

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Fernanda Celeri Candido

**EMPREGO DE QUITOSANA NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LAVAGEM
DE BITUCAS DE CIGARRO**

Florianópolis

2021

Fernanda Celeri Candido

**EMPREGO DE QUITOSANA NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LAVAGEM
DE BITUCAS DE CIGARRO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Engenheiro Sanitarista e Ambiental.

Orientadora: Dayane Gonzaga Domingos, Msc
Coorientadora: Ana Silvia de Lima Vielmo, MSc

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra

Celeri Candido, Fernanda
EMPREGO DE QUITOSANA NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE
LAVAGEM DE BITUCAS DE CIGARRO / Fernanda Celeri Candido ;
orientador, Dayane Gonzaga Domingos, coorientador, Ana
Silvia de Lima Vielmo, 2021.
57 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental,
Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Engenharia
Sanitária e Ambiental. 3. Tratamento de efluentes. 4.
Lavagem de bitucas de cigarro. 5. Coagulação e floculação
com quitosana. I. Gonzaga Domingos, Dayane. II. de Lima
Vielmo, Ana Silvia . III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.
IV. Título.

Fernanda Celeri Candido

EMPREGO DE QUITOSANA NO TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LAVAGEM DE BITUCAS DE CIGARRO

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro Sanitarista e Ambiental e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 14 de maio de 2021.



Documento assinado digitalmente

Maria Elisa Magri

Data: 20/05/2021 14:18:02-0300

CPF: 044.011.369-50

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof.^a Maria Elisa Magri, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Dayane Gonzaga Domingos:
09090807985

Assinado digitalmente por Dayane Gonzaga Domingos 09090807985
DN: cn=Dayane Gonzaga Domingos, o=09090807985, ou=UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina, c=BR
Razão: Eu sou o autor deste documento
Localização: sua localização de assinatura aqui
Data: 2021.05.19 18:04:26-0300
Foxit Reader Versão: 10.1.1

Dayane Gonzaga Domingos, Msc.
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.^a
Avaliadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Beatriz Lima S. K. Dalari, Msc.
Avaliadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus amigos, aos meus pais e todos aqueles que contribuíram para a minha formação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Valmir e Sandra pelo amor incondicional, por estarem sempre presentes e pelo investimento na minha educação. Aos meus irmãos e sobrinhos pelo carinho e incentivo.

Ao meu namorado Rafael por sempre estar ao meu lado, me escutando e acolhendo com muito carinho mesmo nos momentos de cansaço e estresse. Agradeço também às famílias Mengelberg e de Paula, por terem me acolhido com todo o carinho ao longo desses anos em Florianópolis.

Aos amigos que fiz na graduação: Carol, Marisa, Rhamany, Samara, Monique e Rodrigo pelo apoio nos estudos e amizade durante esses anos. Um agradecimento especial à Jéssica Rodrigues, que além de ser minha dupla perfeita durante todos os trabalhos, atividades, noites em claro durante a graduação, foi meu suporte emocional por todos esses anos.

Aos amigos do Residencial Pottker por tornarem minha vida em Florianópolis mais leve e prazerosa. Em especial à Sônia, por ser minha vizinha mais querida desde o primeiro dia, e a Carol por todas as alegrias e perrengues que passamos morando juntas.

À minha orientadora Dayane, por ter me apresentado ao universo da pesquisa. Sou grata por todo o aprendizado desde quando eu era sua bolsista, pela paciência, dedicação e auxílio necessário pra a realização deste trabalho, sempre com bom humor e grande amizade.

RESUMO

Instituída pela Lei nº 12.305 de 2010, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) orienta que todos os resíduos devem ser destinados de maneira ambientalmente adequada. Apesar de não ser mencionada na Lei, as bitucas de cigarro são classificadas como resíduos sólidos perigosos, pois com a queima do cigarro há a geração de contaminantes tóxicos que ficam retidos nos filtros presentes nas pontas do cigarro. Quando descartadas corretamente, podem apresentar valor socioeconômico e conseqüentemente podem ser reutilizadas. Entretanto, muitas dessas bitucas são descartadas de maneira inadequada. Desta maneira, os contaminantes presentes nos filtros podem ser lixiviados pela água da chuva, comprometendo a qualidade das águas superficiais. Uma alternativa para o reuso dos filtros é o processo de produção de polpa celulósica, sendo necessária uma limpeza prévia, retirando o papel que envolve o filtro e as cinzas para posterior lavagem, gerando um efluente com potencial poluidor, chamado de licor escuro. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o tratamento do licor escuro empregando o uso de quitosana como coagulante. O licor escuro foi caracterizado quanto a cor, turbidez, sólidos totais, carbono orgânico dissolvido (COD), nicotina, metais pesados e toxicidade. Utilizando o planejamento fatorial e obtendo como resposta pH e concentração do coagulante de quitosana para escolha das melhores condições de coagulação/floculação. Foram realizados ensaios em teste de jarros com o tempo de 2 minutos de mistura rápida com rotação de 120 rpm para a mistura do coagulante com o efluente, 15 minutos de mistura lenta com rotação de 60 rpm para a formação dos flocos seguidos por 20 minutos de sedimentação. As condições ótimas alcançadas foram com concentração de 0,8 mg L⁻¹ de quitosana em pH 5. Assim, através da coagulação/floculação, foi possível atingir uma condição favorável de tratamento, uma vez que foram atingidas as eficiências de remoção de 58,11% de COD, 79,17% de nicotina e 84,18%, 90% e 94,06% de remoção de cromo, cádmio e zinco, respectivamente. Considerando a CONAMA 430/2011, os resultados sugerem que o tratamento de coagulação/floculação com quitosana é uma opção eficaz para o tratamento de efluente de lavagem de bitucas de cigarro, não levando em consideração a toxicidade do efluente, devido à presença de metais pesados e da nicotina remanescentes do tratamento.

Palavras-chave: Resíduos sólidos; Bitucas de cigarro; Licor escuro; Teste de jarros; Nicotina; Metais pesados;

ABSTRACT

Established by Law No. 12,305 of 2010, the National Solid Waste Policy (PNRS) provides that all waste must be disposed of in an environmentally appropriate manner. Although not mentioned in the Law, cigarette butts are classified as hazardous solid waste, since the burning of tobacco generates toxic contaminating products that are trapped in the filters present on the ends of the cigarette. When disposed of correctly, they can have socioeconomic value and can be reused. However, many of these butts are disposed of inappropriately, at the streets or in regular waste. In this way, the contaminants present in the filters can be leached by rainwater, compromising the quality of surface water. An alternative for the reuse of the filters is the cellulose pulp production process, requiring a previous cleaning, removal of the paper that surrounds the filter and the ashes for later washing, generating an effluent with a potential pollutant, called dark liquor. The main objective of this study is to evaluate the treatment of dark liquor using the use of chitosan as a coagulant. The dark liquor was characterized in terms of color and turbidity, total solids, dissolved organic carbon (DOC), nicotine, heavy metals and toxicity. The experiments were conducted following a factorial design, it was possible to define the pH and concentration of the chitosan coagulant to choose the best coagulation / flocculation conditions. Tests were carried out in jar-test with 2 minutes of fast mixing at 120 rpm for the mixture of the coagulant with the effluent, 15 minutes of slow mixing at 60 rpm for the formation of the flakes followed by 20 minutes of sedimentation. The optimum conditions achieved were with a concentration of 0.8 g / L of chitosan at pH 5. Thus, through coagulation / flocculation, it was possible to achieve a favorable treatment condition, since the efficiencies of removal of DOC of 58,11%, maximum efficiency of nicotine removal of 79.17% and 84.18%, 90% and 94.06% of removal of chromium, cadmium and zinc, respectively. Although the treated samples show total inhibition of the germination of *Lactuca sativa* in the determination of acute toxicity due to the presence of heavy metals and nicotine remaining from the treatment, the treated effluent is in accordance with the recommendations of CONAMA 430/2011. The results of this study suggest that chitosan is a viable option for the treatment of coagulation and flocculation of the effluent resulting from the cleaning of cigarette butts.

Keywords: Solid Wastes; Cigarette Butts; Dark liquor; Jar-test; Nicotine; Heavy metals;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do cigarro.....	21
Figura 2 – Diagrama da coagulação e floculação.....	28
Figura 3 – Estrutura química da quitosana.	31
Figura 4 – Fluxograma das etapas do trabalho.	33
Figura 5 – Bitucas de cigarro coletadas das praias de Ilha de Porto Belo/SC.....	33
Figura 6 – Esquema de placa incubada com semente de <i>Lactuca sativa</i> para ensaios de toxicidade.....	35
Figura 7 – Licor escuro do processo de produção celulósica a partir das bitucas de cigarro...39	
Figura 8 – Coloração e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente.	40
Figura 9 – Aspecto visual das amostras antes (licor) e após o tratamento do efluente (A1 a A10).	41
Figura 10 – Turbidez e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente.	42
Figura 11 – Sólidos totais e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente.	43
Figura 12 – Concentração de Carbono Orgânico Dissolvido e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente.	44
Figura 13 – Concentração de nicotina e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente. ..	46
Figura 14 – Resultado da análise de toxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de metais encontrados em cigarros e bitucas de cigarro disponíveis na literatura.....	21
Tabela 2 – Uso de polímeros naturais no tratamento de diversos tipos de efluentes.	30
Tabela 3 – Eficiência da quitosana no tratamento de variados tipos de efluente.	32
Tabela 4 – Análises realizadas para caracterização físico-química dos efluentes.....	34
Tabela 5 – Limites de detecção e quantificação do aparelho Varian 50-B para Zn, Cd e Cr...35	
Tabela 6 – Condições do planejamento fatorial.	37
Tabela 7 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial.	37
Tabela 8 – Resultados das análises físico-químicas do licor escuro.	38
Tabela 9 – Concentração dos metais Cd, Cr e Zn e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EPA – Environmental Protection Agency

ENS – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

FAAS – Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização por Chama.

FDA- Food and Drug Administration

LARA – Laboratório de Reuso das Águas

LIMA – Laboratório Integrado do Meio Ambiente

NTU – Nephelometric Turbidity Unit

OMS – Organização Mundial da Saúde

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

RPM – Rotação por minuto

SC – Santa Catarina

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS	18
3.1.1	Bitucas de cigarro	19
3.1.1.1	<i>Composição das bitucas</i>	<i>20</i>
3.1.2	Reuso das bitucas	22
3.1.2.1	<i>Indústria Química e Papeleira</i>	<i>23</i>
3.1.2.2	<i>Infraestrutura.....</i>	<i>24</i>
3.1.2.3	<i>Outras aplicações</i>	<i>24</i>
3.2	EFLUENTE DA POLPAÇÃO DE BITUCAS.....	25
3.3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO.....	27
3.3.1	Tratamento de efluentes com polímeros naturais.....	29
3.3.2	Quitosana	30
4	METODOLOGIA.....	32
4.1	OBTENÇÃO DO EFLUENTE.....	33
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE	34
4.2.1	Metais Totais	34
4.3	ANÁLISE DE TOXICIDADE	35
4.4	PLANEJAMENTO FATORIAL	36
4.5	ENSAIOS DE TESTE DE JARROS	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE	38
5.2	O TRATAMENTO EM TESTE DE JARROS.....	39
5.2.1	Cor e Turbidez	40

5.2.2	Sólidos Totais	43
5.2.3	Carbono Orgânico Dissolvido – COD.....	44
5.2.4	Nicotina.....	45
5.2.5	Metais Totais	46
5.2.6	Toxicidade	48
6	CONCLUSÃO.....	50
7	REFERÊNCIAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), o número estimado de fumantes no mundo é de 1,6 bilhão e juntos, consomem cerca de 6 trilhões de cigarros todos os anos e grande parte das bitucas de cigarro consumidas são descartadas de maneira ambientalmente incorreta, chegando aos corpos d'água, onde são lixiviadas e contaminam as águas superficiais, permanecendo no meio ambiente por anos por não serem biodegradáveis (OMS, 2010).

A fumaça do cigarro libera cerca de 5.000 produtos durante a combustão. Desses constituintes, pelo menos 150 têm sido estudados como fumaça tóxica, dos quais 44 estão presentes em grandes quantidades e são reconhecidos como altamente tóxicos, principalmente devido ao seu potencial carcinogênico e mutagênico (HOFFMANN, 1990). Para diminuir a quantidade dessas substâncias absorvidas pelo corpo, os cigarros possuem filtros que tem o objetivo de reter esses compostos, oferecendo um consumo mais “seguro”. Os filtros são constituídos de material celulósico, e o consumo desenfreado de cigarros faz com que este material seja descartado de forma inadequada, principalmente em ruas de cidades, sendo responsáveis pela lixiviação de compostos tóxicos em solos e águas superficiais (TEIXEIRA, 2016).

Com o intuito de promover um destino ambientalmente adequado às bitucas de cigarro, uma pesquisa de doutorado realizada no Laboratório de Reuso de Águas (LARA) da Universidade Federal de Santa Catarina, desenvolveu um procedimento em que há extração da sua polpa celulósica transformando-a em um material filtrante para o tratamento de águas. Para possibilitar a reciclagem das bitucas, é necessária uma limpeza prévia e posterior lavagem do material filtrante, gerando um efluente resultante do processo de extração da polpa celulósica, chamado de licor escuro. Este efluente possui um alto potencial poluidor, visto que extrai os contaminantes retidos nos filtros, sendo necessário um tratamento para remoção dos poluentes.

Para a remoção dos poluentes do licor escuro, o efluente deve passar por um tratamento físico-químico antes de ser descartado em algum corpo receptor. Dentre as diversas possibilidades de tratamentos disponíveis, o processo de coagulação e floculação é o mais conhecido, pela sua facilidade de operação, simplicidade e por simular condições operacionais de uma estação de tratamento. Além disso, a vantagem de se usar o processo de coagulação/floculação é a diversidade de agentes coagulantes disponíveis. Diversos materiais vêm sendo utilizados como coagulante, no entanto existem estudos utilizando o polímero

natural quitosana como coagulante em sistemas de tratamento de água e efluentes. (BIGOGNO, 2016)

A quitosana é derivada da quitina, o segundo biopolímero mais abundante do mundo. Pode ser obtida a partir do resíduo da indústria pesqueira. A característica de ação coagulante da quitosana é, portanto, bastante visada, já que além da aplicação direta nos tratamentos de água e efluentes, permite a reciclagem do resíduo pesqueiro. A quitosana é ainda biocompatível, não alergênica e apresenta baixa toxicidade e propriedades antibacterianas e por ser um produto biodegradável, não tóxico e de baixo custo, possui um grande potencial para substituir coagulantes metálicos convencionais, como sulfato de alumínio e cloreto de ferro (JANEGITZ et al., 2007; CAPELETE, 2011; JÚNIOR, 2018).

Desta forma, o presente estudo tem por finalidade caracterizar os compostos presentes no licor escuro após o processo de obtenção da polpa celulósica, avaliando a sua toxicidade, concentração de metais, quantidade de nicotina e matéria orgânica. E partindo deste processo de caracterização, obter uma concentração ótima de quitosana e pH para realizar o tratamento através de coagulação e floculação, e avaliar o potencial de eficiência de remoção de cada poluente. Através da caracterização e tratamento do licor, a possibilidade de descarte em corpos hídricos será analisada conforme os parâmetros da Resolução CONAMA 430/2011, legislação vigente para lançamento de efluentes, devido aos possíveis impactos que podem ser gerados com o descarte inadequado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi realizar o tratamento do efluente resultante da produção de polpa celulósica derivada de bitucas de cigarro através do processo de coagulação/floculação com quitosana.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar o efluente resultante da produção de polpa celulósica derivado das lavagens das bitucas através de análises físico-químicas e toxicológicas.

2. Avaliar os melhores parâmetros operacionais e faixas de concentrações de quitosana e pH por meio de ensaios de coagulação/floculação com teste de jarros.
3. Avaliar a eficiência do processo de coagulação/floculação na remoção de cor, turbidez, nicotina, metais pesados e COD.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

O Brasil, com mais de 200 milhões de habitantes, é um dos maiores geradores de resíduos sólidos do mundo, produzindo um volume de 79 milhões de toneladas no ano de 2019, sendo que apenas 92% desse montante foi coletado, e deste volume coletado, apenas 59,5% teve como destinação o aterro sanitário e 40,5% foi disposto em lixões e aterros controlados, conforme o último panorama da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2020).

Após 20 anos de tramitação no congresso brasileiro, a Lei n.º 12.305 (BRASIL, 2010) que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi aprovada. Este marco regulatório prevê a gestão integrada e o gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil. A PNRS tem como princípios a prevenção, precaução, a visão sistêmica na gestão dos resíduos sólidos, que considere as variáveis ambientais, sociais, culturais, econômicas, tecnológicas, de saúde pública, desenvolvimento sustentável e o reconhecimento do resíduo sólido reutilizável e reciclável como um bem econômico e de valor social. Como objetivo, a PNRS destaca a proteção da saúde pública e da qualidade ambiental, a não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

A PNRS (BRASIL, 2010) classifica os resíduos quanto a sua origem e periculosidade. Quanto a origem, os resíduos podem ser resíduos sólidos urbanos, dos serviços públicos de saneamento básico, industriais, de serviços de saúde, de construção, agrosilvopastoris, de serviços de transportes ou de mineração. Quanto a periculosidade, os resíduos são classificados como resíduos perigosos e não perigosos, conforme os riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública, definidos pelas leis, regulamentos e/ou normas técnicas. As análises necessárias para a classificação dos resíduos para avaliação da periculosidade incluem inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade.

Com relação ao parâmetro de classificação quanto a periculosidade, se aplica a NBR 10004/2004, que classifica os resíduos perigosos como Classe I e os não perigosos como Classe II, que são divididos em II A (não inertes) e II B (inertes). Essa norma define quais análises são necessárias para a classificação de cada resíduo e como devem ser realizadas para a

classificação adequada, além de apresentar em seus Anexos a listagem de substâncias que apresentam periculosidade aos resíduos e suas respectivas concentrações permitidas, quando aplicável. Para a classificação de resíduos como inertes (Classe II B), também são analisados parâmetros de cor, turbidez, dureza e sabor, além das análises já citadas de periculosidade (ABNT, 2004).

Visto que a PNRS garante o reconhecimento do resíduo sólido como bem reutilizável e reciclável, dotado de valor econômico e social e a NBR 10004:2004 define os parâmetros aplicáveis para um descarte adequado e seguro para cada tipo de resíduo, o tratamento de resíduos para uma destinação ambientalmente adequada é de extrema importância social e ambiental.

3.1.1 Bitucas de cigarro

O consumo mundial de cigarro apresentou um acréscimo quantitativo entre 2008 e 2012, e o resíduo por ele gerado, as bitucas, nem sempre são descartadas de forma adequada, podendo ser levadas por cursos d'água, causando problemas ambientais e de saúde pública (GILL et al., 2018; MARINELLO et al., 2019). Uma unidade de bituca de cigarro pesa apenas 0,4 gramas, porém como são geradas em grandes quantidades, representam um grande problema ambiental. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2010), há no mundo cerca de 1,6 bilhão de fumantes e juntos consomem cerca de 6 trilhões de cigarros todos os anos, gerando 2,4 milhões de toneladas de bitucas de cigarro por ano, além de quase dois milhões de toneladas de papel, tinta, celofane, papel alumínio e cola que são usados nas embalagens de produtos de tabaco. Com a estimativa de urbanização de 60% em 2030, o consumo de cigarro será ainda maior, de 10 bilhões de cigarros sendo fumados diariamente em áreas urbanas, aumentando ainda mais a quantidade de resíduo gerado (GREEN et al., 2014; MARINELLO et al., 2019).

Somente no Brasil, segundo dados divulgados pelo Anuário Brasileiro do Tabaco, em 2018 foi registrado um consumo de 57,1 bilhões de unidades de cigarro, gerando aproximadamente 22.842 toneladas de bitucas de cigarro, muitos sendo depositados no meio ambiente (Anuário Brasileiro do Tabaco, 2018).

Mesmo com quantidade tão significativa sendo gerada no mundo inteiro, a legislação da maioria dos países não especifica um descarte ou tratamento adequado para as bitucas. A Lista Europeia de Resíduos, por exemplo, não cita esse tipo de resíduo de forma direta, que é,

portanto, classificado como "Resíduo municipal incluindo fração coletada separadamente e/ou outras frações não especificadas de outra forma", podendo não receber um tratamento adequado pela falta de classificação (MARINELLO et al., 2019).

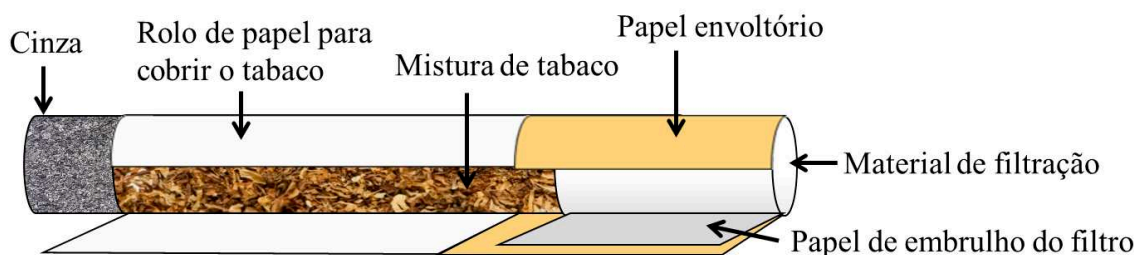
No Brasil, apesar de não citadas na PNRS de forma direta, as bitucas de cigarro são consideradas um resíduo perigoso conforme a NBR 10004:2004, já que possuem em sua composição quantidades consideráveis de nicotina, metais, compostos policíclicos aromáticos e etilfenol (TEIXEIRA, 2016; ABNT, 2004; GREEN et al., 2014). Dessa forma, o descarte sem tratamento não poderia ser realizado em lixo comum, como é registrado para 76% dos cigarros fumados em áreas públicas ou até dois terços de cada cigarro fumado, que é descartado diretamente no chão (MARINELLO et al., 2019). De acordo com Green et al. (2014) apresentam dados relacionados as bitucas jogadas na própria rua, chegando a uma concentração de 102 bitucas de cigarro por poça d'água de 1 m² próximas de estações de transportes públicos ou entradas de prédio, onde as pessoas não são autorizadas a entrar fumando conforme a legislação da maioria dos países.

Os locais em que mais são encontrados resíduos de cigarros descartados desta forma inadequada são próximos aos centros de consumo: proximidade de bares, lojas de conveniência, lojas de bebidas, cafés, postos de gasolina, supermercados, restaurantes, entradas de prédios, sinais de trânsito e estações de transporte público (GREEN et al., 2014; MARINELLO et al., 2019). Assim, as bitucas resultantes do consumo de cigarro representam 22% a 46% do lixo visível no mundo e são compostas, de forma abrangente, pelos filtros de acetato de celulose saturados com compostos tóxicos, tabaco não queimado, cinzas e papel (TEIXEIRA, 2016).

3.1.1.1 Composição das bitucas

A estrutura da bituca de cigarro é composta pela mistura de cinzas, folhas de tabaco não queimadas, material filtrante, papel de embrulho do filtro e o papel que recobre o cigarro, conforme ilustra a Figura 1. O produto resultante da queima do tabaco atravessa o material de filtração, onde será retida grande parte dos componentes tóxicos.

Figura 1 – Estrutura do cigarro.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

É possível observar a presença de derivados tóxicos diretos do tabaco e formados pela queima do tabaco mais de 7000 substâncias tóxicas, dentre as quais aproximadamente 70 são carcinogênicas, incluindo metais tóxicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), pesticidas, N-nitrosaminas, aminas aromáticas, formaldeído, acetaldeído, benzeno e nicotina. São adicionados aditivos para melhoria sensorial (sólidos de cacau, alcaçuz, extratos de tabaco, açúcares, entre outros), umectantes (como glicol e propilenoglicol), filtro de acetato de celulose (que filtra alguns dos componentes tóxicos, mas os acumula, liberando-os no meio ambiente quando a bituca é descartada) e colas (emulsão de acetato de polivinila, por exemplo) (MARINELLO et al., 2019). A partir de valores disponíveis na literatura, a Tabela 1 apresenta valores de concentração de metais encontrados em cigarros e bitucas de cigarros.

Tabela 1 – Concentração de metais encontrados em cigarros e bitucas de cigarro disponíveis na literatura.

Metal	^a Cigarros consumidos no Brasil ($\mu\text{g g}^{-1}$)	^b Cigarros consumidos na China ($\mu\text{g g}^{-1}$)	^c Cigarros contrabandeados ($\mu\text{g g}^{-1}$)	^d Bitucas em áreas costeiras ($\mu\text{g g}^{-1}$)	^e Por unidade de cigarro ($\mu\text{g un}^{-1}$)
Mn	219,08 – 231,09	---	$204 \pm 7,50$	38,29 – 123,10	$69,568 \pm 27,43$
Zn	128,44 – 136,61	---	$34,2 \pm 4,55$	6,39 – 21,17	---
Co	11,31 – 7,70	---	---	---	$0,347 \pm 0,04$
Cr	1,91 – 2,38	---	$7,75 \pm 0,44$	---	$0,895 \pm 0,02$
Cd	0,83 – 0,68	3,8431	$2,84 \pm 0,53$	0,19 – 0,67	$0,503 \pm 0,12$
Ni	---	2,4356	$9,68 \pm 1,51$	1,13 – 3,27	$1,39 \pm 0,76$

^a Silva et al. (2016); ^b Li et al. (2020); ^c Zittel et al. (2019); ^d Dobaradaran et al. (2017); ^e Pelit et al. (2013).

A composição química do cigarro tem toxicidade comprovada para microrganismos aquáticos, zooplâncton, alguns caracóis, sapos, larvas de mosquitos e diversos peixes e pode ser prolongada por meio da lixiviação, já que o filtro de acetato de celulose é resistente a fotodegradação e biodegradação e ajuda a manter os componentes tóxicos nos ambientes por mais tempo. A estimativa do tempo de degradação de uma bituca de cigarro pode variar de 7,5 a 14 anos no caso de filtros plásticos e de 2,3 a 13 anos no caso de filtros de celulose, considerando apenas o desaparecimento na superfície do solo, sem considerar a quantidade de contaminantes ainda presentes dissolvidos no local (GILL et al., 2018; MARINELLO et al., 2019).

Além da poluição dos corpos d'água gerar consequências para os organismos que vivem diretamente nela, leva também consequências para os animais que dela necessitam, incluindo o ser humano. A nicotina, por exemplo, que representa 90% das folhas de tabaco, é facilmente absorvida pela pele, alvéolos pulmonares, intestino delgado e bexiga urinária, além de ter a capacidade de passar pela placenta, afetando os fetos de mulheres em período de gestação. Os efeitos causados incluem doenças cardiovasculares, danos ao sistema nervoso central, morte devido à paralisia dos músculos respiratórios e/ou insuficiência respiratória (ZITTEL et al., 2019; GREEN et al., 2014).

Já os metais, também presentes nas bitucas, possuem características bioacumulativas e são facilmente inseridos nos ecossistemas por terem a capacidade de formar compostos organometálicos, altamente estáveis e consideravelmente solúveis em água. Portanto, os metais podem ser danosos mesmo em quantidades traço ($< 1 \text{ mg kg}^{-1}$). Alguns exemplos de metais danosos à saúde humana e ao meio ambiente são o Zn (que afeta diretamente o sistema gastrointestinal em seres humanos e outros animais e dificulta a absorção de fosfato em plantas), o Cd (que causa danos ao sistema reprodutivo em mamíferos) e o Cr (que danifica o solo e as plantações) (SCHARF, 2019; TORKASHVAND et al., 2020).

3.1.2 Reuso das bitucas

Atualmente a falta de classificação adequada das bitucas e o descarte inadequado mesmo nos países que possuem classificação coerente, a maior parte deste resíduo é incinerado ou aterrado, o que não elimina os problemas causados por ele, nem é economicamente viável na maioria dos locais (MARINELLO et al., 2019). As pesquisas para redução da geração de

bitucas de cigarro afirmam que políticas antifumo possuem um efeito inverso ao desejado, aumentando a quantidade de bitucas geradas, juntamente com seus riscos ambientais, porém, medidas como o aumento de impostos sobre cigarros, produção de filtros de cigarro com material degradável, conscientização sobre os danos causados pelas bitucas e prevenção do tabagismo podem ser eficazes (TORKASHVAND et al., 2020).

Após a geração, as possibilidades de manejo apropriado das bitucas são divididas em tratamento do resíduo para descarte adequado e reuso em diversas áreas como: indústria química e papelaria, análises químicas, engenharia ambiental, infraestrutura e construção, dispositivos de armazenamento de energia, indústria metalúrgica e inseticidas (MARINELLO et al., 2019; FENZO, GIORDANO & SANSONE, 2020). Para o reuso, um dos principais desafios é a coleta das bitucas, que depende da criação de postos de recolhimento, conscientização da população e logística. Porém, a partir deste desafio superado, as aplicações possíveis são muitas e, em geral, viáveis economicamente, como os exemplos mostrados a seguir (MARCHI, MACHADO & TREVISAN, 2014; RIOS & OLIVEIRA, 2018; ALMEIDA, 2019; TORKASHVAND et al., 2020).

3.1.2.1 Indústria Química e Papelaria

Dentro da indústria química e papelaria, aplicando o conceito de logística reversa e considerando que grande parte das bitucas possui em sua composição acetato de celulose, alguns estudos analisam seu valor como potencial fonte de derivados de celulose para processos industriais e químicos (MARCHI, MACHADO & TREVISAN, 2014; RIOS & OLIVEIRA, 2018; MARINELLO et al., 2019).

Além de uso direto na produção de papel e derivados, produzindo materiais como polpa de celulose, algumas extrações propõem a obtenção de celulose nanocristalina (NCC), com rendimentos que possibilitam o uso nas áreas de catálise e/ou de biomateriais (FENZO, GIORDANO & SANSONE, 2020).

A NCC, além das fibras de celulose, ambas obtidas por meio da recuperação de bitucas, também podem ser utilizadas na área de engenharia ambiental, pois podem ser aplicadas para a remoção de grupos acetato e diclofenaco farmacêutico em água, com eficiência de 80%, assim como em separação de emulsões óleo/água através de membranas de nanofibras preparadas a partir das bitucas (ALMEIDA, 2019; FENZO, GIORDANO & SANSONE, 2020). Também na área ambiental, um estudo brasileiro viabiliza o uso de bitucas de cigarro recicladas para

hidrossemeaduras, ou seja, revestimento de encostas sem vegetação. Após o processo de separação mecânica e biodigestão, os filtros foram usados para hidrossemeaduras e o papel e restos de tabaco foram usados como fertilizantes. O processo retirou das ruas 400 mil bitucas de cigarro no primeiro semestre de 2012, em uma região de São Paulo (TONON et al., 2012).

Nas análises químicas, as aplicações utilizam as propriedades adsorventes das bitucas de cigarro para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, azul de metileno, antibióticos, e nitrosamidas, substituindo adsorventes utilizados atualmente, diminuindo assim a extração desses adsorventes do meio ambiente e gerando uma finalidade para o resíduo. As bitucas também são usadas na obtenção de eletrodos modificados com a finalidade de detectar um corante sintético alimentar com característica cancerígena, proibido em vários países (ALMEIDA, 2019).

3.1.2.2 Infraestrutura

Outras aplicações possíveis são na área de infraestrutura: um uso já estudado é a geração de mantas acústicas com as bitucas como matéria prima. Os resultados obtidos por Escobar e Maderuelo-Sanz (2017) mostram um isolamento acústico maior do que os obtidos para materiais já aplicados nesta área, além de retirar um resíduo numeroso do meio ambiente. Também na área de construção civil, iniciativas de coleta das bitucas levam os resíduos para blendagem e coprocessamento em gestoras de resíduos, onde as bitucas são analisadas, trituradas, peneiradas e misturadas com outros resíduos para a confecção de clínquer (cimento), asfalto e tijolos ou então uso como combustível sólido para a área metalúrgica (FENZO, GIORDANO & SANSONE, 2020; ALMEIDA, 2019; MARINELLO et al., 2019; MARCHI, MACHADO & TREVISAN, 2014; RIOS & OLIVEIRA, 2018; KURMUS; MOHAJERANI, 2020). Ainda nessa área, é possível recuperar o resíduo para uso como inibidor de corrosão de aço em solução ácida, cuja capacidade de inibição aumenta com o aumento da concentração de bitucas na extração em água, com eficiências de até 99%, com variações de temperatura (FENZO, GIORDANO & SANSONE, 2020; ALMEIDA, 2019).

3.1.2.3 Outras aplicações

Na eletroeletrônica, o tratamento aplicado é muito determinante para as características obtidas e, portanto, para a aplicação. Com um tratamento de pirólise, é produzido um material

com boas propriedades condutivas, que pode ser usado posteriormente em diferentes campos eletrônicos, mas adicionando íons metálicos ao resíduo de bitucas de cigarro é possível a obtenção de eletrodos híbridos de fibra de carbono e nitreto de vanádio, que pode ser utilizado como supercapacitor (FENZO, GIORDANO & SANSONE, 2020; ALMEIDA, 2019; KURMUS; MOHAJERANI, 2020; FENZO, GIORDANO & SANSONE, 2020).

Já na área têxtil e de moda, realizando uma extração em água e etanol, é possível utilizar o resíduo recuperado para a produção de armações de óculos ou focar na obtenção de fibras de celulose, que podem ser aplicadas na produção de tecidos com boa resistência (ALMEIDA, 2019; FENZO, GIORDANO & SANSONE, 2020; KURMUS; MOHAJERANI, 2020).

Como inseticidas, as bitucas recebem recuperação e possuem evidência de eficácia para o controle do mosquito *Aedes Aegypt*, mesmo nas fases mais avançadas do desenvolvimento (ALMEIDA, 2019; KURMUS; MOHAJERANI, 2020).

3.2 EFLUENTE DA POLPAÇÃO DE BITUCAS

Conforme dito anteriormente, além da possibilidade de tratamento da bituca para reuso como matéria prima, é possível o tratamento para um descarte sem danos ambientais. Porém, a maioria dos tipos de tratamento, seja para reuso ou descarte, gera um efluente resultante, que também deve ser tratado para descarte adequado (TEIXEIRA, 2016).

Na produção de polpas celulósicas segundo a metodologia proposta por Teixeira, 2016, observa-se que o processo é iniciado em meio alcalino e sob aquecimento com duração de 6 horas. Após o resfriamento, é realizada a separação da polpa de celulose e do efluente por meio de filtração, sendo que a polpa de celulose, nesse caso, é processada e destinada à formação das folhas de papel e o efluente deve ser destinado para o tratamento. No trabalho citado, algumas das características do efluente foram analisadas antes e depois dos tratamentos propostos, como teor de matéria orgânica, análises de DQO, DBO e COD, quantificação de metais, nicotina e nitrosaminas e sólidos sedimentáveis, além de uma proposta de tratamento do efluente, envolvendo processos de precipitação ácida, coagulação, coagulação sequencial, ozonização e adsorção física com carvão ativado.

O efluente obtido não pode ser descartado diretamente conforme o Regulamento do CONAMA 430/2011, já que possui presença de metais tóxicos, HPAs, nicotina e nitrosaminas, turbidez aparente e altas concentrações de COD. Os valores permitidos para os metais Zn, Cr

III, Cr VI e Cd segundo esse regulamento são de 5 mg L^{-1} , $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. A presença de nicotina e nitrosaminas em qualquer concentração classifica o resíduo como perigoso e os valores de COD não são citados diretamente, porém influenciam negativamente nos parâmetros de DBO e DQO (CONAMA, 2011; TEIXEIRA, 2016; TORKASHVAND et al., 2020; FDA, 2021).

As concentrações desses contaminantes encontradas dependem da forma de obtenção do efluente, mas para uma comparação, a concentração de metais pesados obtida por lixiviação é de $0,02$ a $1,7 \text{ mg km}^{-1} \text{ mês}^{-1}$ em $150 \text{ bitucas km}^{-1} \text{ mês}^{-1}$, dependendo do metal, sendo estimada, nesse caso, em $0,02 \text{ mg km}^{-1} \text{ mês}^{-1}$ para o Cd e em $0,15 \text{ mg km}^{-1} \text{ mês}^{-1}$ para o Cr, considerando ainda que há um aumento da quantidade bioacumulada no ambiente com o tempo de exposição (TORKASHVAND et al., 2020).

Em outro estudo, os testes de concentração de metais lixiviados levou em conta o cigarro fumado e não fumado, resultando em, respectivamente: não detectado e $0,130 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para Cd, $0,248 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,326 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ e de $6,56 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ e $11,1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ em 1 dia. Porém, os valores de lixiviação podem aumentar ou diminuir por dia de exposição, portanto os valores foram também avaliados para 7 e 34 dias. Para 34 dias, os resultados foram, respectivamente para cigarro fumado e não fumado: $0,142 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,132 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para Cd, $0,236 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,286 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para o Cr e $5,87 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ e $9,88 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para o Zn (MOERMAN & POTTS, 2011; CONAMA, 2011).

Teixeira (2016) obteve valores não detectáveis de Cd no efluente gerado e valores de Cr de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, menores do que os permitidos pelo CONAMA 430/2011, porém, valores de COT acima de 10^3 mg L^{-1} e turbidez aparente, o que não permitia o descarte do efluente em corpos receptores (CONAMA, 2011).

Os valores de metais em cigarros contrabandeados podem ser ainda maiores, como encontrado por Zittel et al. (2019), que foram de $2,84 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cd, $7,75 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cr e $34,2 \text{ mg kg}^{-1}$ para Zn, utilizando peso seco. Considerando a alta solubilidade desses metais em água e observando essas concentrações nos cigarros, é possível prever que o lixiviado e a geração de efluentes pode conter valores acima dos permitidos pela legislação e, por conta disso, com a proposição de tratamentos de efluentes é necessário que a verificação dos metais seja sempre realizada (ZITTEL et al., 2019).

Para nicotina, a lixiviação encontrada na literatura foi de $7,3 \text{ mg g}^{-1}$ de bituca, equivalente a $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ sendo que a maior parte da lixiviação aconteceu em menos de 60 minutos. Esses dados, juntamente com a lixiviação de metais, demonstram que cada cigarro

tem a capacidade de poluir 1000 L de água quando descartado de forma inadequada (GREEN, PUTSCHEW & NEHLS, 2014; TORKASHVAND et al., 2020). Uma das demonstrações dessa contaminação é que, após um tratamento de água de área urbana, que não passou por contaminações adicionais diretamente por bitucas de cigarro, a concentração de nicotina obtida por Rodrigues, et al (2015) ainda foi de $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$, o que estaria em inconformidade com a Resolução CONAMA 430/2011 no Brasil (CONAMA, 2011).

3.3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

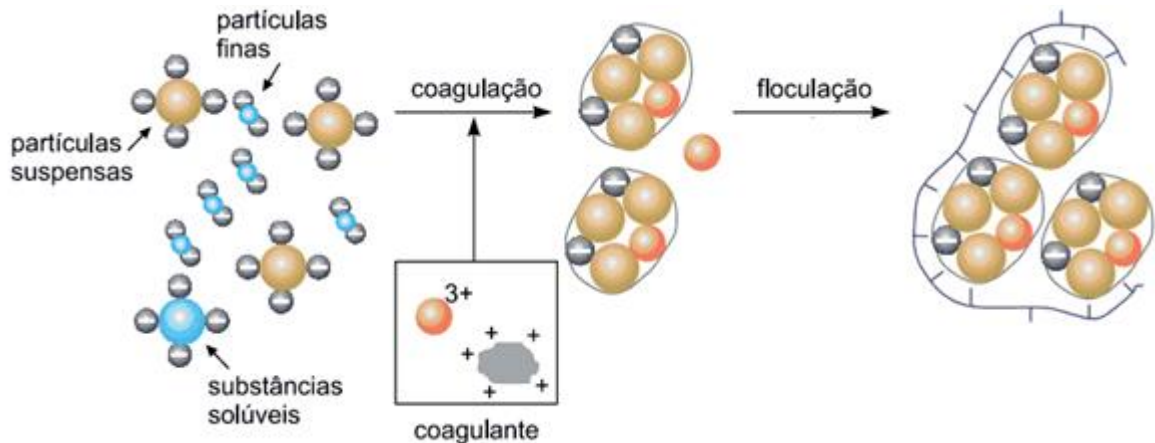
As partículas presentes em águas e efluentes como contaminantes muitas vezes não possuem tamanho que facilite processos de retirada como filtração ou separação gravitacional, além de poderem ter carga superficial que dificulta ainda mais esse processo. Por conta disso, é comum que tratamentos de água e efluentes incluam uma etapa de coagulação e floculação (CAPELETE, 2011).

Coagulação e floculação são fenômenos de interface que desestabilizam o material coloidal. A coagulação atua sob as partículas em suspensão, aumentando a taxa com que se agregam por meio da desestabilização das cargas elétricas que mantêm as partículas coloidais separadas, por isso, comumente os agentes coagulantes têm a característica de formar espécies catiônicas em solução. Assim, com flocos e agregados maiores e mais densos, a floculação facilita a remoção dessas impurezas em etapas seguintes, como uma filtração ou decantação, por exemplo (CAPELETE, 2011; JÚNIOR, 2018).

Os mecanismos físico-químicos envolvidos no processo de floculação e coagulação variam dependendo do coagulante utilizado e um mesmo material pode agir por mais de um mecanismo simultaneamente. A coagulação pode ocorrer, como citado para os agentes coagulantes catiônicos, por meio da adsorção e neutralização de cargas, onde há uma neutralização das cargas negativas presentes na superfície das partículas coloidais, por meio de polímeros orgânicos catiônicos, como a quitosana, ou cátions metálicos hidrolisados, como sais de alumínio e ferro. A Figura 2 ilustra a agregação dos flocos no processo de coagulação das partículas coloidais. Esse é um mecanismo de extrema importância quando o tratamento é realizado por meio de filtração direta, na qual é necessária a formação de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio granular. Também pode ser realizada a formação de flocos insolúveis, amorfos e gelatinosos com função de aprisionar as partículas coloidais e serem, posteriormente precipitados ou varridos. Nesse caso, as próprias partículas coloidais

formadas servem como um núcleo para a formação do precipitado, sendo, portanto, uma etapa determinante quando a técnica utilizada é a sedimentação (CAPELETE, 2011).

Figura 2 – Diagrama da coagulação e floculação.



Fonte: Adaptado de Revista TAE (2019).

Outra possibilidade é a formação de pontes interpartículas ou adsorção de partículas coloidais ao longo da estrutura de polímeros, como ocorre para polímeros não iônicos de elevada massa molecular ou com polímeros catiônicos. As ligações podem ser por meio de interações coulombianas, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals, podendo ter mais de uma interação envolvida, dependendo do sítio polimérico. Também é possível que a coagulação/floculação ocorra por meio da compressão da dupla camada elétrica (DCE) formada ao redor das partículas carregadas em solução, cujo mecanismo é aumentar a força iônica do meio utilizando cátions de elevada carga positiva, resultando em uma camada difusa mais fina, com menor potencial elétrico e menor força de repulsão, porém, essa técnica é pouco prática, já que a quantidade de cátions necessárias para causar esse efeito normalmente resulta em concentrações acima de limites aceitáveis para a água potável (JÚNIOR, 2018; CAPELETE, 2011).

Para cada tipo de água ou efluente a ser tratado, podem ser propostos diversos tipos de coagulantes e a seleção do melhor para o caso, além da dose requerida para um bom resultado, depende de diversos fatores. Por conta disso são indicados testes de estabilização, como o Teste de Jarros e análises variando o pH, já que em pH abaixo do ponto isoelétrico podem ser aplicados polímeros positivamente carregados para a desestabilização dos colóides por neutralização de cargas (CAPELETE, 2011).

3.3.1 Tratamento de efluentes com polímeros naturais

Os sais de alumínio são a aplicação mais comum para esse tipo de tratamento por seu custo-benefício e fácil manuseio, porém, possuem algumas desvantagens. Dentre elas, pode-se citar: ter a eficácia muito dependente do pH da solução; em águas frias, os flocos de alumínio formados são mais frágeis devido a alteração da solubilidade do sal, podendo gerar uma limpeza insuficiente; uma quantidade residual de alumínio considerável pode ser encontrada na água após o tratamento em pHs impróprios ou por uso excessivo de floculante; além de gerar uma grande quantidade de lama de alumínio, que também precisa de tratamento e disposição adequados, já que não são biodegradáveis (KAWAMURA, 1991; JÚNIOR, 2018).

Dessa forma, outras técnicas de floculação e coagulação têm sido estudadas, para soluções alternativas de tratamento, sendo uma delas o uso de polímeros. Os polímeros são aplicados em menores quantidades, produzem menores quantidades de lodo e o lodo formado apresenta melhores características de desaguamento do que os coagulantes convencionalmente usados (KAWAMURA, 1991; CAPELETE, 2011).

Os polímeros podem ser naturais ou artificiais, apresentando estruturas lineares ou ramificadas e são classificados como aniônicos, catiônicos, anfóteros ou não iônicos. Os artificiais já são amplamente aplicados, porém, apresentam alguns problemas como uma seletividade por tipos específicos de coloides, a incapacidade de formar um sobrenadante claro, custo alto quando comparado a outras técnicas, não biodegradabilidade, extração de fontes não renováveis, além da incerteza sobre os efeitos a longo prazo de seus monômeros quanto a toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade (KAWAMURA, 1991; JÚNIOR, 2018).

Em contrapartida, os polímeros naturais são seguros para a vida humana, biodegradáveis, geram menores quantidades de lodo, os quais têm menores impedimentos em sua disposição como resíduo, além de poderem ser usados em doses mais baixas com aplicabilidade em diversos tipos de coloides. Entre os polímeros naturais estudados estão a quitosana, amido, alginatos, compostos produzidos por microrganismos, algas e plantas. (KAWAMURA, 1991; CAPELETE, 2011). A Tabela 2 apresenta alguns polímeros naturais estudados, assim como para quais efluentes foi aplicado e sua eficiência.

Tabela 2 – Uso de polímeros naturais no tratamento de diversos tipos de efluentes.

Polímero	Efluente	Eficiência de remoção			Referência
		Cor	Turbidez	DQO	
Tanino	Efluente têxtil	99,65%	99,17%	94,81%	Junior, 2012
Polímero natural do quiabo	Água e esgoto	---	92%	---	Lima, 2007
Tanino	Efluente têxtil	21,90%	40,7%,	---	Moreira, 2016
Moringa oleifera Lam	Efluente de indústria alimentícia	---	---	77%	Hussar, 2010
Tanino associado a polímeros sintéticos	Esgoto sanitário pré-tratado em reatores UASB	82,10%	95,20%	80,70%	Pelegrino, 2011
Moringa	Efluentes industriais de lavagem de jeans	73,50%	78,60%	-12,4%	Stroher, 2013
Tanino	Efluentes industriais de lavagem de jeans	95,20%	98,40%	60,50%	Stroher, 2013
Amido de batata	Esgoto sanitário pré-tratado em reatores UASB	---	95%	87%	Fagundes, 2010

3.3.2 Quitosana

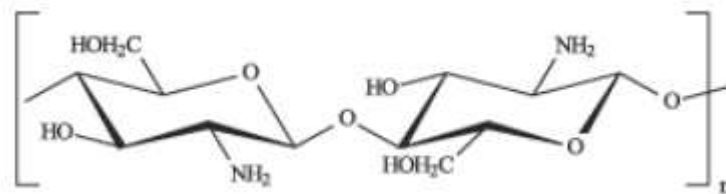
A quitosana é obtida por meio da desacetilação ou hidrólise básica da quitina, o segundo biopolímero mais abundante do mundo, ficando atrás apenas da celulose. Pode ser obtida a partir de fungos e leveduras, mas sua principal geração é pela indústria pesqueira, onde é considerada um resíduo por compor os exoesqueletos de crustáceos como camarões e caranguejos. A característica de ação coagulante da quitosana é, portanto, bastante visada, já que além da aplicação direta nos tratamentos de água e efluentes, permite a reciclagem do resíduo pesqueiro (JANEGITZ et al, 2007; CAPELETE, 2011; JÚNIOR, 2018).

Para a retirada de turbidez de efluentes de diversas fontes (de águas naturais a efluentes industriais), estudos citados por Júnior (2018) e por Capelette (2011) demonstram a eficácia do uso da quitosana associada ou não ao cloreto de alumínio, com eficiências de 85% a 97,6% nas condições otimizadas. E para a retirada de metais, Janegitz et al., 2007 demonstrou eficiência do tratamento utilizando a quitosana previamente solubilizada em meio ácido e, posteriormente precipitada com o cátion metálico em meio básico.

A ação coagulante desse biopolímero ocorre devido à sua alta densidade de carga catiônica, às longas cadeias poliméricas e formação de pontes entre agregados e essas

características são influenciadas principalmente por seu peso molecular e grau de desacetilação obtidos em seu preparo (CAPELETE, 2011). Além da ação coagulante, é também um bom adsorvente de metais, com capacidade maior que 1 mmol do cátion metálico/g de quitosana que pode variar de acordo com o grau de desacetilação, a cristalinidade, a afinidade por água e a quantidade de grupos amino. A adsorção dos metais ocorre pela capacidade para formar complexos por meio dos grupos amino presentes em sua estrutura, como pode ser observado na Figura 3 (JANEGITZ et al., 2007).

Figura 3 – Estrutura química da quitosana.



Fonte: Assis, Silva, 2003.

Na aplicação em tratamento de efluentes em substituição aos sais metálicos, a quitosana apresenta maior eficiência em menores concentrações aplicadas, produção de flocos de maior tamanho, favorecendo a velocidade de sedimentação e produção de menor quantidade de lodo, o qual tem maior facilidade de desaguamento e é biodegradável, além de poder ser aplicada em águas frias, uma das limitações de sais de alumínio. A quitosana é ainda biocompatível, não alergênica e apresenta baixa toxicidade e propriedades antibacterianas (JANEGITZ et al., 2007; CAPELETE, 2011; JÚNIOR, 2018).

Apesar deste polímero catiônico não ser solúvel em água diretamente, basta acidificar a solução para protonar os grupos amino livres, facilitando a dissolução. Essa técnica depende do grau de desacetilação e do peso molecular do biopolímero, mas a dissolução é possível ajustando a concentração e o ácido utilizado. A partir dos parâmetros de dissolução ajustados, a aplicação nos tratamentos de efluentes também deve ter seus parâmetros otimizados (KAWAMURA, 1991; CAPELETE, 2011).

A Tabela 3 apresenta as eficiências da quitosana no tratamento de variados tipos de efluente através da coagulação e floculação realizados em teste de jarros encontrados na literatura.

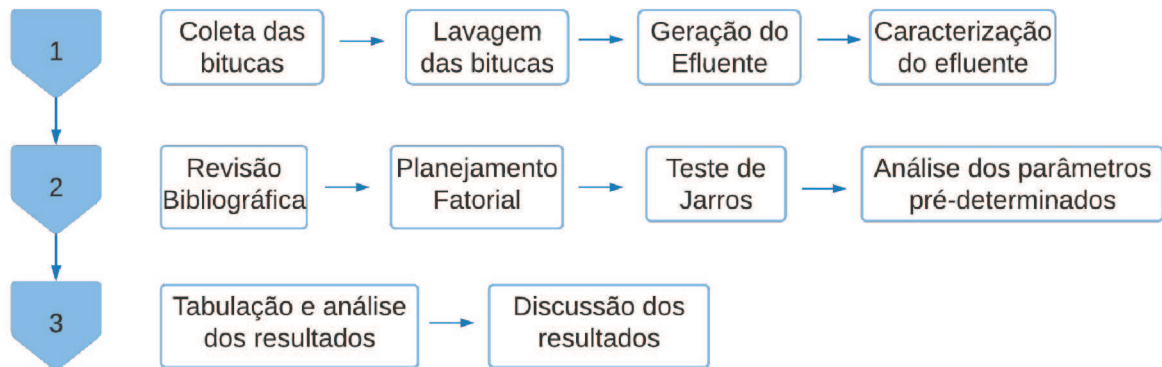
Tabela 3 – Eficiência da quitosana no tratamento de variados tipos de efluente.

Tipo de efluente	Melhor pH	Melhor concentração (mg L ⁻¹)	Eficiência	Referência
Efluente de barragem de rejeito de bauxita	pH 7,5	5	99,11 % remoção de turbidez	Bigogno, 2016
Efluente com suspensão de caulinita	pH 5	0,10	95,2% remoção de turbidez	Li et al., 2013
Efluentes contaminados com combustível terrestre	pH 7	50	82% remoção de COT	Vieira et al., 2012
Água contendo <i>Microcystis aeruginosa</i>	pH 7,1	4	95% remoção de turbidez	Capelette, 2011
Efluente abatedouro-frigorífico	pH 4	500	74,84% remoção de turbidez e 13,96% de COT	Ferrari, 2015
Efluente lavagem bituca de cigarro	pH 9	800	66,6% remoção de DQO	Teixeira, 2016
Água para abastecimento	pH 5,5	6	70% remoção de cor e turbidez	Carvalho, 2008
Efluente com suspensão de caulinita	pH 7,5	1	90% remoção de turbidez	Divakaran e Pillai, 2001

4 METODOLOGIA

As análises deste estudo foram realizadas no Laboratório de Reuso das Águas (LARA) e no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O fluxograma das principais atividades realizadas para atingir os objetivos do presente trabalho é apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma das etapas do trabalho.



Fonte: Elaborado pela autora.

4.1 OBTENÇÃO DO EFLUENTE

Para possibilitar a reciclagem, as bitucas necessitam passar por um processo de lavagem, gerando um efluente chamado de licor escuro. As bitucas de cigarro foram recolhidas de coletores de bituca localizados na Ilha de Porto Belo/SC, (Figura 5). Previamente foi realizada uma pré-limpeza das bitucas, removendo o papel externo do cigarro e as pontas queimadas foram descartadas.. A metodologia de lavagem das bitucas foi desenvolvida a partir de uma pesquisa doutorado de Vielmo (em andamento) ¹, este trabalho está vinculado, onde a autora adaptou a metodologia de Salem (2010).

Figura 5 – Bitucas de cigarro coletadas das praias de Ilha de Porto Belo/SC.



Fonte: Elaborado pela autora

¹ Pesquisa em andamento por Vielmo no Laboratório de Reuso de Águas (LARA) (ENS - UFSC) com previsão de defesa em 2021.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE

As análises foram realizadas em triplicata (com exceção do COD e Metais totais que foram analisados uma amostra) para a caracterização do licor e seus respectivos métodos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Análises realizadas para caracterização físico-química dos efluentes.

Análises	Métodos
pH	Eletroquímico Sonda multiparâmetros (QUIMIS®)
Cor Verdadeira	Espectrofotométrico (λ 465 nm) (HACH®, DR-4000)
Turbidez	Turbidímetro (HACH® 2100Q)
COD	Oxidação por combustão catalítica (SHIMADZU®, TOC-SSM 5000 A)
Sólidos Totais	(Standard Methods - 2540B)
Nicotina	Espectrofotométrico (λ 260 nm) (HACH® DR-4000) (WILLITS et al., 1950)
Metais totais	Método adaptado de EPA 3010A (Varian 50-B)

4.2.1 Metais Totais

Através da espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), foram quantificados os metais totais Zinco, Cádmio e Cromo no licor escuro e nos efluentes tratados. As análises foram realizadas com o equipamento Varian 50-B no Laboratório Integrado do Meio Ambiente (LIMA) no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

A metodologia foi adaptada do Environmental Protection Agency (EPA) (1992), órgão ambiental federal dos Estados Unidos, o método 3010^a (Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy). Em béqueres de teflon, foram adicionados 50 mL de cada amostra com 1,5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃) e aquecidos à 200°C até a redução de 50% do volume das amostras. Os béqueres foram retirados da chapa até atingirem temperatura ambiente, e adicionados 1 mL de ácido clorídrico (HCl) (1:1) e 1,5 mL de HNO₃, recolocando-os sob a chapa de aquecimento até atingirem, novamente, o ponto de ebulição e completar o volume com água ultrapura até atingir 50 mL. Após reduzirem seu volume em 50%, foram retirados da chapa de aquecimento até atingirem a temperatura ambiente, filtradas em filtro 0,22 μ m. e, novamente, é adicionado água ultrapura até completar o volume de 50 mL.

Os limites de detecção e quantificação estão descritos na Tabela 5. Valores inferiores ao limite de quantificação são desconsiderados pois não apresentam precisão no resultado.

Tabela 5 – Limites de detecção e quantificação do aparelho Varian 50-B para Zn, Cd e Cr.

Metal	Limite de detecção [mg L ⁻¹]	Limite de quantificação [mg L ⁻¹]
Zn	0,0034	0,0102
Cd	0,0016	0,0048
Cr	0,0370	0,1101

4.3 ANÁLISE DE TOXICIDADE

Sementes de alface (*Lactuca sativa*) foram utilizadas para determinação da toxicidade, seguindo a metodologia proposta por Sobrero e Ronco (2004). Os ensaios foram realizados em duplicata em placas de petri de 100 mm com filtros de papel no interior da placa. Sobre os filtros, foram adicionadas 20 sementes de *Lactuca sativa* e 4 ml da amostra para a saturação do filtro. Retirando todas as bolhas de ar e dispendo as sementes de maneira equidistantes uma das outras, conforme ilustra a Figura 6, as placas foram embaladas com papel filme de PVC para reter a umidade e recobertas com papel alumínio para impedir a incidência de luz. As placas foram incubadas à 25°C por 120 horas.

Figura 6 – Esquema de placa incubada com semente de *Lactuca sativa* para ensaios de toxicidade.



Fonte: Hilsendeger (2020).

As respostas da toxicidade foram avaliadas a partir dos resultados do percentual de germinação das sementes e da inibição de crescimento das plantas, obtidos pela média e desvio padrão. A germinação seguiu como critério de avaliação o surgimento efetivo da radícula em

relação ao controle positivo; esta foi calculada pela fórmula apresentada na Equação 1. A inibição do crescimento foi determinada pelo comprimento do hipocótilo e da radícula da planta (Eq. 2 e 3), baseando-se também no controle positivo (Dalari et al., 2020).

$$\% GA = \frac{n^{\circ} \text{ sementes germinadas} \times 100}{n^{\circ} \text{ sementes}} \quad (1)$$

$$\% ICRH = \frac{MCHC - MCHA \times 100}{MCHC} \quad (2)$$

$$\% ICRR = \frac{MCrC - MCrA \times 100}{MCHC} \quad (3)$$

Onde:

GA = Germinação Absoluta;

ICRH = inibição do crescimento relativo do hipocótilo;

ICRR = inibição do crescimento relativo da radícula;

MCHC = média do comprimento do hipocótilo do controle positivo;

MCHA = média do comprimento do hipocótilo na amostra;

MCrC = média do comprimento da radícula do controle positivo;

MCrA = média do comprimento na radícula da amostra.

4.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

Neste trabalho utilizou-se o planejamento fatorial completo de três níveis, avaliando o efeito de duas variáveis independentes, sendo realizados em triplicata e com um ponto central. A Tabela 6 destaca a matriz de planejamento fatorial obtida com auxílio do software Statistica.

Tabela 6 – Condições do planejamento fatorial.

Ensaio	pH	Concentração de coagulante
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1
10	0	0

A partir das condições estabelecidas pela revisão bibliográfica, foram definidas as variáveis independentes e seus níveis para o planejamento fatorial, sendo elas as dosagens do coagulante quitosana e pH (Tabela 7).

O planejamento fatorial acusou a necessidade de 10 ensaios com ponto central. As variáveis dependentes foram estabelecidas conforme o objetivo do tratamento do licor, considerando seus poluentes mais expressivos.

Tabela 7 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial.

	Nível Baixo (-1)	Central (0)	Nível Alto (+1)
Concentração Coagulante (g L ⁻¹)	0,8	1,0	1,2
pH	5	7	9

4.5 ENSAIOS DE TESTE DE JARROS

Os testes de jarros tiveram por objetivo avaliar a eficiência da quitosana no processo de coagulação/floculação. Os testes foram realizados em triplicata, em um equipamento micro controlado (Milan 2036), contendo 6 jarros de aproximadamente 2 litros cada. Utilizou-se 500 mL de amostra em cada jarro. A configuração dos ensaios foi adaptada a partir de testes realizados por Teixeira (2016). O processo de coagulação ocorreu sob agitação intensa de 120 rpm a 2 minutos, teve como finalidade dispersar de forma rápida e uniforme a quitosana,

buscando o maior número de colisões entre o coagulante carregado positivamente e as partículas coloidais de carga negativa. Em seguida diminuiu-se a intensidade de agitação para dar início a floculação com 15 minutos a 60 rpm, com o intuito de aumentar o contato entre os flocos formados na etapa de coagulação, que ainda não possuem peso suficiente para sedimentar, mas sem que os mesmos se destruam. E por fim realizou-se o processo de sedimentação com 20 minutos.

A determinação da concentração de coagulante e o pH foram adaptados dos ensaios realizados por Thirugnanasambandham (2014) e Teixeira et al. (2017). A partir das conclusões obtidas pelos autores citados acima, foi possível determinar uma faixa de concentração de coagulante e pH para realizar os ensaios deste trabalho. As concentrações de quitosana variaram de 0,8 g L⁻¹, 1,0 g L⁻¹ e 1,2 g L⁻¹ com o pH de 5, 7 e 9.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE

As análises foram realizadas em Os resultados médios das análises físico-químicas realizadas no licor escuro efetuadas anteriormente ao tratamento encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados das análises físico-químicas do licor escuro.

Análise	Licor escuro
Cor Verdadeira (mg PtCo L ⁻¹)	2370 ± 411,34
Turbidez (NTU)	619,8 ± 278,84
Sólidos totais (mg mL ⁻¹)	0,671 ± 0,041
COD (mg L ⁻¹)	3022
Nicotina (mg L ⁻¹)	570,9 ± 59,33
Cd (mg L ⁻¹)	0,01
Cr (mg L ⁻¹)	1,22
Zn (mg L ⁻¹)	0,18

O processo de cozimento das bitucas é um dos fatores determinantes da característica do efluente. Teixeira (2016), realizou o cozimento das pontas de cigarro diferente do proposto

por este trabalho, onde denominaram de polpação de bitucas de cigarro. Neste processo os autores utilizaram as metodologias propostas na patente de Costa et al. (2005) onde o processo de polpação de bituca de cigarro era realizado na proporção de 1,0 g de bitucas para 10 mL de água e 0,17 g de NaOH por um período 6 h de cozimento, e na metade do tempo era repostado o volume de água correspondente a 10% do volume inicial de efluente para repor as perdas de evaporação.

A Figura 7 ilustra o licor escuro resultante do processo de polpação de bitucas de cigarro proposto por este trabalho.

Figura 7 – Licor escuro do processo de produção celulósica a partir das bitucas de cigarro.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.2 O TRATAMENTO EM TESTE DE JARROS

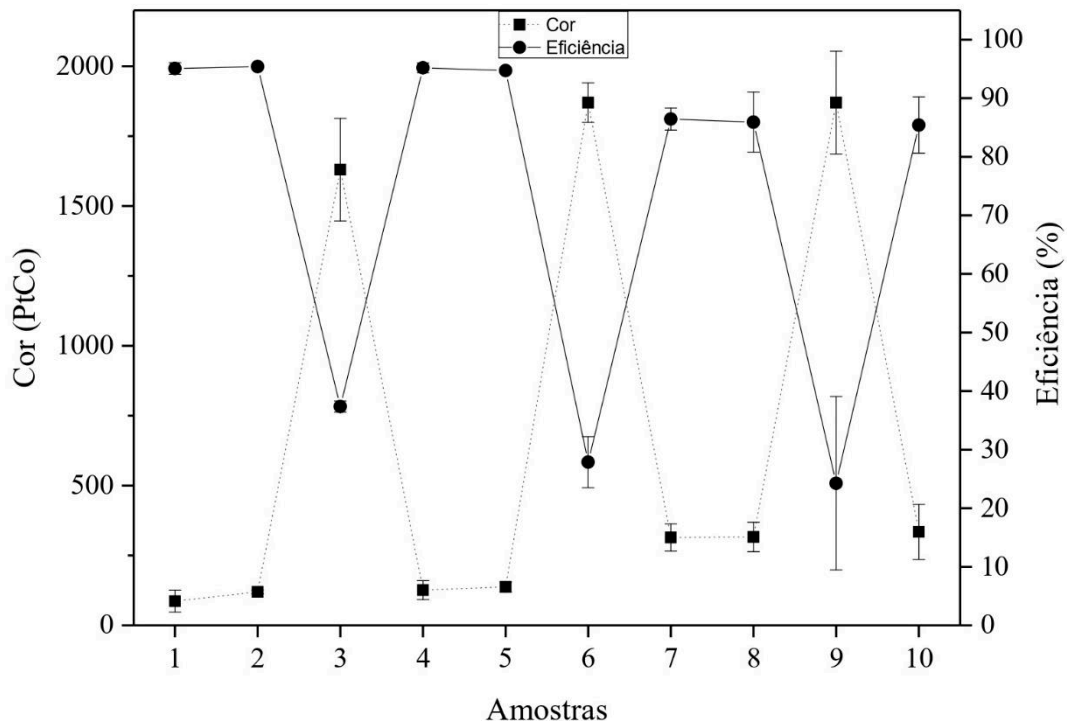
Conforme apresentadas na Tabela 8, as substâncias encontradas no licor escuro podem ser potencialmente danosas ao meio ambiente se descartadas em corpos d'água sem tratamento adequado, pois apresentam toxicidade elevada e excesso de material orgânico na sua composição. A proposta deste trabalho, foi avaliar a dosagem ótima de quitosana e o melhor pH para o tratamento de coagulação e floculação através do teste de jarros, procurando avaliar os desempenhos dos ensaios quanto à eficiência de remoção de cor, turbidez, sólidos totais, COD, metais (Cr, Cd e Zn) e a toxicidade.

Considerando a numeração dos ensaios apresentados na Tabela 6, as amostras foram nomeadas de 1 a 10 e as análises físico-químicas realizadas em triplicata tiveram seus resultados analisados por eficiência (%) a seguir.

5.2.1 Cor e Turbidez

Para avaliação da eficiência do tratamento na coloração, observamos na Figura 8 o gráfico com os valores referentes a remoção e eficiência de remoção de cor e o aspecto visual pode ser visto através da Figura 9. Observa-se que os ensaios com melhores resultados foram realizados em pH 5 e 7 apresentando eficiências superiores à 95%, com destaque para os ensaios 1, 2 e 4 (com eficiência de remoção de cor 95,1%, 95,4% e 95,2%, respectivamente). Os ensaios realizados em pH 9 (amostras 3, 6 e 9) não obtiveram bons resultados de redução deste parâmetro, apresentando eficiências de remoção inferiores à 40% e um aspecto visual de cor amarelada, similar ao licor escuro.

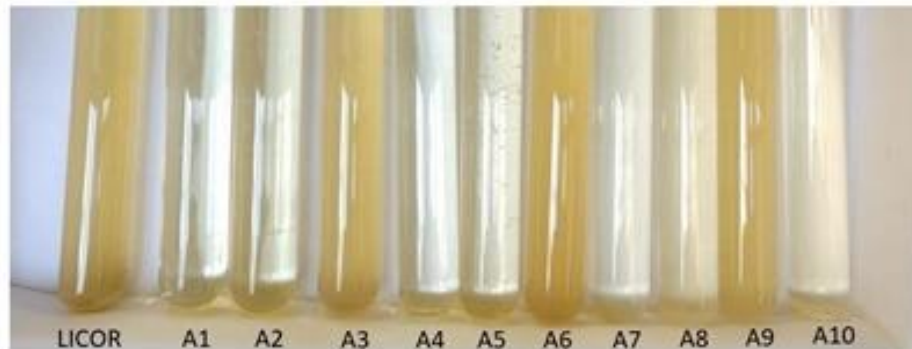
Figura 8 – Coloração e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente.



A coloração do efluente não é um parâmetro previsto na Resolução CONAMA 430/11. Contudo, a Resolução CONAMA 357/05 estabelece o padrão de cor de acordo com a classe

dos corpos hídricos. Considerando um corpo hídrico de Classe II, com limite de cor verdadeira de 75 PtCo e desconsiderando o grau de diluição do efluente na água e das características prévias do corpo hídrico, nenhum dos ensaios realizados atingiu valores próximos a 75 PtCo de cor aparente, indicando que nenhum deles atenderia a esse padrão.

Figura 9 – Aspecto visual das amostras antes (licor) e após o tratamento do efluente (A1 a A10).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

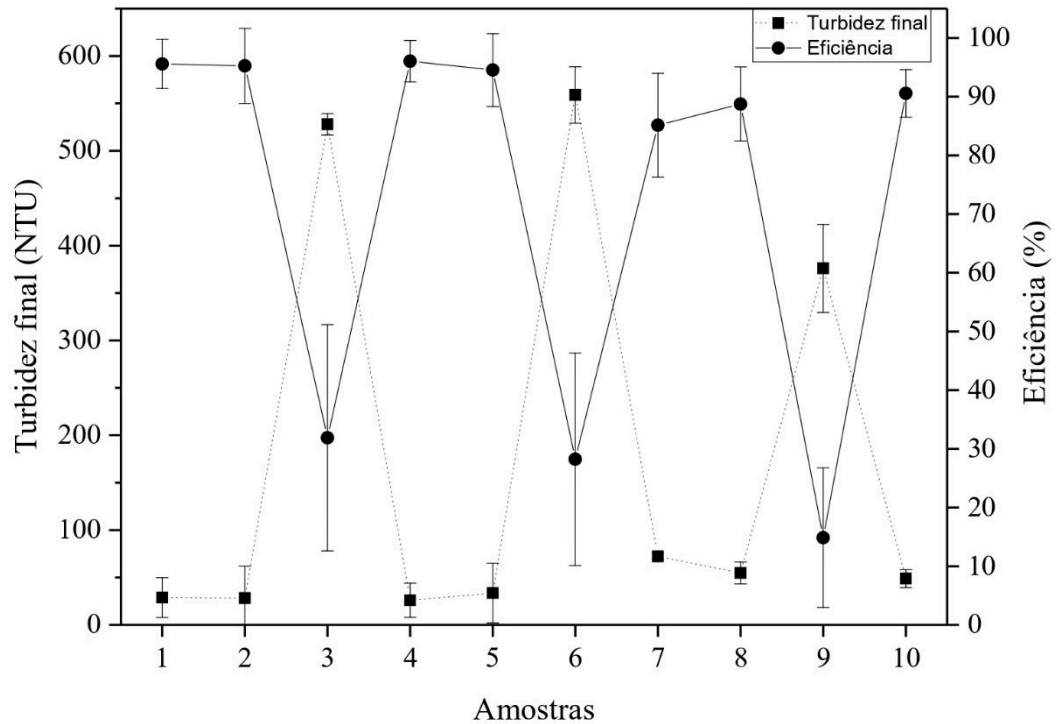
Com concentração de quitosana de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, Ferrari (2015) obteve remoção de cor de 97,35 % quando promoveu o ensaio de coagulação em efluentes da indústria de alimentos com pH 4. Ao tratar águas para abastecimento, Carvalho (2008) as melhores remoções de cor e turbidez atingiram 70% e ocorreram em pH 5,0 a 5,5 para as concentrações de quitosana entre $5,5 \text{ mg L}^{-1}$ a $6,0 \text{ mg L}^{-1}$. Com relação a outros métodos já aplicados para o tratamento de efluente de lavagem de bitucas de cigarro, observa-se que a coloração do tratamento proposto por este trabalho (Figura 9), apresentou melhor aspecto visual do que os ensaios de Teixeira (2016), onde nenhuma das amostras obteve aspecto incolor. O ensaio que obteve-se as melhores eficiências foi o A2, com 1 g L^{-1} de quitosana em pH 5, diferentemente dos resultados obtidos por Teixeira (2016), onde as melhores remoções ocorreram utilizando $0,8 \text{ g L}^{-1}$ de quitosana em pH 9. A diferença de pH pode estar associada ao processo de produção de polpa celulósica, que devido às diluições e a adição de hipoclorito de sódio para clarificar a polpa de celulose, gerou um efluente muito mais diluído do que o proposto por Teixeira (2016).

Já em relação a eficiência de remoção da turbidez, a

Figura 10, demonstra que os ensaios 1, 2 e 4 obtiveram eficiências maiores do que 95% (95,6%, 95,2% e 96,0%, respectivamente) e os ensaios 5, 7, 8 e 10 obtiveram eficiências de 88% a 94%. Sendo assim, apenas os ensaios 3, 6 e 9 apresentaram baixas eficiências de

remoção de turbidez, estando acima do limite de 100 NTU estabelecido pelo CONAMA 430/2011.

Figura 10 – Turbidez e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente.



A cor e turbidez são parâmetros interrelacionados, visto que apresentam resultados semelhantes de eficiência. A boa formação de flocos e sua sedimentação, promove a remoção dos coloides em suspensão, reduzindo a turbidez do sistema e por consequência, ocasiona a redução da cor. Esta relação pode ser observada nos melhores resultados que foram obtidos nos ensaios realizados em pH 5 e 7, em especial os ensaios 1, 2 e 4, apresentando eficiências superiores à 95% de remoção de cor e turbidez. Observou-se que os melhores resultados de remoção de cor e turbidez, foi utilizando a dosagem de quitosana de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e o melhor pH para a reação foi o pH 5.

Uma das razões que podem interferir no bom funcionamento do sistema, pode ser o pH que o ensaio foi operado, visto que não foram obtidos bons resultados de remoção de cor e turbidez nos ensaios 3, 6 e 9 realizados em pH 9, independentemente da concentração de quitosana. Observou-se que nos testes de jarros realizados em pH 9, houve a formação de flocos menores e mais leves, resultando numa reestabilização das forças de repulsão entre as

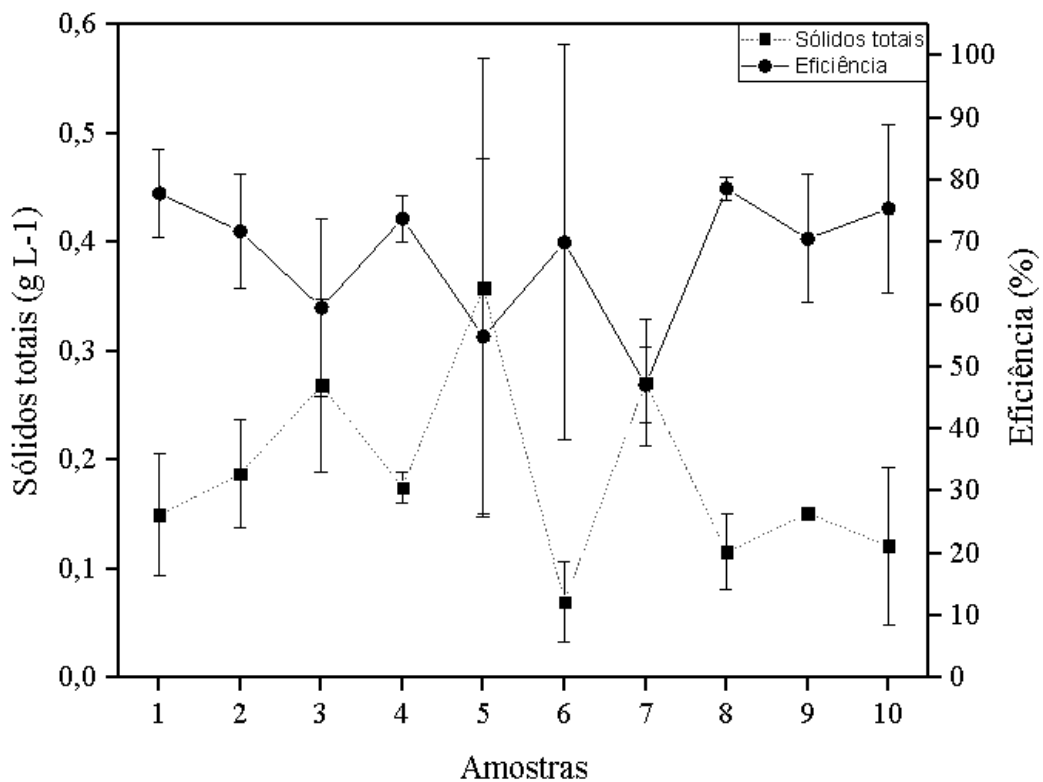
partículas, impedindo a formação e sedimentação de flocos maiores, ocasionando a não redução da turbidez, e por consequência, não redução da cor.

Assim pode-se observar que o pH é o fator determinante na eficiência do tratamento, exercendo um papel fundamental para a estabilidade operacional do tratamento do licor escuro, visto que pH mais alcalino nos ensaios, impedirá a protonação do grupo amino que não irá interagir com os coloides carregados negativamente.

5.2.2 Sólidos Totais

Em relação aos sólidos totais, observamos na Figura 11, que todas as amostras apresentaram eficiências de remoção superiores à 70%, com exceção das amostra 3, 5 e 7. A resolução CONAMA 430/2011 define o valor mínimo de 20% de remoção de sólidos no tratamento, a qual foi atingida por todos os ensaios, visto que a menor eficiência de remoção obtida foi de 47,11%, no ensaio 7. A resolução exige que no aspecto visual os sólidos totais estejam virtualmente ausentes. Observa-se na Figura 9 que a maioria dos ensaios atingiram características visuais exigidas, com a ausência de material flutuante.

Figura 11 – Sólidos totais e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente.

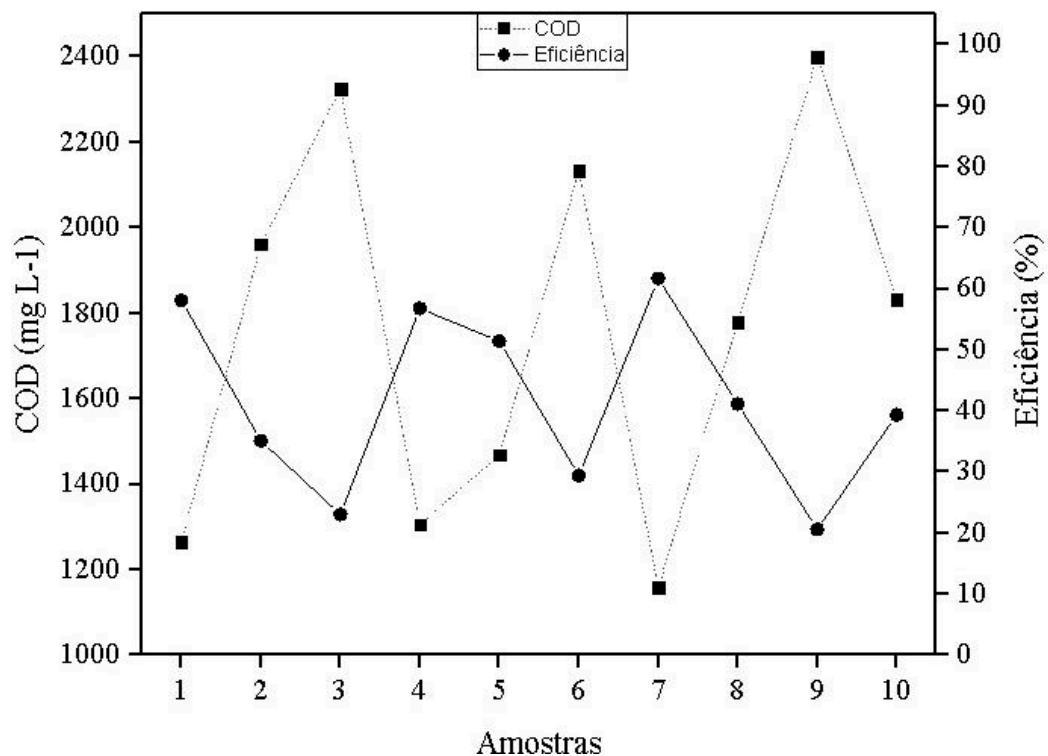


Os sólidos presentes no efluente são impurezas responsáveis por dar turbidez às amostras. Conforme abordado anteriormente no tópico 5.2.1, para que ocorra uma boa redução dos sólidos totais no tratamento, é necessário que haja uma boa interação da quitosana catiônica com os coloides aniônicos em suspensão, formando flocos com peso suficiente para uma boa sedimentação, promovendo a remoção dos coloides agregados em suspensão, reduzindo os sólidos totais do sistema. Observa-se que apesar dos bons resultados de remoção de sólidos totais do sistema nos ensaios de pH 9, visto que mesmo após o tratamento apresenta coloração e turbidez devido aos sólidos totais no efluente.

5.2.3 Carbono Orgânico Dissolvido – COD

Analisando os resultados de remoção do carbono orgânico dissolvido, é possível observar na Figura 12 que nos ensaios 1, 4 e 7 obtiveram as melhores eficiências (58,11%, 56,78% e 61,68%, respectivamente).

Figura 12 – Concentração de Carbono Orgânico Dissolvido e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente.



A resolução CONAMA 430/2011, legislação vigente para lançamento de efluentes, não classifica um limite para Carbono Orgânico Dissolvido, mas outros tratamentos propostos

na literatura avaliam este parâmetro, devido aos possíveis impactos que podem ser gerados com o descarte inadequado.

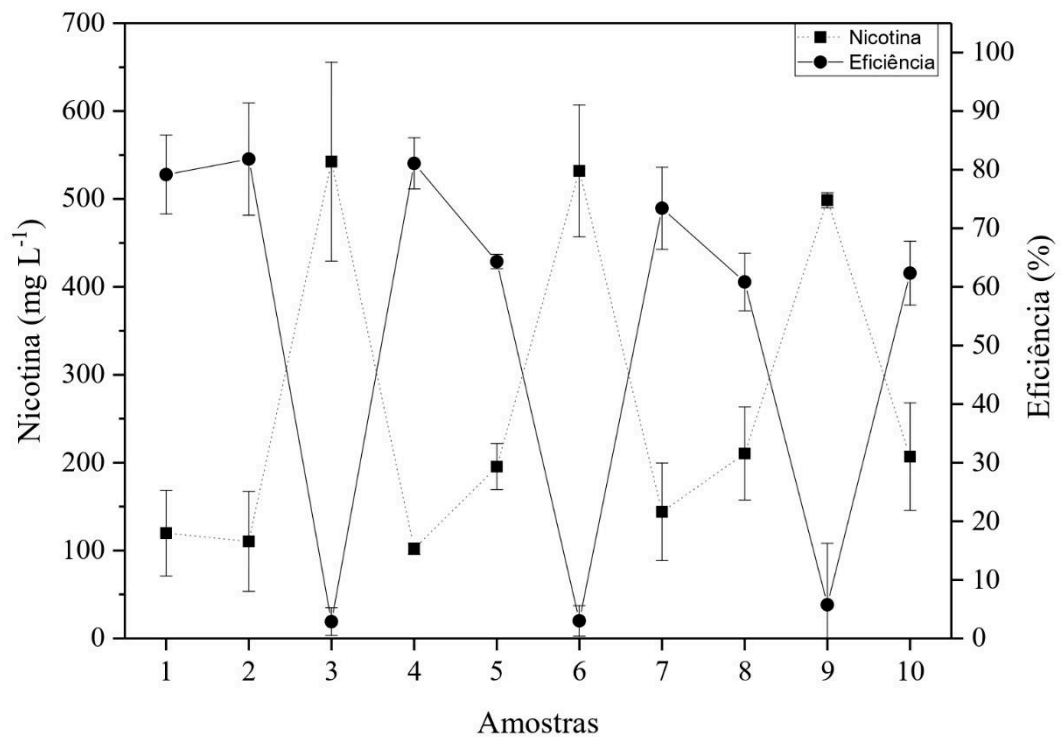
Ferrari (2015) obteve a máxima eficiência de remoção de COT de 13,96% com a concentração de quitosana de 0,5 g L⁻¹ e pH 4 no tratamento do efluente abatedouro- frigorífico. Ao tratar efluentes gerados em terminais de distribuição de combustível terrestre, Vieira et al. (2012) obtiveram remoção de COT de 82% com quitosana na concentração de 50 mg L⁻¹ em pH 7. No processo de tratamento de efluente de produção de polpa celulósica por bitucas de cigarro proposto por Teixeira (2016), a eficiência de remoção de COT variou de 20 a 65% no tratamento com a quitosana e processos oxidativos avançados.

Nas análises propostas por este trabalho, foi encontrada uma elevada concentração de matéria orgânica no licor escuro, com COD de 3.022 mg L⁻¹. O ensaio 7 apresentou a máxima eficiência, com remoção de 61,68 %. Mesmo assim, o melhor ensaio representa um residual elevado de COD de 1.158 mg L⁻¹. Uma das razões para a baixa remoção de COD pode estar associada à dificuldade de degradação da matéria orgânica, e por se tratar de ensaios curtos (37 minutos), não houve as condições necessárias para uma interação da quitosana com a matéria orgânica, sendo necessário um maior tempo de ensaio para avaliar o potencial de remoção de COD do sistema.

5.2.4 Nicotina

A nicotina é reconhecida pela NBR 10004:2004 como substâncias que confere periculosidade e apresenta elevada toxicidade, contudo a Resolução CONAMA 430/2011, legislação vigente para lançamento de efluentes, não prevê concentração máxima deste poluente. Para avaliação da eficiência de remoção de nicotina no tratamento proposto por este trabalho, observa-se na Figura 13 que, os ensaios 1, 2, 4 e 7 obtiveram eficiências maiores do que 70%, com destaque para os ensaios 2 e 4 obtiveram eficiências maiores do que 80% (81,8% e 81,1%, respectivamente).

Figura 13 – Concentração de nicotina e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente.



Observamos através dos resultados que no tratamento de coagulação e floculação proposto por este trabalho, houve uma boa interação da nicotina dissolvida com a quitosana, que foi sedimentada com os flocos no processo de decantação, reduzindo a concentração de nicotina no efluente tratado.

Em trabalhos encontrados na literatura, observamos que no tratamento proposto por Zittel et al. (2019), as amostras apresentaram elevada concentração inicial de nicotina, e foram obtidos remoção de 72% a 99,6% de nicotina. Já Teixeira (2016) as concentrações de nicotina chegaram a níveis não detectáveis após coagulação sequencial de quitosana com sulfato de alumínio, sendo uma possibilidade para trabalhos futuros.

5.2.5 Metais Totais

Os metais cádmio, cromo e zinco analisados após o tratamento e os resultados dessas análises se encontram na Tabela 9, correspondente à eficiência de remoção dos metais totais na leitura do método de absorção atômica. Os valores tabelados como <LQ, foram considerados como abaixo limite de quantificação.

Tabela 9 – Concentração dos metais Cd, Cr e Zn e eficiência de remoção dos ensaios com o efluente.

Ensaio	Zn	Cr	Cd	Eficiência	Eficiência	Eficiência
	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	Zn (%)	Cr (%)	Cd (%)
1	0,0107	0,193	0,001	94,06	84,18	90,00
2	<LQ	<LQ	0,0048	>98,11	>96,97	52,00
3	0,1552	0,613	0,005	13,78	49,75	50,00
4	<LQ	0,151	0,008	>98,11	87,62	20,00
5	<LQ	0,561	<LQ	>98,11	54,02	>84,00
6	0,0268	0,671	<LQ	85,11	45,00	>84,00
7	0,0102	0,879	<LQ	94,33	27,95	>84,00
8	<LQ	0,891	<LQ	>98,11	26,97	>84,00
9	<LQ	0,927	<LQ	>98,11	24,02	>84,00
10	<LQ	0,542	<LQ	>98,11	55,57	>84,00
LQ	0,0102	0,1101	0,0048	-	-	-

Como pode ser observado na Tabela 9, todos os ensaios apresentaram eficiências acima de 94% para a remoção do zinco, com exceção dos ensaios 3 e 6, realizados em pH 9. Na maioria dos ensaios obteve-se níveis abaixo da quantificação do aparelho de análise, registrando eficiências iguais ou superiores à 98,11%. Para o cromo, apenas os ensaios 1 e 4 tiveram eficiência de remoção maior do que 84% e no ensaio 2, foi detectado concentração menor que o limite de detecção do aparelho, apresentando eficiência maior ou igual à 96,97%. Para o cádmio, a maioria das análises apresentaram valores inferiores ao limite de quantificação do aparelho, resultando em eficiências maiores ou iguais à 84%, com exceção dos ensaios 2, 3 e 4 que apresentaram valores menores que 52% e o ensaio 1, que se obteve a melhor eficiência de remoção de cádmio. Portanto, observamos que as concentrações remanescentes dos cátions metálicos ficaram abaixo dos LQ da técnica analítica empregada.

O limite para zinco e cádmio segundo a Resolução CONAMA 430/2011 é de 5 mg L⁻¹ e 0,2 mg L⁻¹, respectivamente. Mesmo sem o tratamento proposto, se enquadraria nos padrões estabelecidos pela resolução. Considerando a concentração final de cromo total no efluente tratado, todos os ensaios excedem em quantidade de cromo. Para garantir a remoção de cromo, seria necessário identificar e quantificar os estados de valência do metal para propor um

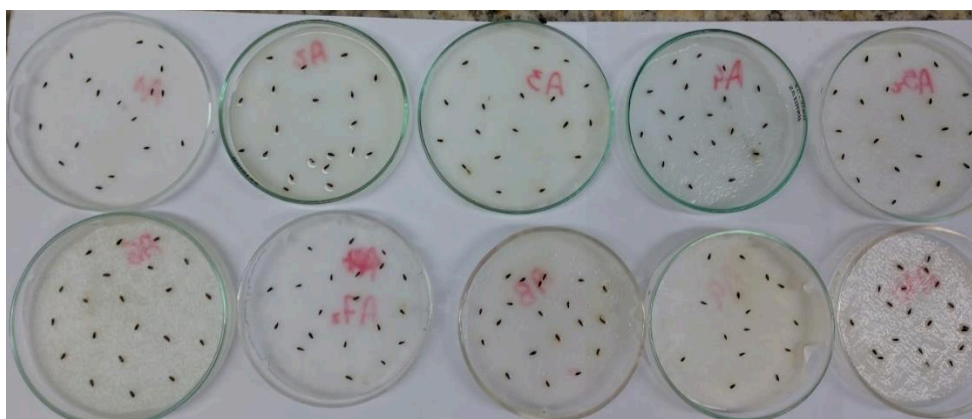
tratamento específico, ou um pós tratamento para melhora de todos os parâmetros analisados por este trabalho. Dessa forma, considerando os parâmetros analisados para remoção de metais pesados, o ensaio mais indicado para o tratamento do efluente é o ensaio 1, com concentração de coagulante $0,8 \text{ g L}^{-1}$ e pH 5.

Segundo Ngah et al. (2011), a quitosana tem grande capacidade adsorvente para remoção de metais pesados devido à presença de grupos amino e hidroxila, que podem servir como sítios ativos. Janegitz et al. (2007) obtiveram boa eficiência de remoção de metais utilizando a quitosana em ensaio de co-precipitação dos metais Cu, Pb, Cd, Cr e Hg, e mantendo o meio reacional sob agitação e com pH entre 8,5 e 9,5.

5.2.6 Toxicidade

Nos ensaios de toxicidade, todas as amostras apresentaram inibição total da germinação das sementes, conforme ilustra a Figura 14. Segundo Young (2012), o índice de germinação maior que 80% é o mínimo aceitável para que sejam desconsiderados os possíveis efeitos negativos sobre a germinação, indicando que o composto não apresenta toxicidade. Índices entre 70 – 80% são considerados moderadamente tóxicos, entre 50 – 70% tóxicos, no intervalo de 30 – 50% muito tóxicos, e abaixo de 30% extremamente tóxicos.

Figura 14 – Resultado da análise de toxicidade com *Lactuca sativa*.



Fonte: Elaborado pela autora.

Portanto, todos os ensaios apresentaram toxicidade aguda para *Lactuca sativa*, visto que houve a inibição total da germinação das sementes, que pode estar associada ao efeito fitotóxico dos metais pesados e da nicotina presentes nas amostras. A Resolução CONAMA no

430/2011, prevê que o lançamento de efluentes não deverá causar efeitos potencialmente tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, conforme os critérios de ecotoxicidade. Contudo, mesmo apresentando bons índices de eficiência de remoção desses poluentes e estando em conformidade com os padrões de metais pesados no lançamento de efluentes nos corpos receptores, todas as amostras de efluentes tratados podem ser enquadradas como potencialmente tóxicas, visto que pequenas concentrações de nicotina e metais pesados podem ser altamente prejudiciais aos organismos aquáticos presentes no corpo receptor que receberá este efluente tratado.

Micevska et al. (2016), determinaram os compostos orgânicos que causavam a maior parte da toxicidade do lixiviado de pontas de cigarro. Dos 14 compostos orgânicos identificados, a nicotina era suspeita de ser a principal causadora da toxicidade do efluente

Dalari et al. (2018) afirmam que metais como o alumínio, manganês, cálcio, níquel, cobre, cobalto e chumbo apresentam caráter fitotóxico, prejudicando a germinação de sementes e o desenvolvimento das plantas. Matos et al. (2017) associaram o efeito citotóxico em *A. cepa* às elevadas concentrações de metais pesados presentes nas amostras de um rio contaminado. A inibição da germinação de sementes pode ser considerada um efeito letal, caracterizada pela morte do embrião (SOBRERO e RONCO, 2004)

É importante salientar que a toxicidade analisada no efluente tratado não é advinda da quitosana, pois segundo Crin & Badot (2008) este biopolímero é reconhecido por sua baixa toxicidade. Segundo Lima (2010), a quitosana possui grande capacidade de adsorver e de complexar cátions metálicos, podendo ser empregada na remoção de metais pesados dos efluentes, atuando como agentes da diminuição dos efeitos tóxicos causados por esses metais pesados e na renovação do ecossistema.

6 CONCLUSÃO

O presente estudo caracterizou o efluente resultante da produção de polpa celulósica derivada de bitucas de cigarro e realizou o tratamento deste efluente através do processo de coagulação/floculação com quitosana. O licor escuro apresentou um teor elevado de matéria orgânica, nicotina e metais pesados que sugerem cautela quanto a sua destinação devido aos potenciais danos toxicológicos ao meio ambiente.

Pode-se observar que o pH é o fator determinante na eficiência do tratamento, exercendo um papel fundamental para a estabilidade operacional do tratamento do licor escuro, visto que o pH mais ácido nos ensaios auxiliaram na protonação do grupo amino presente na quitosana, interagindo com os coloides carregados negativamente, além de auxiliarem na adsorção dos metais pesados. Os melhores resultados foram obtidos com os ensaios realizados em pH 5 e 7, com destaque para o ensaio 1. Observou-se que os ensaios 3, 6 e 9 realizados em pH 9 formaram flocos menores e mais leves, resultando numa reestabilização das forças de repulsão entre as partículas, impedindo a boa formação e sedimentação de flocos.

O ensaio 1 (pH 5 e 0,8 g L⁻¹ de quitosana) promoveu a melhor formação e sedimentação de flocos, removendo os coloides em suspensão, reduzindo em 95,56% a turbidez do sistema e por consequência, ocasiona a redução da cor em 95,07%. A nicotina foi envolvida nos flocos e sedimentada, reduzindo sua concentração em 79,17%. Por se tratar de um ensaio de curto período de tempo (37 minutos), não houveram condições necessárias para uma boa interação da quitosana com a matéria orgânica, dificultando sua degradação, reduzindo o COD presente no sistema em 58,11%. Nas condições determinadas pelo ensaio 1, os metais cromo, cádmio e zinco foram removidos em 94,06%, 84,18% e 90%, respectivamente. Todos os ensaios apresentaram toxicidade aguda para *Lactuca sativa*, visto que houve a inibição total da germinação das sementes, que pode estar associada ao efeito fitotóxico dos metais pesados e da nicotina remanescentes do tratamento.

Para trabalhos futuros, recomenda-se:

Uma perspectiva para a continuidade do trabalho inclui utilizar o tratamento selecionado neste trabalho (Ensaio 1) como primeira etapa de tratamento, sendo continuada por um tratamento de processo oxidativo avançado e/ou ozonização para reanalisar os resultados de toxicidade, concentração de nicotina e COD.

7 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ABRELPE. Panorama dos Resíduos no Brasil 2020. Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE. p. 51, 2020.

ALMEIDA, J. M. Técnicas para reciclagem de bitucas de cigarro: uma revisão bibliográfica. Trabalho de conclusão de curso - Faculdade de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal do Pampa, p.48. 2019.

ARMENDÁRIZ, C. R. et al. Heavy metals in cigarettes for sale in Spain. **Environmental Research**, v. 143, p. 162–169, 2015.

BIGOGNO, R.G. Quitosana quartenizada para o tratamento de turbidez em efluentes. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, p. 64, 2016.

CAPELETE, B. C. Emprego da quitosana como coagulante no tratamento de água contendo *Microcystis aeruginosa* – Avaliação de eficiência e formação de trihalometanos. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília. Distrito Federal, p. 110. 2011.

CARVALHO, M. J. H. Uso de coagulantes naturais no processo de obtenção de água potável. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá, p. 121, 2008.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2000. Resolução nº 357, 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2000. Resolução nº 430, 13 de maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente, 2011.

COSTA, T. H. G. R. DA; SUAREZ, P. A. Z.; DUARTE, M. A. B. Reaproveitamento de fibras de acetato de celulose e filtros de cigarro para obtenção de celulose e papel. 2005.

CRINI, A.; BADOT, P. Application of chitosan , a natural aminopolysaccharide , for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**. v. 33, p. 399–447, 2008.

DALARI, B. L. S. K. et al. Tratabilidade e estudo da toxicidade em efluentes da indústria têxtil tratados por processo foto-Fenton heterogêneo. **Revista DAE**, v. 222, n. 68, p. 6–19, 2018.

DIVAKARAN, R.; PILLAI, V. N. S. Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3904–3908, 2001.

DOBARADARAN, S. et al. Association of metals (Cd, Fe, As, Ni, Cu, Zn and Mn) with cigarette butts in northern part of the persian gulf. **Tobacco Control**, v. 26, n. 4, p. 461–463, 2017.

FOOD AND DRUGS ADMINISTRATION (FDA) A. Chemicals in Tobacco Products and Your Health. Disponível em: < [ELAINE CRISTINA NOGUEIRA LOPES DE LIMA. Quitosana modificada quimicamente através de cloretos orgânicos e o uso como fonte em remoção catiônica. Tese \(Doutorado em Química\) – Faculdade de Química, Universidade de Campinas. Campinas, SP, p. 110. 2010.](https://www.fda.gov/tobacco-products/health-information/chemicals-tobacco-products-and-yourhealth#:~:text=These%20chemicals%20include%20heavy%20metals,(NNN)%2C%20among%20others.> Acesso em 13 de fevereiro de 2021.</p></div><div data-bbox=)

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA 3010A - Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy. n. July, p. 1–5, 1992.

ESCOBAR, V.; MADERUELO-SANZ, R. Acoustical performance of samples prepared with

cigarette butts. **Applied Acoustics**. v. 125, p. 166–172, 2017.

FENZO, A. DE; GIORDANO, M. A Clean Process for Obtaining High-Quality Cellulose Acetate from Cigarette Butts. **Materials**. v. 13, no. 21, 2020.

FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ, C. et al. Tratamientos Avanzados Para Un Uso Potable Indirecto De Aguas Regeneradas. II Workshop “Estudio, aprovechamiento y gestión del agua en terrenos e islas volcánicas” Las Palmas de Gran Canaria, 2015, p. 349–356, 2015.

FERRARI, C. T. D. R. R. Uso de coagulantes naturais no tratamento de efluente da indústria de alimentos. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, p. 121, 2008. 2015.

GILL, H. et al. Cigarette butts may have low toxicity to soil-dwelling invertebrates: Evidence from a land snail. **Science of the Total Environment**, v. 628–629, p. 556–561, 2018.

HILSENDEGER, L. R. Utilização de resíduo líquido de galvanoplastia no tratamento de efluentes através de processo Fenton. Trabalho de Conclusão de Curso - Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2020.

HOFFMANN, D., Hecht, S.S., COOPER, D.S., GROVER, P. Advances in Tobacco Carcinogenesis, in: Chemical Carcinogenesis and Mutagenesis Apud British American Tobacco, Research & Development, Smoke Chemistry Analysis. Springer-Verlag, London, 1990.

JANEGITZ, B. C. et al. Desenvolvimento de um método empregando quitosana de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**. v. 30, n. 4, p. 879–884, 2007.

JÚNIOR, L. Produtos Naturais Utilizados como Coagulantes e Flocculantes para Tratamento de Águas : Uma Revisão sobre Benefícios e Potencialidades. **Revista Virtual da Química** . v. 10, n. 3, 2018.

KAWAMURA, S. Effectiveness of Natural Polyelectrolytes in Water Treatment. American Water Works Association. p. 1–4, 1991.

KIST, B. B. et al. Anuário Brasileiro do Tabaco. Editora Gazeta Santa Cruz. Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul. Santa Cruz. p. 132, 2018.

KURMUS, H.; MOHAJERANI, A. The toxicity and valorization options of cigarette butts. **Waste Management**, v. 104, p. 104–118, 2020.

LI, F. et al. Toxic metals in top selling cigarettes sold in China : Pulmonary bioaccessibility using simulated lung fluids and fuzzy health risk assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 275, p. 124131, 2020.

MARCHI, JANAINA. MACHADO, EMANUELLY. TREVISAN, M. Descarte e destinação adequados aos resíduos pós-consumo de cigarros: Inovação e alternativas possíveis. Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente. 2014.

MARINELLO, S. et al. A second life for cigarette butts? A review of recycling solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, 2019.

MATOS, I. BERNARDO, M. FONSECA, I. Porous carbon : A versatile material for catalysis. **Catalysis Today**, v. 285, p. 194–203, 2017.

MICEVSKA, T. et al. Variation in , and Causes of , Toxicity of Cigarette Butts to a Cladoceran and Microtox. **Environmental Contamination Toxicology**, v. 50, p. 205–212, 2006

MOERMAN, J. W.; POTTS, G. E. Analysis of metals leached from smoked cigarette litter. *Tobacco Control*, v. 20, n. 1 SUPPL, p. 30–35, 2011.

NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites : A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). 1 em cada 5 pessoas no mundo fuma. Disponível em: <http://nacoesunidas.org/oms-1-em-cada-5-pessoas-no-mundo-fuuma>. Acesso em: 9 de fevereiro de 2021.

RIOS, D.; OLIVEIRA, F. Resíduo de cigarro: Uma proposta de Manejo Ambiental. Congresso Sul - Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade. n. 2009, p. 1–5, 2018.

RODER GREEN, A. L.; PUTSCHEW, A.; NEHLS, T. Littered cigarette butts as a source of nicotine in urban waters. **Journal of Hydrology**, v. 519, n. PD, p. 3466–3474, 2014.

SALEM, V. Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias. São Paulo: ed. São Paulo, 2010.

Sasaki, T. Virtual Center for Environmental Technology Exchange. Retrieved from APEC. Disponível em: <<http://www.apec-vc.or.jp>>. Acesso em 04 de abril de 2021.

SCHARF, J. D. S. Avaliação da extração assistida por ultrassom para determinação de metais em borras oleosas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Trabalho de Conclusão de Curso - Faculdade de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2019.

SILVA, C. P. DA et al. Determinação de metais, umidade, cinzas e pH do tabaco de cigarros consumidos no Brasil. Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 37, n. 2, p. 23, 2016.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa*. Instituto Nacional de Ecología Y Cambio Climático, p. 55–67, 2004

TEIXEIRA, M. B. D. Caracterização Do Efluente Da Produção De Polpa Celulósica Por Bitucas De Cigarro E Proposta De Tratamento. Tese (Doutorado em Tecnologias Químicas e Biológica) – Faculdade de Química, Universidade de Campinas. Campinas, SP, p. 110. 2010. p. 120, 2016.

TEIXEIRA, M. B. D. et al. Process development for cigarette butts recycling into cellulose pulp. **Waste Management**, v. 60, p. 140–150, 2017.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V. Bagasse wastewater treatment using biopolymer – A novel approach. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 79, n. 7, p. 897–909, 2014.

TONON, F. A. L. et al. A Utilização de bitucass de cigarro recicladas em projetos de hidrossemeadura. Universidade de Campinas, 2012.

TORKASHVAND, J. et al. Littered cigarette butt as a well-known hazardous waste : A comprehensive systematic review A : B : **Journal of Hazardous Materials**, v. 383, n. September 2019, p. 121242, 2020.

VIEIRA, R. B. et al. Sedimentation of mixed cultures using natural coagulants for the treatment of effluents generated in terrestrial fuel distribution terminals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231–232, p. 98–104, 2012.

WILLITS, C. O. et al. Spectrophotometric determination of nicotine. **Analytical Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 430-433, 1950.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n.76, p.182-186, 2012.

ZITTEL, R. et al. Availability of nutrients, removal of nicotine, heavy metals and pathogens in compounds obtained from smuggled cigarette tobacco compost associated with industrial sewage sludge. **Science of the Total Environment**, v. 699, p. 134377, 2019.