambiental pertinente não possui valores de referência para esse parâmetro.

As eficiências obtidas, considerando-se principalmente a época 3, onde todos os tratamentos obtiveram as melhores eficiências (todos acima de 60%), demonstram a capacidade dos tratamentos na remoção do P. A remoção do P em sistemas biológicos é feita por um grupo de microrganismos conhecidos como organismos acumuladores de polifosfatos (OAPs), que em maior parte, removem o P por meio de processo anaeróbio-aeróbio. No entanto, a operação somente em meio anaeróbio também permite que a remoção de P ocorra, devido a capacidade que alguns OAPs têm de usar o nitrato ou nitrito em vez de oxigênio como aceitadores de elétrons, realizando a captação de P e desnitrificação simultaneamente (OEHMEN *et al.* 2007). De acordo com Lo Monaco *et al.* (2004), o P apresenta forte ligação com o material orgânico e que quanto maior a retenção de sólidos totais da ARS afluente, maior será a remoção do P.

A turbidez afluente, baseando-se nas médias dos valores obtidos nas análises, obteve-se o valor mínimo e máximo de 692,333 e 1480 NTU, respectivamente. OZA *et al.* (2018) apresentaram valores de turbidez para ARS bruta de 272 a 443 NTU. Já para as amostras pós tratamento, o valor mínimo e máximo de turbidez foi 52,4 para o tratamento 1, época 3 e 699,333 para o tratamento 3, época 6 (Tabela 3). Observa-se que para todos os tratamentos houve redução dessa variável (Figura 6).

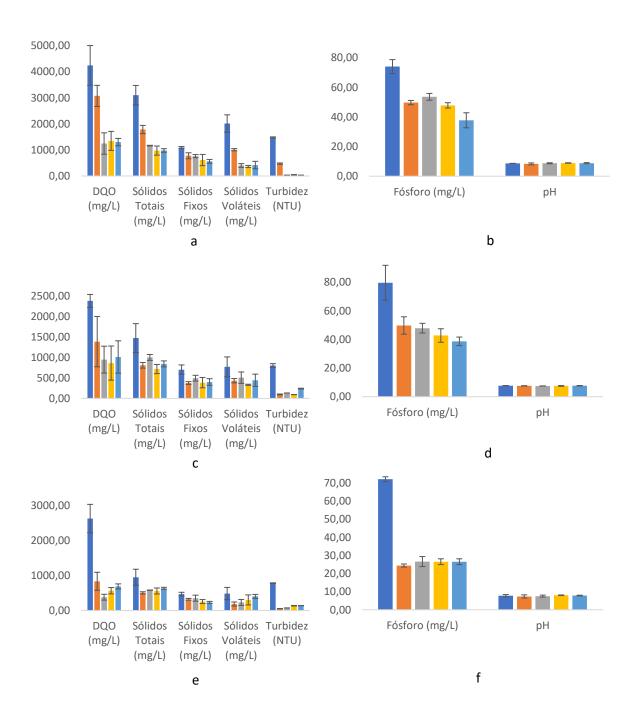
A maior eficiência na remoção de turbidez foi de 98,27% para a tratamento 4, época 1. Os tratamentos 1, 2, e 3 alcançaram, nessa ordem, valores máximos de eficiência de 93,29 para Época 3; 98,25 para a época 1 e 96,95 para a Época 1 (Tabela 4). Nota-se que assim como para sólidos totais, o melhor desempenho para os tratamentos 2, 3 e 4 foram obtidos para a época 1. Oza et al. (2018), inferem que a remoção de turbidez está relacionada com a propriedade de retenção de sólidos totais (OZA *et al.* 2018), o que explica a maior eficiência para essa época. Oza *et al.* (2018) alcançaram remoção de 70.57% e 83,74% para tratamento de ARS em filtros anaeróbios constituídos, respectivamente, por bucha vegetal e brita, em experimento realizado durante três meses e TDH de 12 horas para tratamento de ARS.

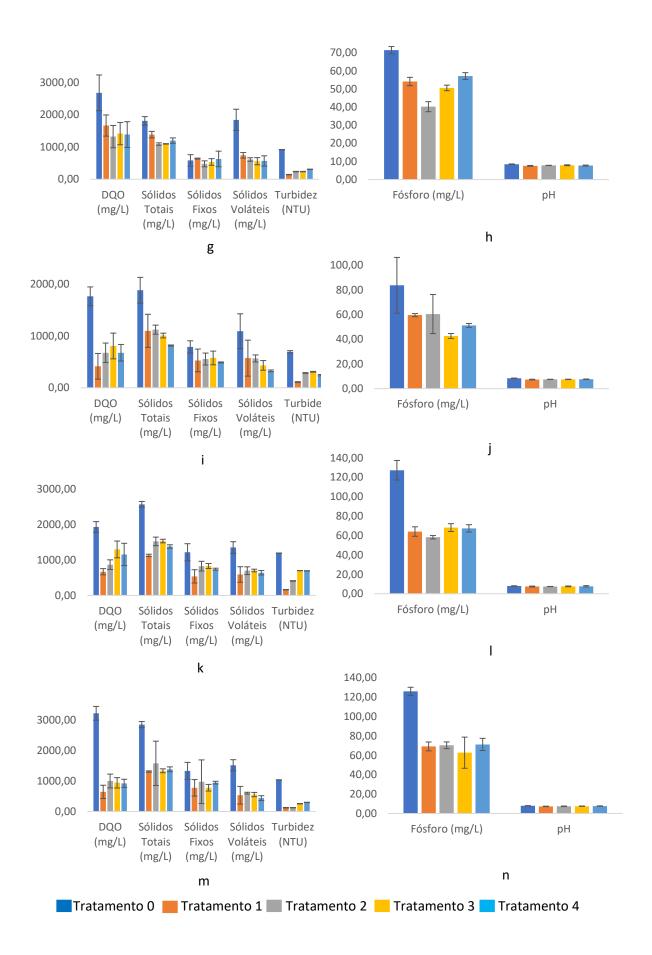
Referindo-se à granulometria, nota-se, de acordo com a Tabela 3, que a partir da época 3 o tratamento mais eficiente para a diminuição da turbidez foi o 1, ou seja, EVA com menor granulometria, porém não se recomenda a utilização dessa granulometria de EVA devido as dificuldades de operação como mencionado anteriormente.

Durante todas as épocas do experimento, percebeu-se uma instabilidade na eficiência para todas as variáveis analisadas. Vários fatores podem ter contribuído para tal fato, como a mudança de temperatura, já que esta não foi controlada, alterações de pH, alterações das características da ARS e velocidade superficial e variação de vazão e formação de lodo.

Dentre os fatores citados os que mais podem ter influenciado nos resultados são a temperatura e as variações de vazão. Quanto à temperatura, durante os meses de outubro a março, o município de Itapetinga teve dias de calor intenso e dias de temperaturas amenas com precipitações. Chernicharo (1997), aponta que, embora sejam desejadas elevadas temperaturas, mais importante, talvez, seja a manutenção de uma temperatura uniforme dentro do reator, uma vez que os processos anaeróbios são considerados muito sensíveis a mudanças bruscas de temperatura, sendo o limite usual de variação em torno de 2°C por dia, para que não provoque um desbalanceamento entre as duas maiores populações microbianas e consequente falha no processo. Além disso, como a vazão do efluente não foi controlada e os filtros foram operados em fluxo de batelada, pode ter ocorrido o arraste da biomassa celular durante as trocas do efluente, interferindo nos processos.

Figura 6: Médias das variáveis pH, DQO, sólidos totais, fixos e voláteis, fósforo e turbidez para a água residuária da suinocultura bruta (tratamento 0) e para os tratamentos1, 2, 3 e 4 nas Época: 1 (a/b), 2 (c/d), 3 (e/f), 4 (g/h), 5 (i/j), 6 (k/l) e 7 (m/n).





Foi realizado ainda a análise quimiométrica dos dados por meio de análise de componentes principais (PCA). O objetivo principal dessa análise de reconhecimento de padrões, foi relacionar a identidade de uma amostra com suas características químicas. A partir do Gráfico de Pesos (Figura 7), nota-se que a primeira componente principal (PC1) explica 69,07 % da variabilidade dos dados, enquanto a segunda (PC2) explica 16,22%, totalizando 85,29 da variância total, considerando-se a análise bidimensional, PC1 X PC2, ou seja, está adequado para avaliar a relação entre as variáveis, já que explicam grande parte da variabilidade dos dados.

Projection of the variables on the factor-plane (1 x 2) 1,0 0,5 DQØ (mg/L) Sólidos Voláteis (mg/L) urbidez (NTU) Totals (mg/L) Solidos Fixos (mg/L) Fóstoro (mg/L) -0,5 -1,0 -1,0 -0,5 0,0 0,5 1,0 Factor 1: 69,07% Active

Figura 7: Gráfico de Pesos para as variáveis analisadas, abrangendo os tratamentos 0, 1, 2, 3, e 4, para toas as 7 épocas abrangidas pelo estudo.

Fonte: Autores (2021).

No Gráfico de pesos foi possível verificar, considerando a PC1 (sentido horizontal), que todas as variáveis se correlacionam positivamente: pH (0,368), DQO (0,841), sólidos totais (0,972), sólidos fixos (0,827), sólidos voláteis (0,918), fósforo (0,835) e turbidez (0,907). O que significa que as amostras que apresentarem maiores teores de sólidos totais, por exemplo, tendem a ser as amostras que apresentarão os maiores valores das outras variáveis analisadas, corroborando com o que já se espera com relação ao efluente pré e pós-tratamento.

Analisando a PC2 (sentido vertical), observa-se que as variáveis se correlacionam de modo positivo e negativo: pH (0,845), DQO (0,350), sólidos totais (-0,104), sólidos fixos (-0,328), sólidos voláteis (0,123), fósforo (-0,406) e turbidez (-0,008).

Nota-se que as variáveis Sólidos Fixos e Fósforo são correlacionadas positivamente entre si, portanto, amostras com maiores valores de sólidos fixos, tendem a ter maior quantidade de fósforo. Ao mesmo tempo, observa-se que essas variáveis são negativamente correlacionadas principalmente com pH, DQO e sólidos voláteis.

Na Figura 8 é possível identificar como as amostras e suas respectivas épocas estão ordenadas e sua relação entre as variáveis. Percebe-se o efluente bruto após filtragem, tratamento 0 (em vermelho), por possuírem valores maiores para as variáveis analisadas, tendem ao lado esquerdo do gráfico. Já as amostras pós-tratamentos (tratamento 1 em azul, tratamento 2 em amarelo, tratamento 3 em roxo e tratamento 4 em preto), tendem ao lado direito.

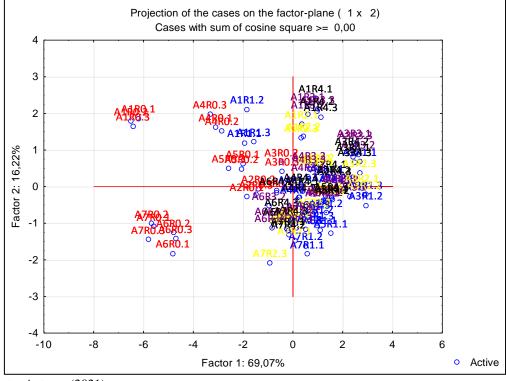


Figura 8: Gráfico de escores para as variáveis estudadas

Fonte: Autores (2021).

Algumas amostras do tratamento 1 tenderam ao lado esquerdo o que confirma (como observado nas tabelas 3 e 4) o menor desempenho do reator 1 frente aos demais tratamentos.

Destaca-se que a análise multivariada adotada no estudo corroborou com as constatações discutidas anteriormente para cada variável analisada, a exemplo de não ter havido grandes diferenças para a maioria das épocas entre os tratamentos 2 e 3 propostos. Torna-se relevante ainda, observar, que houve pouca variação dos tratamentos com granulometrias medias e grandes quando comparados com a metodologia padrão (uso da brita, tratamento 4).

4. CONCLUSÕES

De acordo com as condições do estudo, conclui-se que: Para o pH, todas as amostras após tratamento tiveram valores acordando com a faixa entre 6-9 estabelecida pela CONAMA 430/2011 para o lançamento de efluentes em corpos receptores. Com relação a DOO, a época 3, aproximadamente três meses após o início do experimento, proporcionou melhores eficiências. O EVA com granulometria média (30mm) e grande (50-74 mm) foram mais eficazes na remoção de matéria orgânica, tornando esse um material competitivo quanto a finalidade estudada. Apesar do filtro com menor granulometria (entre 2-3mm), ter apresentado bons resultados, é importante apontar que houveram dificuldades para a operação do filtro como entupimento e arraste de material. Para os sólidos totais e voláteis contatou-se que não houve um tratamento que apresentou maior eficiência na maior parte das épocas, tornando difícil inferir sobre a melhor granulometria para a remoção dos ST e SV. Considerando o fósforo, todos os filtros obtiveram as melhores eficiências (acima de 60%) na época 3. Os melhores resultados para a remoção da turbidez foram obtidos a partir da época 3 para o tratamento 1. Durante todas as épocas do experimento, percebeu-se uma instabilidade na eficiência para todas as variáveis analisadas, o que pode ser explicado por variações térmicas no sistema, mudanças de pH, alterações das características da ARS e velocidade superficial e variação de vazão e formação de lodo. Foi realizado ainda análise quimiométrica dos dados, a primeira componente principal (PC1) explicou 69,07 % da variabilidade dos dados, enquanto a segunda (PC2) explicou 16,22%, totalizando 85,29 da variância total. A análise multivariada adotada no estudo corroborou com as constatações realizadas. Torna-se relevante ressaltar que a eficiência de remoção dos tratamentos com granulometrias media e grande quando comparados com a metodologia padrão (uso da brita, tratamento 4) foram parecidos. Conclui-se que o EVA pode ser utilizado como material filtrante para reatores anaeróbios de leito fixo, sendo essa uma alternativa viável para a destinação desse resíduo oriundo da indústria calçadista.

5. AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB e à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia pelo apoio financeiro concedido para realização desta pesquisa, bolsas e infraestrutura.

6. REFERÊNCIAS

ABNT, Tanques sépticos – Unidades de Tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto, construção e operação – NBR 13969, 1997, ABNT.

ABPA – Associação Brasileira de Proteína Animal. **Relatório Anual Anual 2020**. Disponível em: http://abpa-br.org/relatorios/>. Acesso em: 06 de julho de 2020.

ÁVILA, R. O. **Avaliação do desempenho de sistemas tanque séptico-filtro anaeróbio com diferentes tipos de meio suporte**. 2005. Tese de Doutorado. Tese (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil)—Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, RJ.

BAETTKER, Ellen Caroline et al. **Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

BOSCO, T. C. D.; COSMANN, N. J.; SBIZZARO, M.; TAIATELE JUNIOR, I.; SILVA, J. dos S. Caracterização de águas residuárias de suinocultura provenientes de dois sistemas de tratamento. Revista Agrogeoambiental, Pouso Alegre, v. 8, n. 3, p. 111-120, Set. 2016. DOI: http://dx.doi.org/10.18406/2316-1817v8n32016864.

CHERNICHARO, C. A de L. Pampulha, Belo Horizente, Minas Gerais (BR); ALMEDA. P. G. de S. Pampulha, Belo Horizente, Minas Gerais (BR). Meio de Suporte baseado em espuma de poliuretano para utilização em sistemas de tratamento de efluentes. C02F 3/04 (2006.01). PCT/BR20 13/000443. 25 de outubro de 2013. Organização Mundial de Propriedade Intelectual.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos et al. Reactores anaeróbios. In: **Princípios de Tratamento Biológico de Aguas Residuárias**. UFMG, 1997.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos et al. Reactores anaeróbios. In: **Princípios de Tratamento Biológico de Aguas Residuárias**. UFMG, 1997.

CHERNICHARO, Carlos. A. L. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. 2º ed: Belo Horizonte. DESA-UFMG – 2001.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 201 Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005.

DA SILVA, Tathiane Santos et al. Avaliação e tratamento de efluente de suinocultura-estudo de caso no município de Marabá-Pará. **Brazilian Journal of Business**, v. 1, n. 3, p. 1078-1086, 2019.

DE OLIVEIRA, Jacineumo Falcão et al. Principal component analysis as a criterion for monitoring variable organic load of swine wastewater in integrated biological reactors UASB, SABF and HSSF-CW. **Journal of Environmental Management**, v. 262, p. 110386, 2020.

DE SOUZA, Daniel Gomes; DA SILVA, Lornardo; MUAKAD, Larissa. Quantificação e caracterização da água residuária de suinocultura sob manejo orgânico de recria. **Cadernos de Agroecologia**, v. 15, n. 2, 2020.

DONG, Lu et al. Organics and nutrient removal from swine wastewater by constructed wetlands using ceramsite and magnetite as substrates. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104739, 2021.

GOMES, Luciana Paulo et al. Indicadores de sustentabilidade na avaliação de granjas suinícolas. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n. 2, p. 143-154, 2014.

ILDEFONSO, Jesner Sereni. Análise da viabilidade técnica da utilização do copolímero etileno acetato de vinila (EVA) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas (processo seco). 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LO MONACO, Paola A. et al. Influência da granulometria da serragem de madeira como material filtrante no tratamento de águas residuárias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 116-119, 2004.

LO MONACO, Paola Alfonsa Vieira et al. Desempenho de filtros constituídos por pergaminho de grãos de café (Coffea sp.) no tratamento de águas residuárias. 2011.

LO MONACO, Paola Alfonsa Vieira Lo et al. DESEMPENHO DE FILTROS CONSTITUÍDOS POR FIBRA DE COCO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE SUINOCULTURA. **REVISTA ENGENHARIA NA AGRICULTURA-REVENG**, v. 17, n. 6, p. 473-480, 2009.

OEHMEN, Adrian et al. Advances in enhanced biological phosphorus removal: from micro to macro scale. **Water research**, v. 41, n. 11, p. 2271-2300, 2007.

OLIVEIRA, AP de S.; PINHEIRO, E. F. M.; DE CAMPOS, D. V. B. Avaliação do tratamento da água residuária da suinocultura utilizando filtro orgânico constituído de bagaço de canade-açúcar. **Embrapa Solos-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2017.

ORRICO JÚNIOR, Marco AP; ORRICO, Ana CA; LUCAS JÚNIOR, Jorge de. Influência da relação volumoso: concentrado e do tempo de retenção hidráulica sob a biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 3, p. 386-394, 2010.

OZA, Eduardo France et al. Desempenho de filtros anaeróbios utilizando bambu como Material suporte no tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Cadernos de Agroecologia**, v. 13, n. 1, 2018.

OZA, Eduardo France et al. Treatment of swine wastewater using anaerobic filters with different types of support media. **Bioscience Journal**, v. 35, n. 2, 2019.

PAULA, LEONARDO SOUZA. Utilização de resíduos de EVA como agregado graúdo em concretos. **Monografia. Departamento de Engenharia Estrutural e Construção Civil, Universidade Federal do Ceará**, p. 51, 2011.

PIVELI, Roque Passos. Curso: "Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos". http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAPBcAD/fasci culo-10-oxigenio-dissolvido-materia-organica#>. Acesso em, v. 21, n. 05, p. 2015, 2000.

SILVA, Adriana Hoenisch da. Avaliação ambiental do setor calçadista sob a ótica da gestão de resíduos sólidos. 2016.

SOUZA, Jean Carlos Porto Vilas Boas et al. Gestão de água na suinocultura. Embrapa Suínos e Aves. Concórdia – SC, 2016.

STETS, Maria Isabel et al. Avaliação Da Influência Do Material Suporte E Caracterização Da Diversidade Microbiana De Reatores Anaeróbios Para O Tratamento De Efluente De Abatedouro. 2008.

TONETTI, Adriano Luiz et al. Avaliação da partida e operação de filtros anaeróbios tendo bambu como material de recheio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2011.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 2000.

WEN, Yangmin et al. Isolation of an indigenous Chlorella vulgaris from swine wastewater and characterization of its nutrient removal ability in undiluted sewage. **Bioresource technology**, v. 243, p. 247-253, 2017.

4. REFERÊNCIAS

ABICALÇADOS – Associação Brasileira das Industrias de Calçados. **Relatório Setorial Indústria de Calçados**. Brasil 2019. Disponível em: < http://abicalcados.com.br/relatorios/relatorio-setorial>. Acesso em: 01 de agosto de 2019.

ABNT, Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos – NBR 7229, 1993, ABNT.

ABNT, Tanques sépticos – Unidades de Tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto, construção e operação – NBR 13969, 1997, ABNT.

ABPA – Associação Brasileira de Proteína Animal. **Relatório Anual Anual 2020**. Disponível em: http://abpa-br.org/relatorios/>. Acesso em: 06 de julho de 2020.

ÁVILA, R. O. **Avaliação do desempenho de sistemas tanque séptico-filtro anaeróbio com diferentes tipos de meio suporte**. 2005. Tese de Doutorado. Tese (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil)—Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, RJ.

BAETTKER, Ellen Caroline et al. **Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

CHERNICHARO, C. A de L. Pampulha, Belo Horizente, Minas Gerais (BR); ALMEDA. P. G. de S. Pampulha, Belo Horizente, Minas Gerais (BR). **Meio de Suporte baseado em espuma de poliuretano para utilização em sistemas de tratamento de efluentes**. **C02F** 3/04 (2006.01). PCT/BR20 13/000443. 25 de outubro de 2013. Organização Mundial de Propriedade Intelectual.

CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos et al. Reactores anaeróbios. In: **Princípios de Tratamento Biológico de Aguas Residuárias**. UFMG, 1997.

COATES, Gareth; RAHIMIFARD, Shahin; STAYKOS, Theodoros. Recycling of Footwear Products. Centre for Sustainable Manufacturing and Reuse/recycling Technologies (SMART). Loughborough University. Dezembro 2007.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 201 Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005.

DE MOURA NUNES, Rachel; DE OLIVEIRA, Rafael Montanhini Soares; BENINI, Sandra Medina. AVALIAÇÃO DO RISCO DO CROMO PRESENTE NO LODO DE INDÚSTRIAS DE CURTUME. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 8, n. 12, 2012.

DE OLIVEIRA, Paulo Armando V.; NUNES, Maria Luisa A. Sustentabilidade ambiental da suinocultura. 2002.

ILDEFONSO, Jesner Sereni. Análise da viabilidade técnica da utilização do copolímero etileno acetato de vinila (EVA) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas (processo seco). 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LO MONACO, Paola Alfonsa Vieira et al. Desempenho de filtros constituídos por pergaminho de grãos de café (Coffea sp.) no tratamento de águas residuárias. 2011.

LO MONACO, Paola Alfonsa Vieira Lo et al. DESEMPENHO DE FILTROS CONSTITUÍDOS POR FIBRA DE COCO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE SUINOCULTURA. **REVISTA ENGENHARIA NA AGRICULTURA-REVENG**, v. 17, n. 6, p. 473-480, 2009.

MIELE, Marcelo. A Suinocultura no Brasil e as Tecnologias no Âmbito do Plano ABC. **Comunicado Técnico**, v. 549, p. 1-13, 2017.

OLIVEIRA, AP de S.; PINHEIRO, E. F. M.; DE CAMPOS, D. V. B. Avaliação do tratamento da água residuária da suinocultura utilizando filtro orgânico constituído de bagaço de canade-açúcar. **Embrapa Solos-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2017.

OLIVEIRA, Nelma Gusmão de. De capital da pecuária ao sonho de pólo calçadista: a constituição da estrutura urbana de Itapetinga, BA. 2002.

OLIVEIRA, Paulo Armando Victória de. Uso racional da água na suinocultura. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2002a. Curso de capacitação em práticas ambientais sustentáveis: treinamento, p. 63-71, 2002.

ORRICO JÚNIOR, Marco AP; ORRICO, Ana CA; LUCAS JÚNIOR, Jorge de. Influência da relação volumoso: concentrado e do tempo de retenção hidráulica sob a biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 3, p. 386-394, 2010.

OZA, Eduardo France et al. Desempenho de filtros anaeróbios utilizando bambu como Material suporte no tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Cadernos de Agroecologia**, v. 13, n. 1, 2018.

OZA, Eduardo France et al. Treatment of swine wastewater using anaerobic filters with different types of support media. **Bioscience Journal**, v. 35, n. 2, 2019.

OZA, Eduardo France et al. Treatment of swine wastewater using anaerobic filters with different types of support media. **Bioscience Journal**, v. 35, n. 2, 2019.

PAULA, LEONARDO SOUZA. Utilização de resíduos de EVA como agregado graúdo em concretos. **Monografia. Departamento de Engenharia Estrutural e Construção Civil, Universidade Federal do Ceará**, p. 51, 2011.

SAMPAIO, BML. Viabilidade do processo de tratamento anaeróbio de resíduos da industrialização da mandioca em sistemas de duas fases. 1996, 176f. 1996. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

SANTOS, Millena Monteiro dos et al. Desempenho de filtros anaeróbios utilizando bucha vegetal como Material suporte no tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Cadernos de Agroecologia**, v. 13, n. 1, 2018.

SILVA, Adriana Hoenisch da. Avaliação ambiental do setor calçadista sob a ótica da gestão de resíduos sólidos. 2016.

SOUZA, Jean Carlos Porto Vilas Boas et al. Gestão de água na suinocultura. Embrapa Suínos e Aves. Concórdia – SC, 2016.

SOUZA, Marcos Eduardo. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia ("). Revista DAE, São Paulo, v. 44, n. 137, p. 88-94, 1984.

STETS, Maria Isabel et al. Avaliação Da Influência Do Material Suporte E Caracterização Da Diversidade Microbiana De Reatores Anaeróbios Para O Tratamento De Efluente De Abatedouro. 2008.

TONETTI, Adriano Luiz et al. Avaliação da partida e operação de filtros anaeróbios tendo bambu como material de recheio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2011.

VON SPERLING, Marcos. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3 ed. – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 1996.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996.