

II-1050 - REMOÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUA POR SISTEMA ALAGADO CONSTRUÍDO: CINÉTICA E OTIMIZAÇÃO

Thiago Oliveira de Souza⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental. Mestrando em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa.

Lucas Rafael Lommez Vaz⁽²⁾

Doutor em Engenharia Agrícola

Alisson Carraro Borges⁽³⁾

Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento

Endereço⁽¹⁾: Rua dos Estudantes, 75 - Centro - Viçosa - MG - CEP: 36570-081 - Brasil - Tel: (32) 99821-1411 - e-mail: thiago.o.souza@ufv.br

RESUMO

A presença de fluoreto (F⁻) na água em concentrações elevadas, seja em decorrência de atividades antrópicas ou por vias naturais (geológicas), é uma questão de saúde pública, ocasionando principalmente a fluorose. Os sistemas alagados construídos (SACs) têm ganhado notoriedade por serem uma alternativa simples, de baixo custo de instalação e operação. Entretanto, há poucos registros da utilização deste sistema para remediação do fluoreto. Os fitormônios tem sido aplicado com o intuito de otimizar os mecanismos de tratamento nos SACs. Dessa forma, objetivou-se com este estudo avaliar a remoção de fluoreto ao longo do perfil longitudinal de sistemas alagados construídos com o uso da macrófita *Eichhornia crassipes* e do fitormônio auxina. Os SACs foram submetidos a uma concentração de 15 mg L⁻¹ de F⁻, onde foram avaliados os tempos de retenção hidráulica (TRH) de 2, 5 e 10 dias em sistemas plantados e não plantados, na ausência e na presença de auxina (2,5 µM), em um total de 9 tratamentos. Para análise da cinética de remoção, coletaram-se diariamente, por 30 dias, amostras do líquido em 5 pontos ao longo dos SACs espaçados a 0,5 m um do outro. Nos SACs sem plantas, nos quais havia somente o meio suporte (brita), foi observada remoção média de até 65% da carga de F⁻. Para os SACs com plantas, mas sem auxina, as remoções médias para os TRH de 2, 5 e 10 d foram de 26%, 78% e 91%, respectivamente, ao passo que nos tratamentos suplementados com auxina observaram-se remoções de 48%, 83% e 91%, para os TRH de 2, 5 e 10 d, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Fluoreto, Fitorremediação, Fitormônios, Cinética, Aguapé.

INTRODUÇÃO

O flúor, em determinadas concentrações pode ser considerado um contaminante, por causar diversas doenças na população, em plantas e nos animais. Em humanos, baixas concentrações desse elemento podem fornecer o benefício do combate a cárie infantil. Porém, em altas concentrações pode causar prejuízos à saúde. Devido a sua reatividade, o flúor está presente na água na forma de íon fluoreto (F⁻). A ocorrência no corpo hídrico pode ter origem natural (intemperismos de rochas) ou antrópica (mineração, agricultura, descarga de efluentes industriais e domésticos).

O consumo de água contendo elevadas concentrações de fluoreto podem causar fluorose dental e óssea, cujas consequências são as lesões esqueléticas em crianças e adultos. Os fluoretos também podem ser responsáveis por osteoporose (QASEMI et al., 2023). Além disso, os fluoretos possuem um potencial considerável para causar danos ecológicos.

Uma tecnologia que tem sido muito utilizada no intuito de remediar a água contaminada a baixo custo são os sistemas alagados construídos (SACs). Trata-se de um reator biológico plantado em um substrato, nesse

sistema há uma grande proliferação de microrganismos, as plantas utilizam de mecanismos de fitorremediação para a extração e remoção de poluentes. A eficiência de remoção do poluente em SACs está relacionada à capacidade extratora das plantas (MATOS; MATOS, 2017). Diversos estudos comprovam a capacidade extratora da espécie *E. crassipes* (S; YATAWARA, 2021; VINÍCIUS et al., 2022).

Uma forma de otimizar os mecanismos de fitorremediação é através da aplicação de fitormônios. As auxinas fortalecem um sumidouro de nutrientes, regulando o desenvolvimento de raízes e brotos e aumentando as atividades da fonte de nutrientes, que direta ou indiretamente aumentam a absorção de nutrientes através do sistema radicular (NGUYEN et al., 2020). Ao serem submetidas a estresse por poluentes inorgânicos, os níveis de auxina diminuem. A redução desses fitormônios pode levar à inibição do crescimento, o que facilita as respostas das plantas ao estresse. A suplementação externa de composto relacionado a auxina pode ajudar a recuperar os níveis naturais desse hormônio (ZHU et al., 2020). O presente artigo teve como intuito de obter um sistema de tratamento que remova fluoreto de águas contaminadas a baixo custo, por meio da tecnologia de sistemas alagados construídos, utilizando macrófita *Eichhornia crassipes*.

OBJETIVOS

Avaliar a remoção de fluoreto ao longo do leito de tratamento em sistemas alagados construídos com o uso da macrófita *Eichhornia crassipes*. Sendo os objetivos específicos: investigar o processo de remoção de fluoreto na água em escala demonstrativa utilizando sistemas alagados construídos; comparar o sistema vegetado com o não vegetado em relação a eficiência de remoção do contaminante; comparar um sistema recebendo hormônio auxina e outro não em relação a eficiência de remoção do contaminante; investigar a remoção de fluoreto em função do tempo de retenção hidráulica (TRH); investigar a remoção de fluoreto ao longo do leito de tratamento.

METODOLOGIA

Os três reservatórios que distribuíam água para os sistemas possuíam 1000 L de capacidade, sendo a alimentação realizado por bombas dosadoras. Neles foram diluídas uma solução preparada em laboratório, resultando em uma concentração aproximada de 15 mg L⁻¹. Um reservatório foi destinado para os leitos que iriam receber o fitormônio auxina, concentração de 2,5 µM.

Os sistemas foram construídos em tanques de fibra de vidro, com dimensões em metros: 2x0,5x0,6 (comprimento X largura X profundidade). O meio suporte, preenchido por brita n° 0, possuía altura de 0,25 m e lâmina de água atingia 0,2 m. Foram instalados ao longo de cada leito tubos de PVC perfurados, diâmetro de 60 mm.

A planta utilizada foi a espécie *Eichhornia crassipes* (aguapé). Aclimação foi feita em solução nutritiva de Clark (25%) por 30 dias, foram plantados nos leitos dos SACs, resultando numa densidade de plantio de 26 plantas por metro quadrado em cada sistema (Fig.1).



Figura 1: Sistemas Alagados Construídos utilizados. Fonte: Próprio autor.

Foram utilizados 9 leitos, sendo divididos da seguinte forma: sem plantas, com plantas e sem aplicação de hormônio e com plantas e aplicação de hormônio. Em cada forma de tratamento havia leito com diferentes tempos de retenção hidráulica (TRH), sendo eles de 2, 5 e 10 dias. Além desses, foi destinado uma caixa de água de 1000 L de volume para as plantas do controle (sem aplicação do fluoreto).

Os pontos de coletas instalados ao longo do leito se distanciam de 0,5 metro um do outro, sendo o primeiro o de entrada (0 m), em seguida P1 a 0,5 metro do início, P2 1 m do início, P3 1,5 m do início do leito e por fim o ponto de saída do leito (2 m do início). Na tabela 1 apresenta-se a descrição dos leitos.

Tabela 1: Divisão dos leitos.

SACs com plantas	TRH 2 dias (L1)	Entrada
		Ponto 1
		Ponto 2
		Ponto 3
		Saída
	TRH 5 dias (L2)	Entrada
		Ponto 1
		Ponto 2
		Ponto 3
		Saída
	TRH 10 dias (L3)	Entrada
		Ponto 1
Ponto 2		
Ponto 3		
Saída		
SACs com plantas e aplicação do fitormônio Auxina	TRH 2 dias (L4)	Entrada
		Ponto 1
		Ponto 2
		Ponto 3
		Entrada
	TRH 5 dias (L5)	entrada
		Ponto 1
		Ponto 2
		Ponto 3
		Saída
	TRH 10 dias (L6)	Entrada
		Ponto 1
Ponto 2		
Ponto 3		
Saída		
SACs sem plantas	TRH 2 dias (L7)	Entrada
		Ponto 1
		Ponto 2
		Ponto 3
		Saída
	TRH 5 dias (L8)	Entrada
		Ponto 1
		Ponto 2
		Ponto 3
		Saída
	TRH 10 dias (L9)	Entrada
		Ponto 1
Ponto 2		
Ponto 3		
Saída		

As análises de fluoreto foram realizadas pelo método potenciométrico de acordo com *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

Foram calculadas as eficiências globais de remoção de fluoreto (Eq. 1), carga removida por unidade de área do sistema (Eq.2) e evapotranspiração a cada 50 cm percorrido pela água (Eq. 3).

$$\%ERF = \frac{(F_{ent} - F_{sai})}{F_{ent}} * 100 \quad \text{equação (1)}$$

%ERF: Eficiência de remoção de flúor;

F_{ent}: concentração de flúor na entrada (mg/L);

F_{sai}: Concentração de flúor na saída (mg/L);

Foi calculada também a carga removida por unidade de área do sistema, sendo possível analisar a eficiência dos sistemas com tempo de retenção hidráulica diferentes, podendo avaliar a remoção do fluoreto em massa. Dessa forma, foi calculado pela equação 2.

$$\text{Carga removida/unidade de área} = \frac{(F_{ent} - F_{sai}) * Q_r}{A} \quad \text{equação (2)}$$

Sendo, Q_r = Vazão resultante a cada 50 cm percorrido pelo efluente (m³/d);

A = Área total do reator (m²);

A equação 3 apresenta como foi considerado a evapotranspiração a cada 50 cm percorrido pela água, sendo possível obter a carga removida a cada 50 cm percorrido.

$$Q_r = Q_e - \frac{(Q_e - Q_s)}{A} * A_p \quad \text{equação (3)}$$

Q_e = Vazão de entrada (m³/d);

Q_s = Vazão de saída (m³/d);

(Q_e - Q_s) = evapotranspiração (m³/d);

A_p = Área do início do reator até o ponto em questão (m²);

Foi realizado o balanço de massa para obter as eficiências dos sistemas, considerando a vazão de entrada, a evapotranspiração e vazão de saída do reator. A partir dos valores de vazão de entrada e saída foi possível obter a evapotranspiração do leito por metro quadrado do reator, assumindo que tal taxa é constante ao longo do leito. Dessa forma, foi possível obter a carga de ponto a ponto no leito.

RESULTADOS OBTIDOS

Nos leitos sem plantas, somente brita, foi observada remoção média de até 65% da carga de F⁻. Para os leitos com plantas, mas sem auxina, as remoções médias para os TRH de 2, 5 e 10 dias foram de 26%, 78% e 91%, respectivamente, ao passo que os suplementados com auxina apresentaram remoções de 48%, 83% e 91%, também respectivamente.

Os leitos não plantados apresentaram decaimento evidente da concentração de fluoreto ao longo do leito (Fig. 2), tendo reduções na concentração de fluoreto menores que 40%. O sistema com TRH de 2 dias apresentou concentrações de saída valores muito próximos dos valores de entrada.

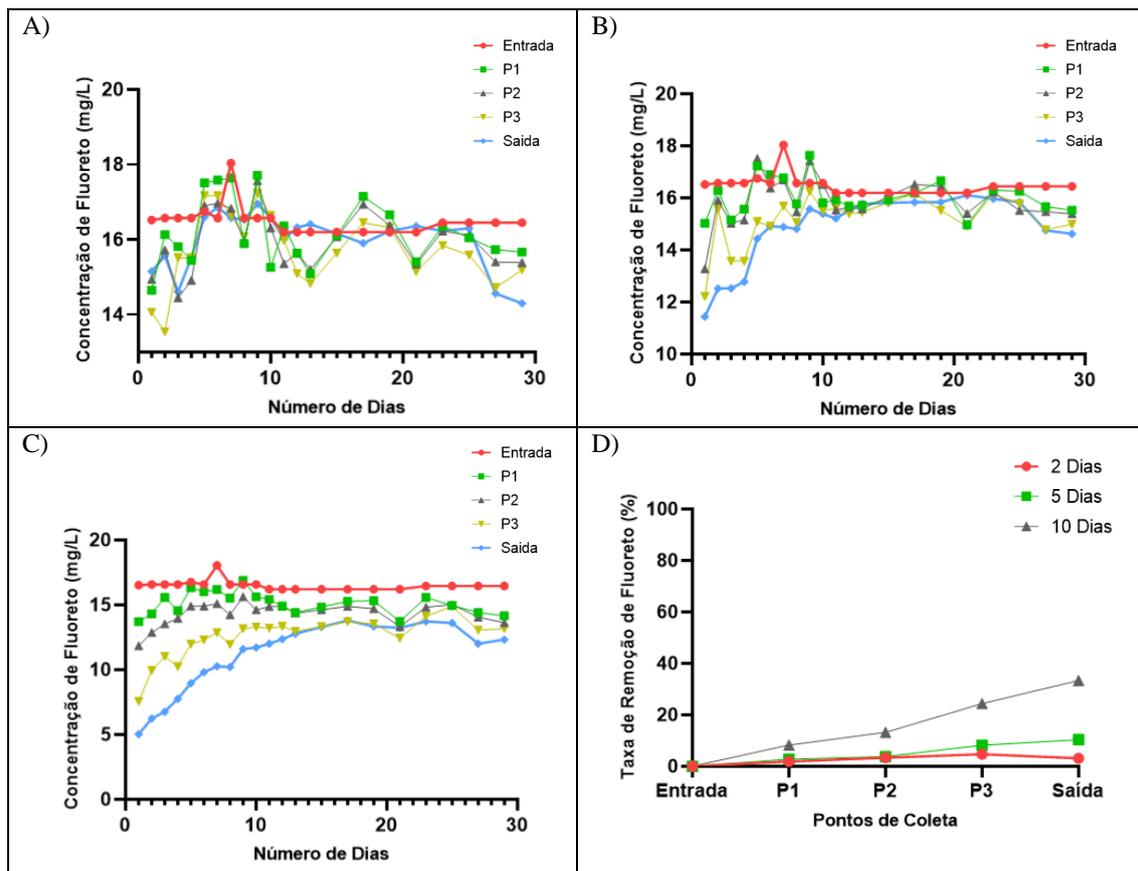


Figura 2: Remoção de fluoreto ao longo do leito de tratamentos sem plantas em função dos dias. A) TRH de 2 dias; B) TRH de 5 dias; C) TRH de 10 dias; D) Taxa de remoção média de fluoreto em porcentagem nos pontos de amostragem para os diferentes TRH.

Na figura 3 é apresentado o balanço de massa dos leitos sem plantas, evidenciando a massa removida de fluoreto por dia (mg/d).

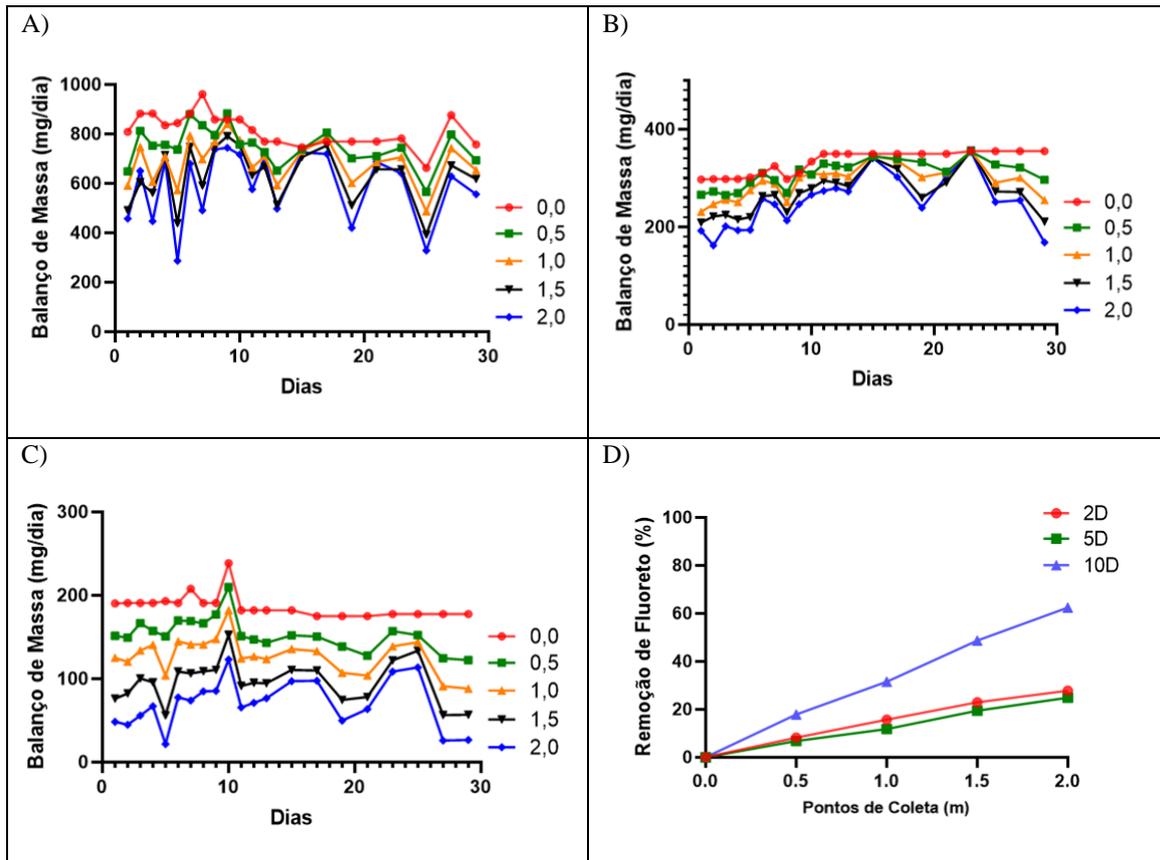


Figura 3: Remoção de fluoreto ao longo do leito de tratamento sem plantas em função dos dias. A) TRH de 2 dias; B) TRH de 5 dias; C) TRH de 10 dias; D) Remoção média de fluoreto nos pontos de amostragem para os diferentes TRH para o tratamento sem plantas.

Os leitos plantados e sem aplicação de hormônio auxina apresentaram redução evidente na concentração de fluoreto ao longo do leito (Fig. 4), obtendo eficiências elevadas. O sistema de TRH de 5 dias obteve concentrações de saída valores de até 1,7 mg/L e o leito de TRH de 10 dias obteve valores 0,5 mg/L.

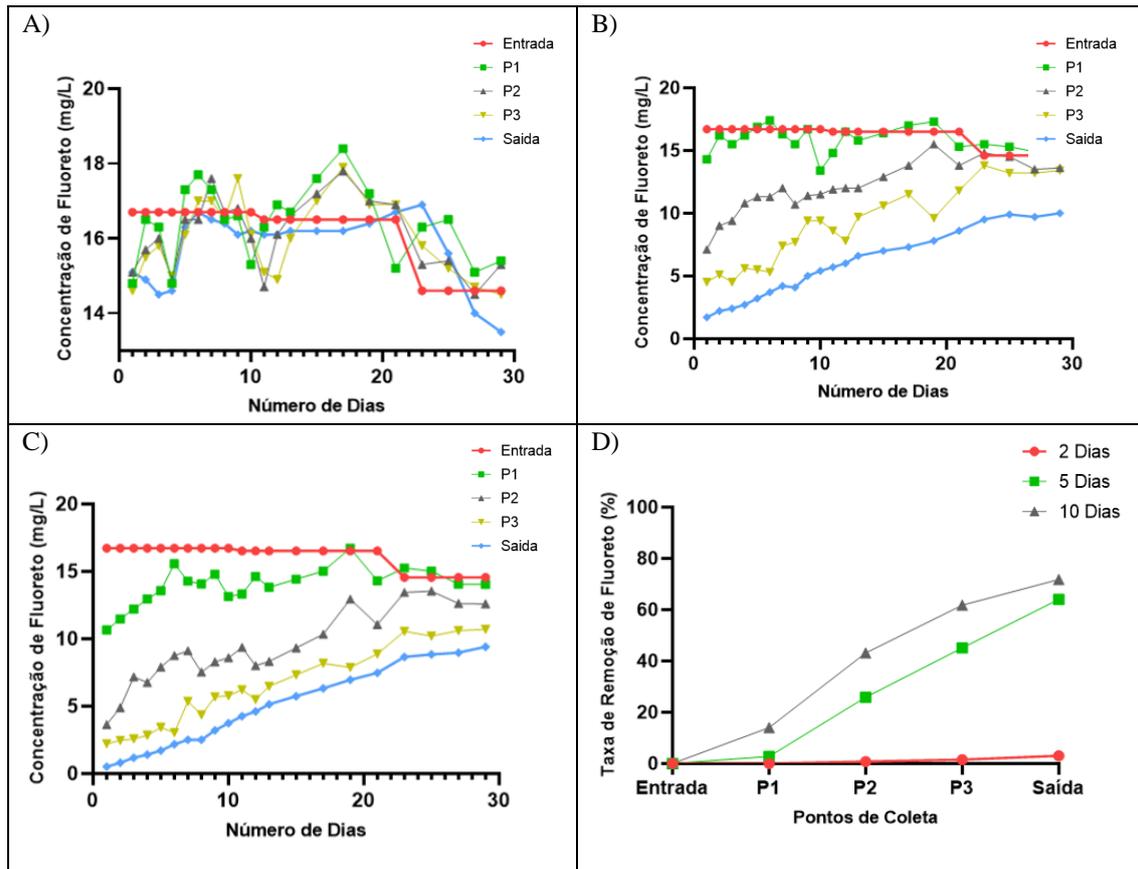


Figura 4: Remoção de fluoreto ao longo do leito de tratamento com plantas em função dos dias. A) TRH de 2 dias; B) TRH de 5 dias; C) TRH de 10 dias; D) Taxa de remoção média de fluoreto nos pontos de amostragem para os diferentes TRH em porcentagem.

Ao realizar-se o balanço de massa é possível avaliar a remoção em termos de massa do sistema considerando-se a evapotranspiração do sistema (Fig. 5).

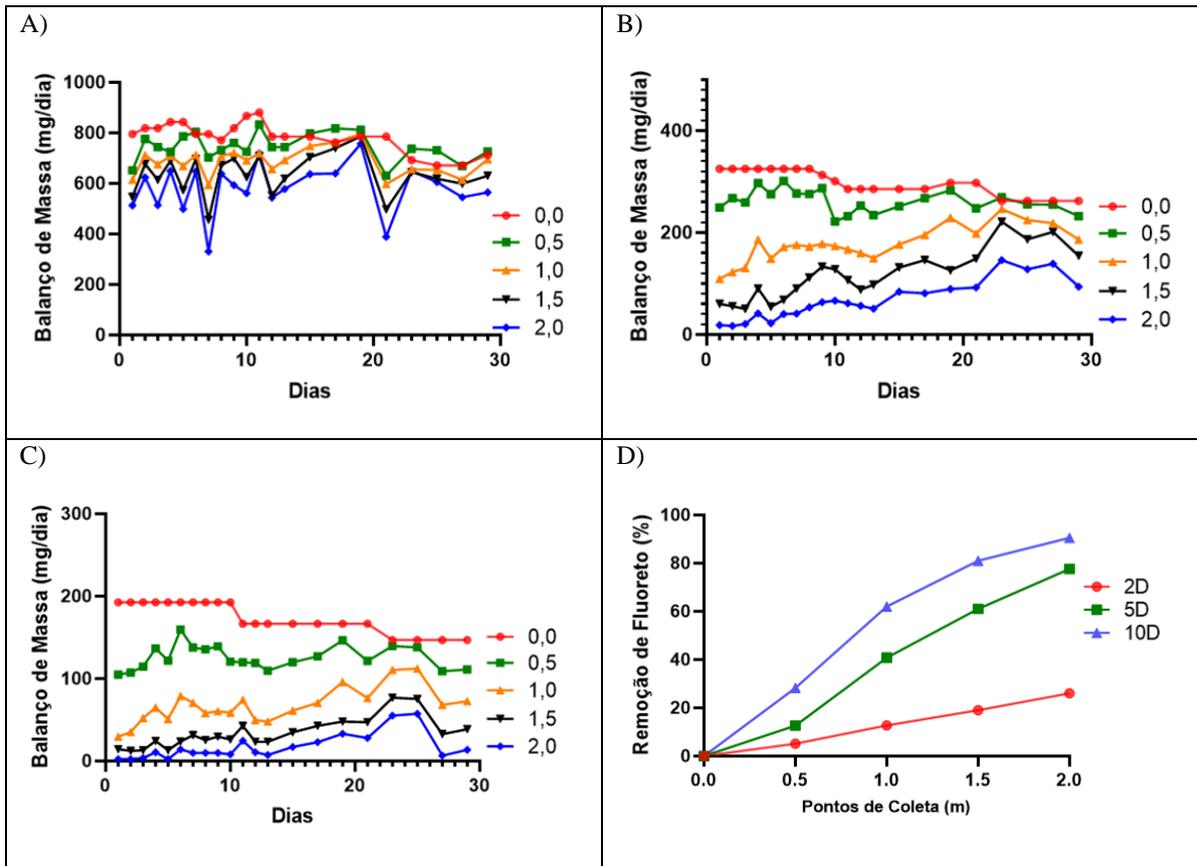
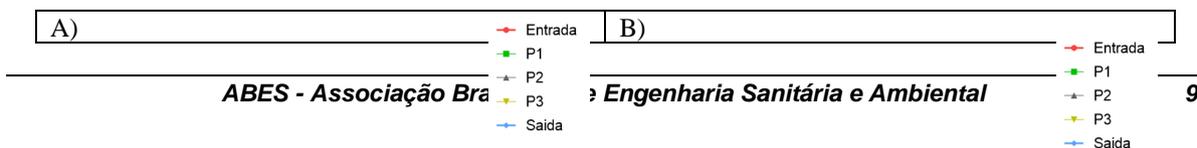


Figura 5: Remoção de fluoreto ao longo do leito de tratamento com plantas em função dos dias. A) TRH de 2 dias; B) TRH de 5 dias; C) TRH de 10 dias; D) Remoção de fluoreto média nos pontos de amostragem para os diferentes TRH para o tratamento com plantas.

Para o leito com planta, sem auxina e 2 dias de retenção hidráulica (L1), o dia de maior eficiência do sistema foi sétimo dia de coleta, em que houve remoção de 465 mg/d, correspondendo a 58% de remoção, sendo o sistema com menor eficiência.

Os leitos com plantas e tempo de retenção hidráulica de 5 e 10 dias (L2 E L3) apresentaram remoções médias em porcentagem maiores que 78% e 91%, L2 E L3, respectivamente. Pode se observar um decaimento na eficiência ao longo dos dias de tratamento.

Na figura 6 é apresentado os dados dos tratamentos plantados e suplementados com auxina. Na figura 7 apresenta-se o balanço de massa de cada dia de coleta e a eficiência média de remoção.



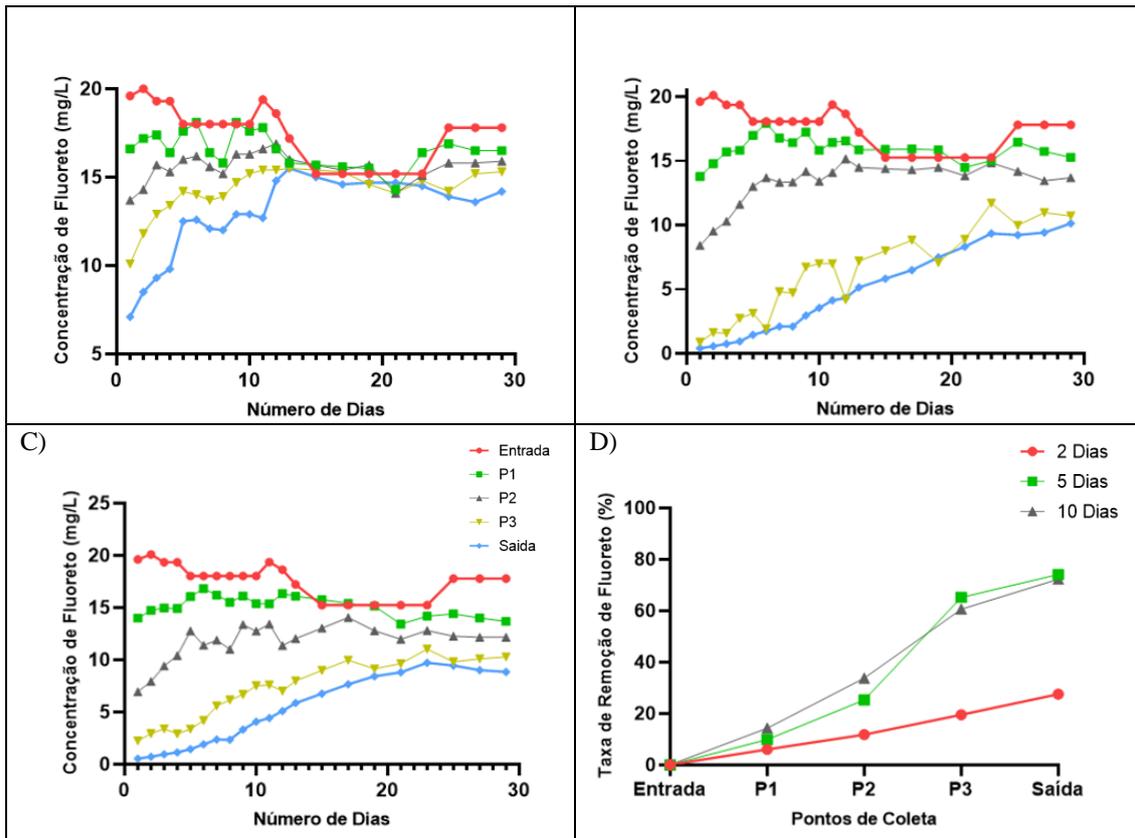


Figura 6: Remoção de fluoreto ao longo do leito de tratamento com plantas e auxina em função dos dias. A) TRH de 2 dias; B) TRH de 5 dias; C) TRH de 10 dias; D) Taxa de remoção média de fluoreto nos pontos de amostragem para os diferentes TRH em porcentagem.

A)	B)
----	----

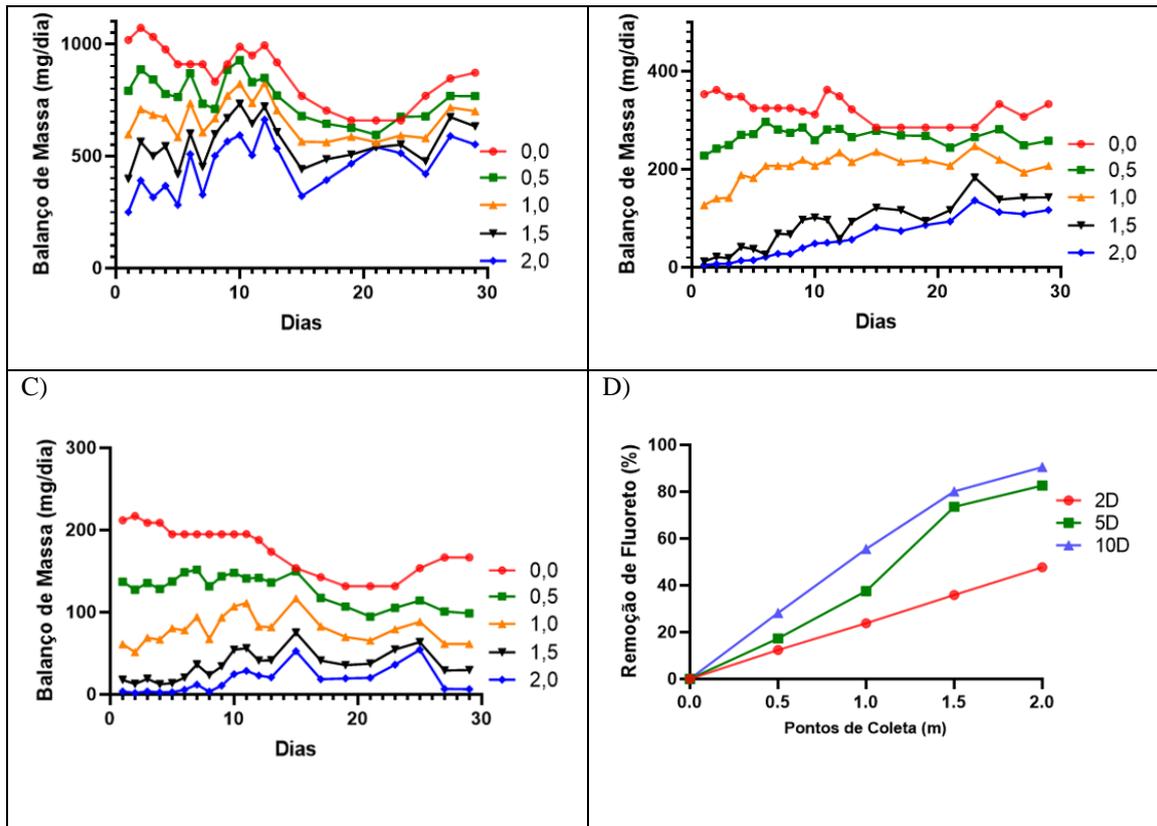


Figura 7: Remoção de fluoreto ao longo do leito de tratamento com plantas e auxina em função dos dias. A) TRH de 2 dias; B) TRH de 5 dias; C) TRH de 10 dias; D) Taxa de remoção de fluoreto nos pontos de amostragem para os diferentes TRH para o tratamento com plantas e auxina.

No tratamento adicionando auxina, o leito de 2 dias de TRH (L4) apresentou remoção expressiva do poluente, podendo ser usado como um sistema para atender ao padrão de lançamento (10 mg/L de acordo com CONAMA 430). Os reatores L5 e L6 apresentaram na média remoção em porcentagem de 83% e de 91%.

É possível observar que, assim como os outros tratamentos, há uma tendência do leito a estagnar, devido a saturação das plantas e do meio suporte. Na figura 8 visualiza-se a remoção em porcentagem dos leitos com mesmo TRH e tratamentos diferentes.

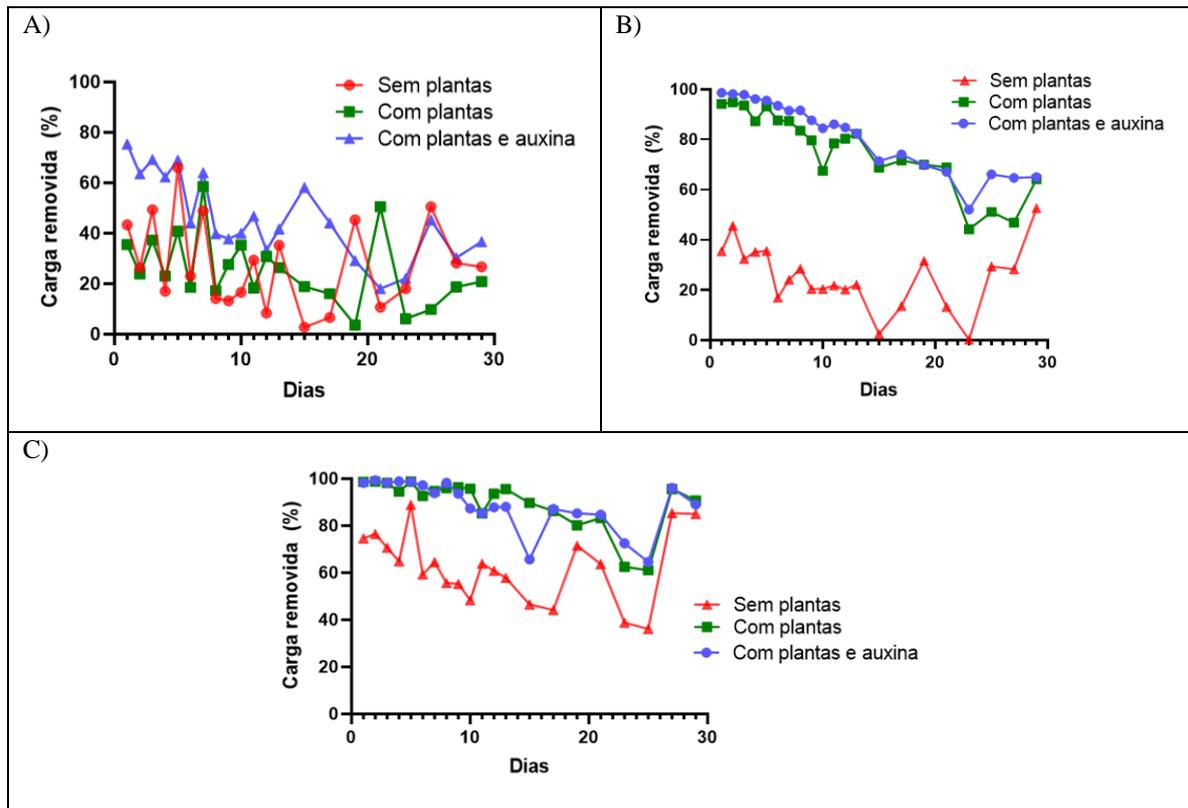


Figura 8: Avaliação dos Tratamentos em porcentagem com TRH fixo. A) TRH de 2 dias; B) TRH de 5 dias; C) TRH de 10 dias.

ANÁLISE E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Nos gráficos do balanço de massa, a aproximação das curvas que representam as cargas afluentes, os pontos no interior do leito e o efluente ao reator indicam a perda de eficiência ao longo dos dias de monitoramento, o que pode ser decorrente de uma saturação do meio, reduzindo a capacidade de adsorção do poluente consequentemente, uma redução da eficiência.

Os sistemas contendo plantas apresentaram uma eficiência, em termo de remoção de poluentes, maior que os leitos sem plantas (somente com a brita). A partir disso, é possível evidenciar o papel fundamental que o aguapé teve na remoção desse poluente. A remoção do fluoreto não se limitou a apenas fatores físicos de remoção, uma vez que houve influência das plantas que agiram por um ou mais mecanismos de fitorremediação. Os sistemas que receberam o hormônio de crescimento auxina obtiveram uma eficiência maior na remoção do fluoreto.

Comparando-se as cargas removidas (%) obtidas entre os leitos de 2 dias com plantas e com e sem auxina, é possível observar que o leito que foi aplicado auxina foi mais eficiente na remoção de massa do que o leito sem auxina. Esse fato pode ser justificado pela elevada massa de fluoreto que entra nesses sistemas a cada dia. Essa eficiência no leito com auxina pode ser devido a uma atenuação dos efeitos fitotóxicos da carga de fluoreto. Dessa forma as plantas do tratamento que não recebeu o hormônio podem estar sob um estresse mais severo, implicando em eficiências inferiores.

Nos leitos operando sob 5 dias, é evidente o papel das plantas no tratamento. Pode se observar também que aplicação da auxina refletiu em leve acréscimo nas eficiências diárias, possibilitando remoções de fluoreto ligeiramente superiores e por mais tempo. Os leitos de 10 dias apresentaram remoção significativa, até mesmo o leito sem plantas, ainda assim a otimização dos sistemas com plantas é visível.

SANTOS-DÍAZ e ZAMORA-PEDRAZA, 2010 investigaram o potencial de remoção de fluoreto da água em dezessete espécies de plantas. Essas espécies foram expostas a 2,5; 4; 5 e 10 mg/L do íon. Somente as espécies *Camellia japonica*, *Pittosporum tobira* e *Saccharum officinarum* foram capazes de remover fluoreto da água. A eficiência máxima observadas pelos autores foram de 40% de remoção pela cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), a 4 mg/L de F. Os níveis máximos de tolerância pelas espécies foram de 5 mg/L de F. Foi realizado estudo de cinética de remoção de F, a espécie *C. japonica* apresentou um aumento de remoção de Fluoreto até o sétimo dia.

CONCLUSÕES

No presente estudo, *E. crassipes* atingiu remoções acima de 90%. Além disso, houve remoção em todos os dias de coleta, embora também com eficiências decrescentes. Ainda assim, para soluções com concentração em torno de 18 mg/L de fluoreto. Dessa forma, é notável o potencial fitorremediador dessa espécie em relação ao fluoreto. O sistema alagado construído com *E. crassipes* se mostrou muito eficiente na remoção de fluoreto na água, apresentando elevada remoção em massa do poluente. Além disso, o papel da planta foi fundamental no tratamento para atingir elevadas eficiências, sendo os sistemas vegetados muito mais eficientes (remoção média de 90% da carga de F-) do que os sistemas sem plantas (remoção média de até 65% da carga de F-).

A cinética de remoção do poluente evidenciou a redução do fluoreto ao longo da distância do leito e foi possível evidenciar a saturação do meio suporte, tendo no início as maiores eficiências, nos primeiros 5 dias para os SACs com plantas e aplicação de auxina com TRH de 5 e 10 d, com valores de 1,7 e 0,5 mg L⁻¹, respectivamente.

A tecnologia se apresenta como alternativa eficiente e viável economicamente, podendo ser utilizada por indústrias que apresentam efluentes com alta carga de fluoreto, como indústrias de cerâmica e siderúrgicas. Pode ser utilizada também por estações de tratamento de água que captam água com elevada concentração de fluoreto, situação ocorrente em muitas águas subterrâneas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MATOS, A.; MATOS, M. P. Disposição de águas residuárias no solo e em Sistemas alagados construídos. Viçosa.
2. NGUYEN, Thien Q.; SESIN, Verena; KISIALA, Anna; EMERY, R. J. Nei. The Role of Phytohormones in Enhancing Metal Remediation Capacity of Algae. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, [S. l.], v. 105, n. 5, p. 671–678, 2020. DOI: 10.1007/s00128-020-02880-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02880-3>.
3. QASEMI, Mehdi; DARVISHIAN, Mostafa; NADIMI, Hojjat; GHOLAMZADEH, Mehdi; AFSHARNIA, Mojtaba; FARHANG, Mansoureh; ALLAHDADI, Mohadeseh; DARVISHIAN, Mohammad; ZAREI, Ahmad. Characteristics, water quality index and human health risk from nitrate and fluoride in Kakhk city and its rural areas, Iran. *Journal of Food Composition and Analysis*, [S. l.], v. 115, n. May 2022, p. 104870, 2023. DOI: 10.1016/j.jfca.2022.104870. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104870>.
4. S, K. R.; YATAWARA, Mangala. Environmental Technology & Innovation Phytoremediation of partially treated MSW leachate by selected free floating and emergent macrophytes in subsurface vertical flow constructed wetlands. *Environmental Technology & Innovation*, [S. l.], v. 24, p. 101928, 2021. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101928. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101928>.
5. SANTOS-DÍAZ, M. S.; ZAMORA-PEDRAZA, C. Fluoride removal from water by plant species that are tolerant and highly tolerant to hydrogen fluoride. *Research report Fluoride*, [S. l.], v. 43, n. 2, p. 150–156, 2010.
6. VINÍCIUS, Daniel; LIMA, Neves De; MACEDO, Cesar; FILHO, Lima; BEATRIZ, Ana; PACHECO, Furlanetto; MARIA, Sandra; OLIVEIRA, Feliciano De. Solms (water hyacinth) and its associated microbiota.

Ecological Engineering, [S. l.], v. 183, n. August, p. 106744, 2022. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2022.106744.
Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2022.106744>.

7. ZHU, Huihui et al. Phytohormones-induced senescence efficiently promotes the transport of cadmium from roots into shoots of plants: A novel strategy for strengthening of phytoremediation. Journal of Hazardous Materials, [S. l.], v. 388, n. December 2019, p. 122080, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122080. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122080>.