



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LAÍS ALEXANDRE NASCIMENTO

**ESTUDO DO DESEMPENHO DA *Eichhornia crassipes* NA BIOSSORÇÃO DE
ÓLEOS MINERAIS EM WETLANDS CONSTRUÍDOS**

Recife

2021

LAÍS ALEXANDRE NASCIMENTO

**ESTUDO DO DESEMPENHO DA *Eichhornia crassipes* NA BIODISSORÇÃO DE
ÓLEOS MINERAIS EM WETLANDS CONSTRUÍDOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Prof. Dr. Mohand Benachour.

Profa. Dra. Marilda Nascimento de Carvalho.

Coorientadora: Profa. Dra. Leonie Asfora Sarubbo.

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz CRB-4 / 2222

- N244e Nascimento, Laís Alexandre
Estudo do desempenho da *Eichhornia crassipes* na biossorção de óleos minerais em *wetlands* construídos/ Laís Alexandre Nascimento. 2021.
163 f.; fígs., tabs., abrev. e siglas. simbols.
- Orientador: Prof. Dr. Mohand Bonachour.
Orientadora: Profa. Dra. Marilda Nascimento de Carvalho.
Coorientadora: Profa. Dra. Leonie Asfora Sarubbo.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndices.
1. Engenharia Química. 2. Áreas alagadas artificiais. 3. Efontes oleosos. 4. Fitorremediação. 5. Macrófitas aquáticas. 6. Wetlands construídos superficiais. I. Bonachour, Mohand (Orientador). II. Carvalho, Marilda Nascimento de (Orientadora). III. Sarubbo, Leonie Asfora (Coorientador) IV. Título.
- UFPE
- 660.2 CDD (22. ed.)
- BCTG / 2022-68

LAÍS ALEXANDRE NASCIMENTO

**ESTUDO DO DESEMPENHO DA *Eichhornia crassipes* NA BIOSSORÇÃO DE
ÓLEOS MINERAIS EM WETLANDS CONSTRUÍDOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 29/09/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Galba Maria de Campos Takaki (Examinadora Externa)
Universidade Católica de Pernambuco

Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Romildo Morant de Holanda (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Sérgio Peres Ramos da Silva (Examinador Externo)
Universidade de Pernambuco

Dedico este trabalho aos meus adorados pais e à minha querida tia Binha (*in memoriam*), meus eternos amores e orientadores desta vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, Eliane e Luiz Carlos, por serem a base da minha vida e por dedicarem a mim todo o amor do mundo, me apoiando por qualquer caminho que eu escolha.

Ao meu companheiro, Igor Melo, por todos os anos de amor e partilha.

Aos professores Dr. Mohand Benachour e Dra. Marilda Nascimento Carvalho, que além de serem meus orientadores se tornaram grandes amigos meus por todo apoio, cuidado, incentivo e atenção que dedicaram a mim e ao meu Doutorado.

Ao Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos, que sempre me acompanhou e guiou ao longo de minha vida dentro e fora da Academia.

Ao Laboratório de Análises Mineraias, Solos e Água (LAMSA), lugar que se tornou minha segunda casa ao longo do Doutorado, e a todos pesquisadores, professores e técnicos integrantes.

A Elaine Lins e Elton, do LAMSA, pessoas maravilhosas que Deus colocou em minha vida que tanto me ajudaram e me apoiaram nessa difícil jornada. Sem vocês nada disso seria possível.

A Ivan Lins e a ASA Indústria Química, por todo apoio ao longo desses anos, e por viabilizarem a execução desta pesquisa.

Ao Instituto Avançado de Tecnologia e Inovação (IATI), por tornar viável este projeto e, conseqüentemente, meu Doutorado.

À Universidade Federal de Pernambuco, em especial ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo aprendizado e apoio obtidos ao longo deste Doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Constantemente gerados pelas indústrias brasileiras, os efluentes oleosos minerais são extremamente danosos para o meio ambiente e saúde pública, demandando tratamentos que recuperem a qualidade dos efluentes de forma a atender ao limite de 20 mg.L^{-1} exigido pela Resolução CONAMA n° 430 de 2011. *Wetlands* construídos são ótimas alternativas para remoção de óleos e graxas, uma vez que proporcionam um ambiente controlado capaz de otimizar a fitorremediação exercida por plantas aquáticas. Entre as espécies de macrófitas utilizadas em *wetlands*, a *Eichhornia crassipes* (conhecida como baronesa) destaca-se por sua tolerância e capacidade de bioissorção de poluentes tóxicos como metais pesados e derivados de petróleo. Neste trabalho foi avaliada a eficiência do tratamento de efluentes oleosos em *wetlands* construídos povoados por *E. crassipes*. O estudo foi executado em duas etapas, sendo a primeira destinada à avaliação da capacidade de bioissorção do óleo combustível pesado (OCB1), através de baronessas vivas em escala de bancada para investigar a remoção do óleo em função do tempo e da concentração inicial, além de ensaios de caracterização do bioissorvente e sua determinação do poder calorífico inferior (PCI) de pellets confeccionados com macrófitas oleosas como destinação pós-bioissorção. Na segunda etapa, um *wetland* construído de escoamento superficial semi-industrial foi dimensionado e confeccionado para integrar um sistema de tratamento de efluentes oleosos industriais reais. Ensaios obedecendo um delineamento composto central rotacional (DCCR) foram realizados no sistema, investigando a influência da vazão de entrada e concentração inicial do óleo na água sobre a eficiência do tratamento. Os resultados da primeira etapa do estudo evidenciaram a capacidade de remoção de óleos pela *E. crassipes*. Na caracterização, identificou-se pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) estruturas nas baronessas capazes de proporcionar a ascensão capilar e retenção de óleos. Nos estudos de flutuabilidade e molhabilidade, foi verificado o caráter hidrofóbico da *E. crassipes*, indicando sua preferência na retenção de óleos em água. O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) das folhas, pecíolos e raízes foram iguais a 6,8, 7 e 7,4, respectivamente. Nos testes com pellets, foi atingido um poder calorífico de $16.839,21 \text{ kJ.kg}^{-1}$ nos fabricados com baronessas cultivadas em efluente oleoso, indicando que a presença do OCB1 na biomassa da

E. crassipes aumentou seu PCI em cerca de 20%, o que reforçou a viabilidade desta destinação dos resíduos oleosos dos *wetlands* construídos. Nos ensaios cinético e de equilíbrio em bancada, foram atingidas as eficiências de 83,39% e 94,79% e capacidades de remoção 416,95 mg.kg⁻¹ e 946 mg.kg⁻¹, respectivamente, confirmando o potencial da bioissorção de óleos minerais da *E. crassipes*. Em experimentos no *wetland* construído de escala semi-industrial, foi alcançada uma eficiência de tratamento de 97,8%, em condições de vazão volumétrica do efluente e concentração do óleo próximas da região ótima. Os resultados obtidos nas duas etapas deste estudo comprovam que a capacidade de bioissorção da *E. crassipes* aliada aos *wetlands* construídos superficiais pode tornar o processo de tratamento de efluentes oleosos altamente eficiente e sustentável.

Palavras-chave: áreas alagadas artificiais; efluentes oleosos; fitorremediação; macrófitas aquáticas; *wetlands* construídos superficiais.

ABSTRACT

Constantly generated by Brazilian industries, mineral oily effluents are extremely harmful to the environment and public health, requiring treatments that recover wastewater quality in order to meet the $0,02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) concentration required by CONAMA Resolution nº 430/2011. Systems called constructed wetlands are great alternatives for removing oils and greases, as they provide a controlled environment capable of optimizing the phytoremediation exercised by aquatic plants. Among the species of macrophytes used in wetlands, *Eichhornia crassipes* (known as water hyacinth) stands out for its tolerance and biosorption capacity of toxic pollutants such as heavy metals and petroleum derivatives. Therefore, this study evaluated the efficiency of the treatment of oily effluents in constructed wetlands populated by *E. crassipes*, a species of floating aquatic macrophyte. The study was conducted in two stages. In the first phase, the water hyacinth's biosorption capacity was evaluated through its characterization and with laboratory scale experiments that investigated the removal efficiency of heavy fuel oil, OCB1 type, as a function of time and initial concentration of oily water. The destination of post-sorption *E. crassipes* residues was also studied through the determination of the lower calorific value (LCV) of pellets made with oily macrophytes. In the second phase, a free water surface constructed wetland was dimensioned and made on a semi-industrial scale to act on the polishing phase of oily effluents. Tests following a central rotational composite design (CCRD) were performed to investigate the influence of the inlet flow and initial concentration on the treatment efficiency. The results of the first stage of the study showed the ability of *E. crassipes* to remove oils. In characterization, structures capable of providing capillary rise and oil retention were identified by scanning electron microscopy (SEM). In the study of wettability, the hydrophobic character of *E. crassipes* was verified, indicating its preference for oil retention in water. The point of zero charge (pH_{PZC}) of the leaves, petioles and roots were equal to 6.8, 7 and 7.4, respectively. In the buoyancy tests, it was found that the petioles showed the best performance among the three parts of the macrophyte, indicating the existence of intercellular empty spaces available for oil retention. In the burning tests, a calorific value of $16,839.21 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ was reached in pellets manufactured with water hyacinth after oil biosorption, indicating that the presence of OCB1 in *E. crassipes* biomass

increased its LCV by about 20%, reinforcing the viability of this destination of oily waste from constructed wetlands. In the kinetic and equilibrium laboratory tests, efficiencies of 83.39% (416.95 mg.kg⁻¹) and 94.79% (946 mg.kg⁻¹) respectively were reached, confirming the potential of the biosorption capacity of mineral oils from *E. crassipes*. In experiments in the semi-industrial built wetland, a treatment efficiency of 97.8% was achieved, under flow and concentration conditions close to the optimum region. The results obtained in the two stages of this study prove that the *E. crassipes*' biosorption capacity combined with the superficial constructed wetlands produces a highly efficient and sustainable treatment of oily effluents.

Keywords: aquatic macrophytes; artificial wetlands; oily effluents; phytoremediation; surface flow constructed wetlands.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema das espécies <i>Scirpus lacustres</i> (esquerda) e <i>Phragmites australis</i> (direita).....	29
Figura 2 -	Esquema das espécies <i>Potamogeton crispus</i> (esquerda) e <i>Littorella uniflora</i> (direita).....	30
Figura 3 -	Esquema das espécies <i>Nymphaea alba</i> (esquerda) e <i>Potamogeton gramineus</i> (direita).....	30
Figura 4 -	Esquema das espécies <i>Eichhornia crassipes</i> (esquerda) e <i>Lemna minor</i> (direita).....	31
Figura 5 -	<i>Eichhornia crassipes</i>	32
Figura 6 -	Esquema demonstrativo de um <i>wetland</i> construído superficial.....	39
Figura 7 -	Esquema demonstrativo de um <i>wetland</i> construído subsuperficial.....	39
Figura 8 -	Etapas do estudo sobre a bioissorção de óleo pela <i>Eichhornia crassipes</i> em <i>wetlands</i> construídos.....	62
Figura 9 -	Macrófitas aquáticas no açude de Apipucos (Recife-PE).....	63
Figura 10 -	Raízes (a), folhas (b) e caules (c) com granulometria de 50 mesh.....	64
Figura 11 -	Efluente oleoso sintético.....	67
Figura 12 -	Ensaio de bioissorção com macrófitas <i>in natura</i> em funil adaptado.....	69
Figura 13 -	Secagem na estufa de macrófitas para confecção dos pellets.....	72
Figura 14 -	Verificação da umidade de pellets de macrófitas.....	72
Figura 15 -	Simulação do sistema híbrido semi-industrial de tratamento de efluentes.....	73
Figura 16 -	<i>Wetland</i> construído superficial semi-industrial.....	75
Figura 17 -	Adaptações no <i>wetland</i> construído semi-industrial.....	77
Figura 18 -	Detalhes da entrada (esquerda) e saída (direita) do <i>wetland</i> construído.....	78

Figura 19 -	Análise MEV de amostra das folhas secas da <i>Eichhornia crassipes</i> nas magnificações de 1000x (a) e 2000x (b).....	79
Figura 20 -	Análise MEV de amostra dos pecíolos secos da <i>Eichhornia crassipes</i> nas magnificações de 1000x (a) e 2000x (b).....	80
Figura 21 -	Análise MEV de amostra das raízes secas da <i>Eichhornia crassipes</i> nas magnificações de 1000x (a) e 2000x (b).....	80
Figura 22 -	Ponto de carga zero das folhas secas das baronesas.....	82
Figura 23 -	Ponto de carga zero dos pecíolos secos das baronesas.....	82
Figura 24 -	Ponto de carga zero das raízes secas das baronesas.....	83
Figura 25 -	Flutuabilidade das folhas, caules (pecíolos) e raízes (esquerda para direita) secos.....	84
Figura 26 -	Molhabilidade por ascensão capilar de hexano sobre a <i>Eichhornia crassipes</i> (biomassa seca).....	85
Figura 27 -	Molhabilidade por ascensão capilar de água sobre a <i>Eichhornia crassipes</i> (biomassa seca).....	86
Figura 28 -	Espectro FTIR do óleo combustível pesado.....	88
Figura 29 -	Efeito do tempo de contato na remoção de OCB1 pela <i>Eichhornia crassipes in natura</i>	89
Figura 30 -	Efeito da concentração inicial sobre a biossorção de OCB1 pela <i>Eichhornia crassipes in natura</i>	91
Figura 31 -	Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados de eficiência de remoção.....	96
Figura 32 -	Superfície de resposta da eficiência de remoção de óleo em função da Q_E e C_i	98
Figura 33 -	Curvas de nível da eficiência de remoção de óleo em função da Q_E e C_i	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Previsões para as separações físicas segundo o Número de Reynolds.....	44
Tabela 2 - Exemplo de matriz de planejamento fatorial 2^2	48
Tabela 3 - Fatores e níveis do delineamento composto central rotacional 2^2	77
Tabela 4 - Eficiência e capacidade de remoção da <i>E. crassipes</i> na bioissorção de OCB1 em função do tempo de contato.....	89
Tabela 5 - Eficiência e capacidade de remoção da <i>E. crassipes</i> na bioissorção de OCB1 em função da concentração inicial do efluente sintético....	91
Tabela 6 - Comparação do poder calorífico de biocombustíveis feitos com <i>Eichhornia crassipes</i> e outras biomassas.....	93
Tabela 7 - Matriz de DCCR com os resultados obtidos na determinação da eficiência de tratamento do <i>wetland</i> construído semi-industrial.....	94
Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA).....	96
Tabela 9 - Coeficientes de regressão do modelo matemático.....	97
Tabela 10 - Valores críticos de Q_E e C_i na região ótima para eficiência de remoção de OCB1.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C/N	Relação carbono nitrogênio
Cd	Cádmio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	Cromo
CSTR	<i>Continuous stirred tank reactor</i>
Cu	Cobre
DCCR	Delineamento composto central rotacional
DNA	Ácido desoxirribonucleico
FAD	Flotador por ar dissolvido
FT-IR	Infravermelho por transformada de Fourier
HAPs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
HCl	Ácido clorídrico
HFO	<i>Heavy fuel oil</i>
HNO ₃	Ácido nítrico
K	Potássio
LAMSA	Laboratório de Análises Mineraiis, Solos e Água
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTBE	<i>Methyl tert-butyl ether</i>
NO _x	Óxidos de nitrogênio
OCB1	Óleo combustível tipo B1
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PCI	Poder calorífico inferior
PFR	<i>Plug flow reactor</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
pH _{PCZ}	Potencial hidrogeniônico do ponto de carga zero
RSM	<i>Response surface methodology</i>
SO _x	Óxidos de enxofre

TIS	<i>Tanks-in-serie</i>
TPH	<i>Total petroleum hydrocarbons</i>
U.S. EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV-vis	Ultravioleta-visível
Zn	Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

a	Altura da lâmina d'água no <i>wetland</i> construído superficial (m)
A_m	Área molhada do <i>wetland</i> construído (m ²)
A_w	Área do <i>wetland</i> construído (m ²)
b	Largura do <i>wetland</i> construído (m)
C^*	Concentração residual aparente (kg.m ⁻³)
C_0	Concentração inicial do poluente (kg.m ⁻³)
C_E	Concentração de entrada no <i>wetland</i> construído (kg.m ⁻³)
C_f	Concentração final do poluente (kg.m ⁻³)
c_H	Taxa de carregamento hidráulico (m.s ⁻¹)
C_i	Concentração inicial (kg.m ⁻³)
C_v	Coefficiente de descarga no vertedouro ((m ³ .d ⁻¹).m ^{-2,5})
D_H	Diâmetro hidráulico (m)
E	Efeito principal de cada fator
f(x)	Densidade de probabilidade de uma variável aleatória x
H	Profundidade da água no <i>wetland</i> construído (m)
H_c	Profundidade do canal (m)
H_o	Profundidade da água na saída do <i>wetland</i> (m)
H_v	Elevação no vertedouro (m)
k_1	Constante de velocidade (m.d ⁻¹)
k_{vol}	Constante de remoção volumétrica (m ³ .d ⁻¹)
L	Comprimento do <i>wetland</i> construído (m)
m	Massa do biossorvente (kg)
N	Número de tanques
n	Número de dados coletados em cada nível
n_M	Coefficiente de Manning (s.m ^{-1/3})
n_{PCC}	Número de experimentos do planejamento composto central
P_c	Número de réplicas no ponto central
P_m	Perímetro molhado do <i>wetland</i> construído (m)
q	Capacidade de sorção (mg.kg ⁻¹)
Q	Vazão volumétrica (m ³ .s ⁻¹)

Q_E	Vazão volumétrica de entrada ($m^3.s^{-1}$)
Q_F	Vazão volumétrica de saída do FAD ($m^3.s^{-1}$)
Q_I	Vazão volumétrica de entrada do <i>wetland</i> construído ($m^3.s^{-1}$)
Q_m	Vazão volumétrica média do efluente ($m^3.s^{-1}$)
Q_o	Vazão volumétrica de saída do <i>wetland</i> construído ($m^3.s^{-1}$)
Q_R	Vazão volumétrica de reciclo de água do fim para o início do <i>wetland</i> construído ($m^3.s^{-1}$)
R	Porcentagem de remoção do poluente
Re	Número de Reynolds
R_H	Raio hidráulico (m)
S	Declividade ($m.m^{-1}$)
t	Tempo de detenção (s)
V	Volume da solução (m^3)
v_c	Velocidade média da fase contínua ($m.s^{-1}$)
V_w	Volume do <i>wetland</i> construído (m^3)
W_v	Largura do vertedouro (m)
x	Distância da entrada do efluente no <i>wetland</i> construído (m)
x_1, x_2	Variáveis do planejamento
y	Distância fracionária
y_+, y_-	Respostas associadas aos ensaios
z	Ponto da distribuição N (0,1)

Letras Gregas

α	Ponto axial
ε	Porosidade
$\varepsilon(x_1, x_2)$	Erro aleatório associado a resposta prevista
β	Valor populacional
ρ_c	Densidade da fase contínua ($kg.m^{-3}$)
μ_c	Viscosidade dinâmica da fase contínua ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)
τ	Tempo médio de detenção (d)
$\Gamma(N)$	Função gama de N (d^{-1})
μ	Média populacional
σ^2	Variância populacional
σ	Desvio padrão populacional

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	OBJETIVOS.....	21
1.1.1	Objetivo geral.....	21
1.1.2	Objetivos específicos.....	21
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	23
2.1	REFERENCIAL TEÓRICO.....	23
2.1.1	Efluentes oleosos.....	23
2.1.1.1	Contaminação da água por resíduos oleosos.....	23
2.1.1.2	Tratamento de efluentes oleosos.....	25
2.1.2	Macrófitas na fitorremediação de efluentes oleosos.....	28
2.1.2.1	Classificação das macrófitas aquáticas.....	28
2.1.2.1.1	<i>Eichhornia crassipes</i>	31
2.1.2.2	Processos de fitorremediação.....	33
2.1.2.2.1	<i>Biossorção de óleos: fatores importantes e eficiência</i>	34
2.1.3	Wetlands construídos.....	38
2.1.3.1	Características gerais.....	38
2.1.3.2	Dimensionamento de <i>wetlands</i> construídos superficiais.....	40
2.1.3.2.1	Hidrologia e analogias.....	40
2.1.3.3	Cinética de <i>wetlands</i> construídos superficiais.....	44
2.1.4	Modelos estatísticos.....	46
2.1.4.1	Planejamento experimental.....	48
2.2	ESTADO DA ARTE.....	52
2.2.1	<i>Eichhornia crassipes</i> no tratamento de efluentes.....	52
2.2.1.1	Propriedades relevantes para biossorção de óleos.....	53
2.2.1.2	Possibilidades de destinação pós-biossorção.....	55
2.2.1.2.1	<i>Biocombustível sólido</i>	57
2.2.2	Aplicação de <i>wetlands</i> construídos no tratamento de efluentes oleosos.....	58
2.3	INEDITISMO E ORIGINALIDADE.....	60
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	62

3.1	ETAPA 1: ESTUDOS EM BANCADA DA BIODSORÇÃO DA <i>EICHHORNIA CRASSIPES</i>	63
3.1.1	Coleta das baronessas e preparação da biomassa seca....	63
3.1.2	Caracterização da <i>Eichhornia crassipes</i> como biossorvente.....	64
3.1.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
3.1.2.2	pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	65
3.1.2.3	Flutuabilidade.....	65
3.1.2.4	Molhabilidade.....	66
3.1.3	Ensaio de biossorção.....	66
3.1.3.1	Efluente oleoso sintético.....	67
3.1.3.2	Evolução da biossorção com o tempo.....	69
3.1.3.3	Efeito da concentração inicial do óleo sobre a biossorção.....	70
3.1.4	Destinação sustentável das baronessas pós-sorção: pellets.....	70
3.2	ETAPA 2: TRATAMENTO DE EFLUENTE OLEOSO EM WETLAND CONSTRUÍDO SUPERFICIAL SEMI-INDUSTRIAL.....	73
3.2.1	Dimensionamento.....	73
3.2.2	Testes experimentais no wetland construído semi-industrial.....	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1	ETAPA 1: <i>EICHHORNIA CRASSIPES</i>	79
4.1.1	Caracterização da <i>Eichhornia crassipes</i> como biossorvente.....	79
4.1.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	79
4.1.1.2	pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	81
4.1.1.3	Flutuabilidade.....	84
4.1.1.4	Molhabilidade.....	85
4.1.2	Ensaio de biossorção.....	86
4.1.2.1	Óleo mineral.....	86
4.1.2.2	Evolução da biossorção com o tempo.....	88
4.1.2.3	Efeito da concentração inicial do óleo sobre a biossorção.....	90

4.1.3	Destinação sustentável das baronesas pós-sorção: pellets.....	93
4.2	ETAPA 2: <i>WETLAND</i> CONSTRUÍDO SUPERFICIAL.....	94
4.2.1	Eficiência de tratamento do <i>wetland</i> construído em escala semi-industrial.....	94
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	100
5.1	CONCLUSÕES.....	100
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	102
	REFERÊNCIAS.....	103
	APÊNDICE A - ANÁLISE DE CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO VIA ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.....	119
	APÊNDICE B – CÁLCULO DAS VAZÕES DE RECIRCULAÇÃO E DE ENTRADA DE EFLUENTE NO <i>WETLAND</i> CONSTRUÍDO SUPERFICIAL SEMI- INDUSTRIAL.....	120
	APÊNDICE C – CAPÍTULO “FREE WATER SURFACE CONSTRUCTED WETLANDS: CONCEPTION AND PERFORMANCE IN OIL-WATER SEPARATION IN INDUSTRIAL EFFLUENTS” PUBLICADO NO LIVRO “AN INTRODUCTION TO CONSTRUCTED WETLANDS” (ISBN: 978-1-53618-010-7).....	121
	APÊNDICE D - ARTIGO: BIOSORPTION OF HEAVY FUEL OIL FROM AQUEOUS SOLUTION BY <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) SOLMS IN NATURA.....	153

1 INTRODUÇÃO

As atividades industriais estão entre as ações antrópicas que mais podem afetar o meio ambiente. Em se tratando dos recursos hídricos, os impactos mais significativos ocorrem na intensa captação da água e na geração de efluentes, cujo descarte inadequado ocorre principalmente em indústrias informais (SALLES *et al.* 2018; UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURA ORGANIZATION, 2020). Por apresentarem composições potencialmente nocivas, as águas residuárias industriais demandam tratamentos capazes de recuperar sua qualidade, atendendo os padrões exigidos para sua destinação final, incluindo reuso (AQUIM; HANSEN; GUTTERRES, 2019).

Entre os efluentes industriais, os oleosos são um dos que mais exigem atenção e tratamento eficaz, devido à sua constante geração no setor e aos danos que podem provocar ao meio ambiente e à saúde pública (FARIAS *et al.* 2021; JAMALY; GIWA; HASAN, 2015). Ao serem descartados incorretamente, os efluentes oleosos minerais podem causar grandes impactos nos corpos hídricos, em decorrência dos seus poluentes nocivos, além de formar manchas oleosas na superfície da água que danificam processos de troca de calor e de oxigênio, essencial para a manutenção da vida dos seres aquáticos (MIRSHAFIEE; REZAAEE; MAMOORI, 2018).

Buscando apresentar uma gestão cada vez mais sustentável, as indústrias brasileiras vêm se empenhando em garantir que as concentrações de resíduos oleosos nos efluentes não ultrapassem a concentração de 20 mg.L⁻¹ definida pela legislação ambiental vigente, Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011). A fitorremediação com macrófitas aquáticas tem se tornado uma escolha frequente entre empresas que buscam opção viável e que apresente uma boa eficiência (NASH *et al.* 2020). Neste tipo de tratamento, os custos tendem a ser mais reduzidos do que os apresentados por métodos mais convencionais, pois, ao se utilizarem plantas vivas, são dispensados os gastos com preparo de material adsorvente e produtos químicos, uma vez que algumas espécies de macrófitas apresentam naturalmente mecanismos de remoção de poluentes, sendo os de sorção os mais importantes (CHENG *et al.* 2016; DAVAMANI *et al.* 2021; ROY; MONDAL, 2017). Entre essas plantas aquáticas, destaca-se a espécie *Eichhornia crassipes* devido à

sua resistência à toxicidade de poluentes como corantes, metais pesados e óleos minerais e capacidade de remoção destes poluentes (ALI *et al.* 2020).

A utilização de macrófitas aquáticas no tratamento de efluentes é comumente realizada através do uso de *wetlands* construídos, sistemas capazes de reproduzir áreas alagadas naturais, tais como lagos, lagoas, açudes e pântanos (KOCHI *et al.* 2020). Através do dimensionamento e da seleção de critérios de operação adequados dos *wetlands* construídos, é possível otimizar a remediação exercida pelas plantas aquáticas, além de favorecer a ocorrência de mecanismos físicos de separação (DAVAMANI *et al.* 2021). Seguindo a tendência das técnicas de fitorremediação, os *wetlands* construídos apresentam baixo custo de operação e manutenção, chegando a ser até cinco vezes mais barato que outros equipamentos, devido principalmente à simplicidade mecânica e baixo requerimento elétrico do sistema (KADLEC; WALLACE, 2009; DOTRO *et al.* 2017).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a eficiência de remoção de óleos minerais por *wetlands* construídos de escoamento superficial, etapa de polimento integrante de um sistema híbrido de tratamento de efluentes industriais oleosos, povoados por macrófitas aquáticas flutuantes da espécie *Eichhornia crassipes*.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a macrófita aquática *Eichhornia crassipes* a partir de suas propriedades como bioissorvente usando as técnicas seguintes: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), flutuabilidade e molhabilidade;
- Caracterizar o óleo mineral combustível OCB1 através da determinação da viscosidade, densidade e grupos funcionais por meio de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR);

- Determinar a eficiência da remoção de óleo mineral pela *Eichhornia crassipes*, investigando os efeitos da concentração inicial do efluente oleoso sintético e do tempo de contato na evolução da bioadsorção;
- Confeccionar o *wetland* construído de escoamento superficial em escala semi-industrial;
- Quantificar o efeito da concentração inicial de óleo e vazão de entrada na eficiência de tratamento de um efluente oleoso no *wetland* construído de escoamento superficial em escala semi-industrial;
- Desenvolver um modelo estatístico, através de delineamento composto central rotacional (DCCR), capaz de otimizar os experimentos de bioadsorção em escala semi-industrial de um *wetland* construído superficial povoado por *Eichhornia crassipes* no processo de tratamento de efluente oleoso; e
- Caracterizar pellets confeccionados com *Eichhornia crassipes* impregnadas ou não com óleo combustível a fim de investigar a viabilidade desta opção de destinação de macrófitas aquáticas após serem utilizadas no sistema de tratamento de efluentes oleosos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1.1 Efluentes oleosos

2.1.1.1 Contaminação da água por resíduos oleosos

A água captada de corpos hídricos é destinada a abastecer os setores agrícola, industrial e doméstico. Em escala mundial, as atividades agrícolas são responsáveis por cerca de 70% do consumo de água, enquanto a indústria por 22% e o setor doméstico por 8% (PRATA; SIMÕES-MOREIRA, 2019). Com o aumento populacional e descobertas de novas atividades, ao longo dos anos há a necessidade de suprir as demandas crescentes, intensificando conseqüentemente o consumo e a captação da água. De acordo com Flörke *et al.* (2013), estima-se que em 1960 o volume captado em todo o planeta apenas para a indústria foi de 400 km³, saltando para 955 km³ em 2010.

O setor industrial, além de captar expressivos volumes de água, também provoca graves impactos devido à geração de efluentes contendo poluentes perigosos para o meio ambiente e saúde pública. Além do esgoto sanitário, comum a todas as indústrias, o setor também gera outros diversos tipos de efluentes cujas composições variam de acordo com os procedimentos que os originam (WU *et al.* 2015).

Com o desenvolvimento industrial, houve um crescimento na utilização de derivados de petróleo, como por exemplo, óleos lubrificantes e combustíveis para abastecimento de maquinários e veículos (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Desta forma, a geração de efluentes oleosos tornou-se constante nas indústrias em várias proporções que contemplam desde escapes de óleos de equipamentos e veículos, formando manchas nos pisos das fábricas, até derramamentos de grandes volumes no ambiente, como nos famosos casos de Exxon Valdez em 1987, onde aproximadamente 42 milhões de litros de petróleo bruto vazaram na costa do Alasca e da explosão na Deepwater Horizon em 2010, no Golfo do México, que acarretou

no derrame de mais de 770 milhões de litros de petróleo (ESLER *et al.* 2018; WISE JR. *et al.* 2018).

A presença de óleos e graxas nos efluentes é motivo de grande preocupação, devido a sua alta toxicidade e aos danos que pode provocar no meio ambiente (WU *et al.*, 2015). A extensão do derramamento de óleos na água depende diretamente da ação de ventos e, no caso de acidentes em mares e oceanos, correntes marinhas. Influenciada também pela temperatura e salinidade, essa distribuição favorece a evaporação, a formação de manchas na superfície, a dispersão e a submersão do óleo, que podem dificultar o controle e a remoção deste (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018). De acordo com Chang *et al.* (2014), o impacto causado no ecossistema marinho por derramamentos varia não só com o volume e condições hidrodinâmicas, mas também de acordo com a fauna e flora expostas. No caso de manchas de óleo, habitantes de regiões mais profundas serão menos impactados que as localizadas na superfície. Ainda segundo Chang *et al.* (2014), aves, mamíferos marinhos e algumas espécies de algas são naturalmente mais suscetíveis ao contato direto com o óleo do que habitantes da zona pelágicas, ou seja, os que conseguem percorrer livremente grandes extensões da coluna d'água.

A toxicidade de derivados de petróleo afeta o meio ambiente e a saúde da população exposta. Quando ocorre ingestão de água poluída, há a tendência de o indivíduo desenvolver o acúmulo de óleo nos tecidos, danos no DNA e nos sistemas imunológico, respiratório e cardíaco. Na fauna, o contato também provoca morte de ovos e larvas e a impregnação de óleo em penas, pelos, peles e escamas (CHANG *et al.* 2014). A película formada pelas manchas de óleo na superfície limitando a flutuação dos animais, além de prejudicar trocas de calor e gases com a atmosfera, alterando a renovação do oxigênio do ecossistema, afetando também a fotossíntese devido à redução da passagem de luz (PIRES; DAMIANOVIC; DEL NERY, 2013). Além dos efeitos supracitados causados pelo consumo de água poluída, a ingestão de alimentos contendo petróleo também representa um grande risco para a saúde das populações, provocando náuseas, incidência de câncer e problemas no sistema nervoso central, endócrino e reprodutivo (IDRIS; EYU, 2013).

Os contaminantes oleosos presentes em efluentes industriais são, comumente, gorduras, lubrificantes, óleos de motor, fluidos de corte, graxas, petróleo bruto, diesel, querosene, gasolina e óleos pesados (NIKKHAH *et al.* 2015).

Apesar das indústrias de petróleo gerarem volumes mais expressivos, os efluentes oleosos podem ser encontrados em todo o setor industrial (YU; HAN; HE, 2017). A geração destes efluentes pode ocorrer tanto devido a processos específicos, como craqueamento e produção de derivados de petróleo em refinarias, quanto pela contaminação de águas de resfriamento, chuva e de limpeza com manchas de óleos oriundas de vazamentos de equipamentos e veículos (PINTOR *et al.* 2016; VYMAZAL, 2014).

Efluentes oleosos também são comumente gerados em usinas termoelétricas. Parte dos grandes volumes de água utilizados nas operações deste tipo de planta industrial, principalmente para processos de resfriamento, tende a entrar em contato com óleos combustíveis e lubrificantes (PRATA; SIMÕES-MOREIRA, 2019). Entre os óleos combustíveis, destacam-se os pesados, em inglês *heavy fuel oil* (HFO), por serem largamente utilizados como principal fonte de combustível para máquinas na indústria devido ao seu baixo custo em comparação com outros combustíveis destilados, apresentando uma composição complexa e de alta massa molar, contendo compostos saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos, nitrogênio, enxofre, vanádio, níquel, ferro, potássio, sódio, silicone, entre outros (GARANIYA *et al.*, 2018). De acordo com Cheng *et al.* (2019), os óleos combustíveis pesados são altamente poluentes e danosos para o meio ambiente, emitindo em sua queima compostos orgânicos voláteis, poluentes orgânicos persistentes, HAPs, SO_x, NO_x e metais traços, além de serem considerados carcinogênicos, altamente prejudiciais para a saúde humana. Nas indústrias brasileiras, especialmente nas usinas termoelétricas, o óleo combustível pesado mais aplicado é o “tipo B1” (OCB1) que, de acordo com a Resolução nº 3 de 27 de janeiro de 2016 da Agência Nacional de Petróleo (ANP), apresenta viscosidade cinemática de 620 mm².s⁻¹ a 60°C e teor máximo de 1% de enxofre e poder calorífico inferior de 42.221 kJ.kg⁻¹ (ANP, 2016; FARIAS *et al.* 2021).

2.1.1.2 Tratamento de efluentes oleosos

Devido à sua expressiva toxicidade e aos consequentes impactos ambientais, os efluentes oleosos demandam tratamentos que sejam capazes de recuperar sua qualidade independente da destinação (YU; HAN; HE, 2017). Caso seja escolhido o

descarte, os parâmetros deverão apresentar níveis que não sejam nocivos ao meio ambiente, através do cumprimento das legislações vigentes. Por sua vez, se a destinação for o reuso, é necessário garantir que a sua qualidade seja adequada tanto para as atividades em que será aplicado como também para o contato humano (OLUKANNI; DUCOSTE, 2011).

Os tratamentos disponíveis para os efluentes oleosos podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos, e sua seleção deve satisfazer fatores como custo, eficiência e impacto ambiental (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018). Técnicas como decantação, separação por membranas, flotação, tratamento biológico, coagulação/floculação, absorção, adsorção e fitorremediação são uma das mais citadas na literatura (NIKKAH *et al.* 2015; SOUZA *et al.* 2016).

Decantadores são unidades de separação onde líquidos imiscíveis são submetidos à ação da gravidade, favorecendo o deslocamento do fluido mais denso para o fundo enquanto as partículas menos densas se deslocam e permanecem na superfície. A alimentação do decantador deve ser realizada de forma constante e em baixa velocidade, garantindo uma redução no grau de turbulência e consequente melhor separação. Alturas ou diâmetros adequados ao volume de efluente a ser tratado também irão garantir a eficiência do decantador, uma vez que evitam arrastes de óleos para a fase aquosa (CHONWATTANA *et al.* 2018). Apesar de ser uma operação simples, de baixo custo e com bons resultados como etapa primária no tratamento, a decantação tem como desvantagem a utilização de grandes espaços, dependendo do volume da unidade, e a necessidade de grandes tempos de residência para atingir melhores eficiências (SATHTHASIVAM; LOGANATHAN; SARP, 2016).

Na separação por membranas, a água oleosa flui através de um material cuja porosidade é apropriada para retenção de partículas de determinados tamanhos. A filtração é classificada de acordo com a pressão aplicada para que o efluente escoe pela membrana, podendo ser micro, ultra, nano ou osmose reversa, em ordem crescente (WAHI *et al.* 2013). Na microfiltração, uma pressão relativamente baixa é aplicada para retenção de compostos suspensos e coloidais. Na ultrafiltração além das partículas de grande massa molar, há também a retenção das de massa média, como exemplo proteínas, enzimas e carboidratos. Na nanofiltração, apenas materiais com baixa massa molar são retidos, tais como minerais e sal (HUANG *et al.* 2018).

Por último, na osmose reversa há a aplicação de uma pressão alta, com o objetivo de permitir a passagem apenas da água. Além da ótima eficiência, a qual varia de acordo com o tipo de material e pressão aplicados, a separação por membrana é um processo que apresenta vantagens como baixo consumo de energia, pouca ocupação de espaço e fácil operação. Porém, ao serem utilizadas no tratamento de efluentes oleosos, as membranas tendem a apresentar um aumento em sua degradação, devido ao acúmulo de óleo (SATHTHASIVAM; LOGANATHAN; SARP, 2016; YU; HAN; HE, 2017).

A flotação consiste no arraste dos resíduos oleosos aderidos em bolhas injetadas na água, formando uma espuma oleosa na superfície que é facilmente removida utilizando raspadores, de forma que quanto menor o tamanho das bolhas, maior sua área superficial e melhor será o resultado da separação (WAHI *et al.* 2013). De acordo com Yu, Han e He (2017), a flotação por ar dissolvido é uma das técnicas mais aplicadas, atingindo índices de remoção de óleo acima de 90%. Porém, ainda segundo os autores, apesar da alta eficiência, a flotação pode apresentar um custo considerável devido ao alto consumo de energia, além da eventual necessidade de uso de substâncias flocculantes e coagulantes.

O tratamento biológico é executado com a aplicação de micro-organismos para a degradação de contaminantes, ao longo de seus processos metabólicos. Carbono inorgânico, por exemplo, é utilizado juntamente com a energia de reações de oxidação-redução para síntese celular de micro-organismos autótrofos, já os hidrocarbonetos são as fontes de carbono e energia para os micro-organismos heterótrofos. Esta biodegradação é realizada em reatores biológicos, como lodos ativados, onde é possível controlar o processo e fornecer as condições ambientais e nutricionais necessárias para o crescimento celular (YU; HAN; HE, 2017). Mesmo sendo um método de baixo custo, a viabilidade de sua aplicação no tratamento de efluentes oleosos é comprometida por conta da presença de compostos não-biodegradáveis e da toxicidade dos contaminantes oleosos e dos próprios produtos gerados ao longo da degradação, sendo necessária a utilização de técnicas complementares, como separação por membranas e adsorção, além de longos períodos de operação (CHEN; LIN; CHEN, 2017).

Coagulação e floculação são processos que atuam em conjunto no tratamento de águas e efluentes. A coagulação consiste na adição de compostos coagulantes

na água, ou no efluente, com o intuito de desestabilizar partículas coloidais. Na floculação, estas partículas desestabilizadas se aglomeram, formando flocos grandes o suficiente para sedimentarem (YU; HAN; HE, 2017). Apesar dos ótimos resultados obtidos com uma operação simplificada, a constante geração de resíduos devido a adição de coagulantes e floculantes reduz a sustentabilidade deste método (MOUSSA *et al.* 2017).

A escolha frequente da absorção e da adsorção entre os métodos físicos disponíveis para o tratamento de efluentes oleosos se deve principalmente à grande disponibilidade de materiais, que variam desde os sintéticos como poliuretano e polipropileno, até os naturais como fibras vegetais e subprodutos agrícolas (PINTOR *et al.* 2016). Portanto, além de ser um tratamento eficiente com ótimas taxas de remoção, facilidade e baixo custo de operação, os processos de absorção e adsorção também são uma alternativa sustentável, uma vez que reutiliza resíduos que seriam descartados como cascas de amendoim, arroz, coco e bagaços de frutas (RANI *et al.*, 2014). Porém, a baixa hidrofobicidade de materiais orgânicos pode apresentar um empecilho na sorção de óleos, devido a ocupação dos poros pela alta absorção de água, sendo necessário muitas vezes a realização de tratamentos para a modificação de suas propriedades (BAYIK; ALTIN, 2018).

A fitorremediação é uma técnica na qual plantas executam o tratamento de ambientes contaminados (RAHMAN; HASEGAWA, 2011). A atuação no contaminante varia de acordo com as características deste e das plantas, que podem ser terrestres ou aquáticas. Ao longo da fitorremediação, as plantas atuam de múltiplas formas para remoção de óleos nos efluentes, seja no favorecimento do desenvolvimento de comunidades microbiológicas degradadoras ou na captação dos poluentes (AL-BALDAWI *et al.* 2015).

2.1.2 Macrófitas na fitorremediação de efluentes oleosos

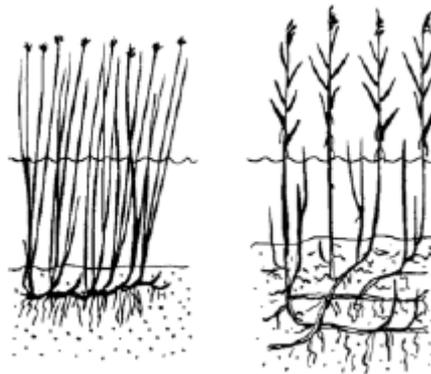
2.1.2.1 Classificação das macrófitas aquáticas

Macrófitas aquáticas são plantas que ao longo do processo evolutivo migraram do meio terrestre para o aquático, desenvolvendo adaptações para suportar as mudanças ambientais (CALIJURI; CUNHA, 2013). São espécies que se

diferenciam das demais plantas aquáticas devido às suas estruturas vasculares mais complexas, além de apresentarem componentes semelhantes das terrestres, como raízes e inflorescências (AKHTAR *et al.* 2017). As macrófitas aquáticas podem ser classificadas de acordo com a sua posição no corpo hídrico e com a fixação de suas raízes, sendo divididas em emergentes, submersas, flutuantes enraizadas e as flutuantes livres (KADLEC; WALLACE, 2009; VYMAZAL, 2014).

Denominam-se de emergentes, as macrófitas cujas raízes são fixas em solos submersos ou encharcados, e folhas e pecíolos acima da lâmina d'água (AKHTAR *et al.* 2017). Por estarem enraizadas em solos saturados de água, as plantas emergentes apresentam grandes espaços internos que facilitam o transporte de oxigênio de suas folhas para os pecíolos até seu sistema radicular (VYMAZAL, 2014). As macrófitas emergentes apresentam uma forte semelhança com plantas terrestres devido às suas características morfológicas e fisiológicas pois, além da fixação e extensão do sistema radicular no solo, as células dessas macrófitas apresentam uma parede celulósica espessa, conferindo rigidez principalmente aos pecíolos. *Scirpus lacustris* (bunho) e *Phragmites australis* (junco) são exemplos de espécies de macrófitas emergentes (Figura 1) (KADLEC; WALLACE, 2009).

Figura 1 – Esquema das espécies *Scirpus lacustris* (esquerda) e *Phragmites australis* (direita)

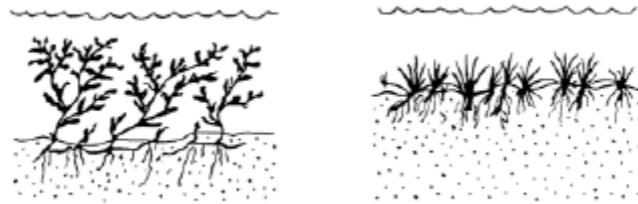


Fonte: Kadlec e Wallace (2009)

São classificadas como submersas as macrófitas que permanecem em sua totalidade abaixo da lâmina d'água, com suas raízes fixadas no solo, assim como as emergentes (AKHTAR *et al.* 2017). As macrófitas submersas são encontradas apenas na zona fótica dos ecossistemas aquáticos, ou seja, em profundidades onde há a penetração da luz solar suficiente para fotossíntese, e em águas com boa disponibilidade de oxigênio (VYMAZAL, 2014). Para garantir a sobrevivência dessas

macrófitas em ambientes totalmente submersos, o processo de transição do meio terrestre para o aquático incluiu adaptações como paredes celulares finas e baixo teor de lignina nos talos, pecíolos e folhas. Na Figura 2, encontram-se esquemas de duas espécies de macrófitas submersas, *Potamogeton crispus* (pimenta-de-água) e *Littorella uniflora* (erva daninha costeira) (KADLEC; WALLACE, 2009).

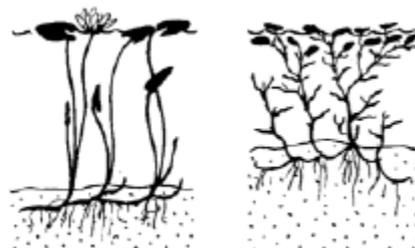
Figura 2 – Esquema das espécies *Potamogeton crispus* (esquerda) e *Littorella uniflora* (direita)



Fonte: Kadlec e Wallace (2009)

As macrófitas tidas como flutuantes são subdivididas de acordo sua fixação, classificadas como flutuantes enraizadas apresentam folhas e florações flutuantes na superfície da água e submersos os pecíolos e as raízes, sendo estas fixas no solo cuja distância para a lâmina d'água podendo variar entre 0,5 e 3 metros (AKHTAR *et al.* 2017). Os pecíolos flexíveis, folhas peltadas (com a presença de pecíolos no meio da lâmina foliar) e circulares destas macrófitas são decorrentes de adaptações ao longo de seu processo de transição do ambiente terrestre para o aquático, com o objetivo de reduzir os impactos causados pela ação dos ventos na superfície da água (VYMAZAL, 2014). *Nymphaea alba* (lírio-d'água) e *Potamogeton gramineus* (potamogeto) são exemplos de espécies de macrófitas de folhas flutuantes com raízes fixas (Figura 3) (KADLEC; WALLACE, 2009).

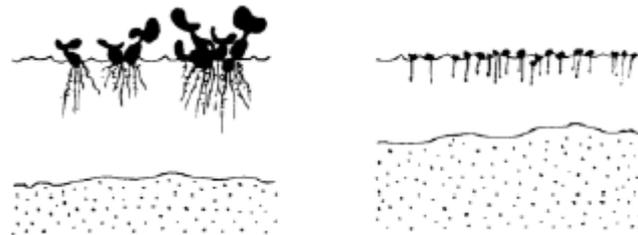
Figura 3 – Esquema das espécies *Nymphaea alba* (esquerda) e *Potamogeton gramineus* (direita)



Fonte: Kadlec e Wallace (2009)

São classificadas como macrófitas flutuantes livres as quais cujas raízes não são fixadas no solo, e com suas folhas, florações e pecíolos totalmente fora da água (AKHTAR *et al.* 2017). Para seu pleno desenvolvimento, é necessário que o ambiente aquático apresente um fluxo lento, devido à ausência de fixação das plantas, e que tenha uma boa disponibilidade de nutrientes, uma vez que as macrófitas flutuantes livres retiram unicamente da água as substâncias para sua sobrevivência (VYMAZAL, 2014). As macrófitas flutuantes livres apresentam grande variedade de tamanhos, como pode ser observado na Figura 4 com as espécies *Eichhornia crassipes* e *Lemna minor* (lentilha d'água) (KADLEC; WALLACE, 2009).

Figura 4 – Esquema das espécies *Eichhornia crassipes* (esquerda) e *Lemna minor* (direita)



Fonte: Kadlec e Wallace (2009)

2.1.2.1.1 *Eichhornia crassipes*

Considerada como uma das espécies de macrófitas aquáticas mais populares, a *Eichhornia crassipes* (Figura 5), também é conhecida como aguapé, baronesa e jacinto d'água (TING *et al.* 2018). Nativa da Amazônia, a *Eichhornia crassipes* foi descoberta no Brasil em 1823 pelo pesquisador botânico alemão Carl Friedrich Philipp von Martius. Devido à beleza de suas flores, a aguapé foi exportada como uma planta decorativa, sendo atualmente encontrada em diversos países (PAROLIN; BARTEL; RUDOLPH, 2010).

Figura 5 – *Eichhornia crassipes*

Fonte: Pedroso (2010)

De acordo com Feng *et al.* (2017), a *Eichhornia crassipes* possui uma das maiores taxas de reprodução entre as plantas aquáticas, sendo capaz de duplicar sua população em seis dias em condições ótimas, tais como temperaturas em torno de 30°C e pH entre 6 e 8, e através de reprodução assexuada e sexuada, com seus estolões e sementes, respectivamente. Em ambientes com disponibilidade de nutrientes, a propagação das baronessas ocorre de forma desenfreada, ocasionando significativos impactos (SINGHA *et al.* 2012). Além de se tornarem um obstáculo para navegações em corpos hídricos, grandes quantidades de aguapés reduzem significativamente a penetração da luz solar, afetando diretamente na fotossíntese e fornecimento de oxigênio no ecossistema, deteriorando a qualidade da água e prejudicando fauna e flora (MUNJERI *et al.* 2016).

Apesar de ser considerada como uma erva daninha pelos problemas ocasionados por sua intensa reprodução, a *Eichhornia crassipes* possui características que também a tornam benéfica caso seja utilizada adequadamente (FENG *et al.* 2017). Com longas raízes submersas, o sistema radicular do aguapé atua como um filtro, capturando os nutrientes e outros elementos encontrados na água, mesmo que estes se encontram em quantidades elevadas ou que sejam contaminantes nocivos como metais pesados e óleos minerais, além de fornecer um meio de suporte para o desenvolvimento de micro-organismos (AKHTAR *et al.* 2017). Essa expressiva capacidade absorptiva aliada às altas taxas de reprodução e adaptabilidade em ambientes variados fazem com que a *Eichhornia crassipes* seja uma ótima escolha para fitorremediações (TING *et al.* 2018).

2.1.2.2 Processos de fitorremediação

Fitorremediação é uma técnica de tratamento em que plantas são utilizadas para remover, isolar ou reduzir a toxicidade de contaminantes em solos e água (NDIMELE; NDIMELE, 2013). A atuação no contaminante varia de acordo com as características deste e das plantas, que podem ser terrestres ou aquáticas, sendo estas as utilizadas no tratamento dos efluentes (AKHTAR *et al.* 2017).

A fitorremediação desempenhada pelas macrófitas durante o tratamento de efluentes é composta por cinco mecanismos: fitovolatilização, fitodegradação, fitoestabilização, fitoextração e rizofiltração (RAHMAN; HASEGAWA, 2011; TING *et al.* 2018).

A fitovolatilização é um processo não destrutivo em que o contaminante é removido do efluente, através das raízes, e liberado em estado gasoso para a atmosfera pelas folhas. Acetonas, fenóis, benzenos e etenos clorados, MTBE e BTEX são comumente removidos por meio da fitovolatilização, sendo os compostos hidrofóbicos os mais suscetíveis (IMFELD *et al.*, 2009; TING *et al.*, 2018).

Denomina-se de fitodegradação, ou fitotransformação, a conversão metabólica de contaminantes em compostos atóxicos, ocasionada por enzimas presentes nas plantas e por micro-organismos que são atraídos para as raízes devido à liberação de exsudatos radiculares, substâncias como oxigênio, enzimas, aminoácidos, carboidratos, entre outras, que garantem o desenvolvimento e consequente degradação microbiana (MONTEIRO *et al.* 2012; TING *et al.* 2018). A eficiência da fitodegradação varia de acordo as plantas e sua microbiota. Efluentes contaminados com petróleo bruto, por exemplo, têm seus hidrocarbonetos fitodegradados por macrófitas das espécies *Typha latifolia* e *Scirpus lacustris* e por micro-organismos dos gêneros *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Rhodococcus* e *Corynebacterium* (IMFELD *et al.* 2009).

A fitoestabilização ocorre quando há redução da mobilidade e da disponibilidade dos contaminantes, através de ligações químicas formadas com substâncias liberadas pelas plantas (TING *et al.* 2018). Esse mecanismo de fitorremediação é observado em macrófitas aquáticas enraizadas, uma vez que a imobilização do contaminante ocorre principalmente nas raízes e embaixo do solo. As espécies emergentes *Phragmites australis* e *Arundo donax* são exemplos de

macrófitas utilizadas na fitoestabilização de metais pesados (IMFELD *et al.* 2009; CASTALDI *et al.* 2018).

A fitoextração consiste na capacidade das plantas de absorverem contaminantes do ambiente através de suas raízes, acumulando-os posteriormente nas células de sua biomassa (TING *et al.* 2018). Fatores como idade das plantas e hidrofobicidade do contaminante interferem na fitoextração. De forma geral, raízes mais novas tendem a apresentar uma maior absorção de substâncias do que as mais velhas. Por sua vez, plantas mais velhas tendem a transferir e acumular maiores concentrações nas folhas do que as novas (AKHTAR *et al.* 2017). No que se refere aos contaminantes orgânicos, os hidrofóbicos tendem a permanecer retidos nas raízes das macrófitas, sendo a fitoacumulação mais eficiente em compostos com maior hidrofiliabilidade (IMFELD *et al.* 2009).

As raízes das macrófitas desempenham importantes funções na fitorremediação dos efluentes (TING *et al.* 2018). No caso das espécies emergentes, flutuantes enraizadas e submersas, as interações das raízes com o solo, o efluente e os micro-organismos proporcionam gradientes de potencial redox, pH e nutrientes, favorecendo a degradação dos contaminantes na rizosfera (SCHAETZEL; THOMAS; GUALOUS, 2017). Por sua vez, quando suspensas ao invés de fixadas no solo, as raízes das macrófitas aquáticas atuam na fitorremediação através da rizofiltração, processo no qual ocorre a sorção, acúmulo e precipitação dos contaminantes pelo sistema radicular das plantas. *Eichhornia crassipes*, *Lemna minor* e *Hydrocotyle umbellata* (acariçoba) são exemplos de espécies que exercem a rizofiltração (AKHTAR *et al.* 2017).

2.1.2.2.1 Bio-sorção de óleos: fatores importantes e eficiência

A fitoextração e a rizofiltração são os principais mecanismos atuantes na fitorremediação exercida pelas macrófitas aquáticas, e em ambos, há a ocorrência de sorção na remoção dos contaminantes da água (SCHAETZEL; THOMAS; GUALOUS, 2017; ZHANG; ZHENG; SHARP, 2010).

De acordo com o Dicionário de Engenharia Química publicado pela Universidade de Oxford, sorção é um processo físico-químico no qual ocorre a ligação de uma substância à outra, através de absorção e adsorção. Quando os

materiais através dos quais se processa a sorção são biomassas vivas ou mortas, os mecanismos podem ser nomeados como bio sorção, bio absorção e bio adsorção. Nos processos de sorção e bio sorção de óleo, a remoção pode ocorrer tanto através da ação em conjunto da adsorção e absorção como por apenas um processo (SCHAETZEL; THOMAS; GUALOUS, 2017; SCHASCHKE, 2014).

A bio sorção de óleos ocorre através, principalmente, de dois processos entre as fases sólida e líquida: bio adsorção e bio absorção. A bio adsorção corresponde apenas às interações superficiais, as quais promovem a transferência de massa de substâncias presentes no fluido para superfície sólida até a saturação desta. Por sua vez, na bio absorção há a penetração do poluente através dos poros do material bio sorvente, culminando na incorporação das substâncias (PINTOR *et al.* 2016; RAMACHANDRAN, 2018).

No primeiro contato com o material bio sorvente, o óleo é transferido do efluente para uma camada limite envolvendo a superfície externa do sólido. Posteriormente, as moléculas de óleo migram da camada limite para os poros da superfície. Após se difundir internamente nos poros, o óleo é submetido à ação das forças capilares, sendo retido e acumulado no bio sorvente (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2017; PINTOR *et al.* 2016).

Por ser um fenômeno que se inicia superficialmente na fase sólida, a bio sorção tende a ser dependente da superfície do sorvente, de forma que quanto maior a área superficial deste, maior será sua capacidade de sorção (NASCIMENTO *et al.* 2014; WAHI *et al.* 2013). Além da área, a morfologia da superfície também é um parâmetro importante na bio sorção, uma vez que a estrutura do bio sorvente influencia diretamente na sua capacidade de sorção, sendo esta maior em sólidos com superfície rugosa, contendo cavidades e poros em uma disposição emaranhada. Estruturas com essas características tendem a reter mais as moléculas de óleo, e de outros poluentes, do que as superfícies mais lisas (WAHI *et al.* 2013; XIA *et al.* 2013).

No que se refere aos poros, o tamanho destes tem uma relação inversamente proporcional com a sorção dos óleos. Quanto maior forem os poros da superfície sorvente, menor será a eficiência da sorção, uma vez que poros com diâmetros pequenos apresentam uma melhor retenção das moléculas oleosas. Além disso, macroporos tendem a permitir a penetração da água juntamente com o óleo,

reduzindo a capacidade de sorção do poluente (BAYIK; ALTIN, 2018; ONWUKA et al. 2016; WAHI *et al.* 2013; YANG; CHEN; ZHAN, 2014).

Além dos fatores relacionados ao material sorvente, algumas características da fase líquida também influenciam nos resultados da adsorção. Alterações no pH do efluente, por exemplo, afetam as cargas na superfície do adsorvente e, conseqüentemente, seus sítios ativos. Além disso, mudanças no pH também podem auxiliar na quebra de emulsões, facilitando a remoção do óleo. O comportamento da adsorção no que se refere ao pH do efluente varia também de acordo com a composição do material sorvente e do óleo (WAHI *et al.* 2013).

A fluotabilidade é um parâmetro de grande relevância para adsorventes utilizados em ambientes hídricos, pois, caso o material sorvente tenha baixa fluotabilidade, ele tende a afundar levando consigo os poluentes adsorvidos até a base do equipamento ou corpo d'água, dificultando sua remoção. Portanto, em se tratando de remoção de óleo, é imprescindível que o adsorvente tenha uma boa fluotabilidade, para que seja evitada a transferência de compostos perigosos ao longo da coluna d'água (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018; WAHI *et al.* 2013).

A hidrofobicidade do biossorvente, ou seja, sua habilidade de repelir água, é determinante para o tratamento de efluentes oleosos, uma vez que materiais com baixa hidrofobicidade tendem a sorver água, reduzindo a quantidade de óleo removida (PINTOR *et al.* 2016). A sorção tem início assim que o poluente entra em contato com o biossorvente, com o óleo sendo acumulado instantaneamente na superfície do material. Este acúmulo ocorre através de meios que variam de acordo com a lipofilicidade e hidrofiliicidade do sólido, ou seja, sua afinidade com lipídios e água. Quando o biossorvente apresenta lipofilicidade, o acúmulo na superfície ocorre por interações lipofílicas. Por sua vez, quando o biossorvente é hidrofílico, a coalescência é o mecanismo responsável pela concentração superficial de óleo (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018).

A molhabilidade pode ser definida como a propriedade do sólido responsável pela tendência de um fluido se espalhar ou aderir ao entrar em contato com sua superfície (GALET; PATRY; DODDS, 2010). Esta propriedade está intimamente relacionada com a composição química e morfologia da superfície do sólido. Materiais com grupos como hidroxila e carboxila em sua composição tendem a ser hidrofílicos e a apresentar uma boa molhabilidade com água (XUE *et al.* 2013).

Estruturalmente, quanto mais rugosa for a superfície, maior será a ocupação de ar em suas cavidades, oferecendo uma maior resistência para a adesão da água no sólido, devido a formação de uma interface água-ar, favorecendo a hidrofobicidade do material. A molhabilidade tem sido constantemente estudada nos processos de separação devido a sua influência direta na adsorção de óleos, relacionada a hidrofobicidade e oleofilicidade dos sólidos. Entre os meios de determinação da molhabilidade comumente utilizados estão a avaliação da ascensão capilar e o ângulo de contato (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018).

Critérios de operação como concentração inicial e tempo de contato também afetam a biossorção de óleo. Quanto maior a concentração inicial do óleo, mais rapidamente o biossorvente terá sua superfície saturada, reduzindo sua capacidade de sorção. Em relação ao tempo de contato, a tendência é que quanto maior o período que o sorvente permanece em contato com o óleo, maior será a interação entre as fases e sua eficiência de remoção. Porém, a influência do tempo de contato só é relevante instantes antes do equilíbrio ser alcançado, variando de acordo com o biossorvente (WAHI *et al.* 2013).

A eficiência da biossorção pode ser quantificada através da porcentagem de remoção do poluente (R) e da capacidade de sorção (q), determinadas pelas Equação 1 e Equação 2, respectivamente (LIU *et al.* 2018; PINTOR *et al.* 2016).

$$R(\%) = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

Sendo: C_i , a concentração inicial do poluente (kg.m^{-3}); C_f , a concentração final do poluente (kg.m^{-3});

e

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (2)$$

Sendo: q, capacidade de sorção (mg.kg^{-1}); V, o volume da solução (m^3); m, a massa do sólido biossorvente (kg).

2.1.3 *Wetlands* construídos

2.1.3.1 Características gerais

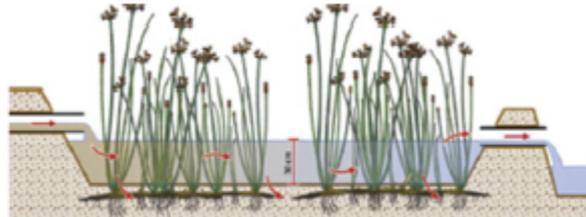
A aplicação de macrófitas aquáticas no tratamento de efluentes ocorre frequentemente através da utilização de sistemas conhecidos como *wetlands* construídos. Áreas ou terras alagadas (*wetlands*, em inglês) são regiões onde o solo é inundado ou saturado por água superficial ou subterrânea, como pântanos, várzeas, lagos e mangues. O fluxo baixo destes corpos hídricos favorece o desenvolvimento de um ecossistema rico, composto por diferentes espécimes da fauna e da flora adaptadas às condições hidrográficas (CALIJURI; CUNHA, 2013; FENG *et al.* 2017). Em 1901, o pesquisador americano Cleophas Monjeau patenteou o primeiro dimensionamento de um *wetland* construído, com o objetivo de tratar efluentes através da reprodução controlada dos fenômenos ocorrentes nas áreas alagadas naturais. Por possuírem as mesmas funções ecossistemas que os ambientes naturais, as áreas alagadas artificiais também proporcionam serviços além da fitorremediação, tais como controle de vazão, retenção de nutrientes e sedimentos, produção de biomassa, manutenção da biodiversidade e valorização paisagística (KADLEC; WALLACE, 2009; VYMAZAL, 2014).

Os *wetlands* construídos são compostos por, no mínimo, um reservatório, dispositivos de entrada e saída e por plantas aquáticas, as principais responsáveis pela fitorremediação do efluente. A classificação dos *wetlands* construídos ocorre, geralmente, em função de sua hidrologia, dividindo estes sistemas em superficiais ou subsuperficiais (NG; CHAN, 2016).

Os *wetlands* construídos superficiais (Figura 6) apresentam uma hidrologia similar aos ambientes naturais, uma vez que a superfície da água permanece em contato direto com a atmosfera e o fluxo de efluente é mantido em uma vazão baixa. Devido à sua superfície livre, neste tipo de *wetland* podem ser cultivadas macrófitas flutuantes, emergentes ou submersas. Portanto, dependendo da espécie da planta, nos *wetlands* superficiais pode ser necessário também a presença de substratos para fixação de raízes. Áreas alagadas superficiais são, geralmente, utilizadas como polimento (tratamento terciário) de efluentes que foram anteriormente submetidos a

tratamentos secundários. Apresentam como vantagens o custo reduzido em relação ao fluxo subsuperficial, dimensionamento simplificado e favorecimento da radiação solar e evapotranspiração (VYMAZAL, 2014; WU *et al.* 2015).

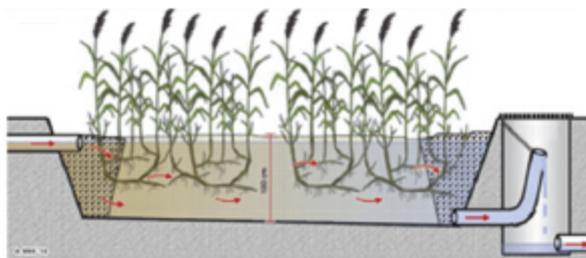
Figura 6 – Esquema demonstrativo de um *wetland* construído superficial



Fonte: Wu *et al.* (2015).

Diferentemente dos que possuem superfície livre, os *wetlands* construídos subsuperficiais (Figura 7) possuem em seus reservatórios, obrigatoriamente, substratos, cascalhos ou solos, que funcionam como meio poroso e/ou base fixadora das raízes das macrófitas. Em trechos ou ao longo de todo o *wetland*, o efluente escoava através do meio poroso e das raízes das macrófitas, sem atingir a superfície. Devido a essa dispersão, as áreas alagadas subsuperficiais são indicadas no tratamento primário de efluentes, uma vez que há a retenção de sólidos e de carga orgânica entre as camadas de substratos (VYMAZAL, 2014). Por proporcionar uma exposição menor da água residuária, *wetlands* subsuperficiais atraem menos insetos e anfíbios, além de reduzir o contato humano com os poluentes presentes no equipamento. Porém, apresentam como desvantagens o custo mais elevado e a necessidade de manutenções constantes, devido aos entupimentos causados pelo deslocamento dos substratos (WU *et al.*, 2015).

Figura 7 – Esquema demonstrativo de um *wetland* construído subsuperficial



Fonte: Wu *et al.* (2015)

2.1.3.2 Dimensionamento de wetlands construídos superficiais

2.1.3.2.1 Hidrologia e analogias

O conhecimento da hidrologia da área alagada é estritamente necessário para que seja realizado um dimensionamento coerente com as características dos componentes do *wetland* e com o nível de tratamento que se pretende obter (KADLEC; WALLACE, 2009). Semelhante ao que ocorre em ambientes naturais, o pleno funcionamento dos *wetlands* construídos superficiais está diretamente relacionado com os parâmetros hidráulicos do sistema, os quais fornecem informações importantes sobre a influência da vegetação, vazão e das características geométricas da área alagada (PUGLIESE *et al.* 2020).

A profundidade da água é um importante critério para o dimensionamento de *wetlands* construídos, o qual impacta outros parâmetros. Áreas alagadas superficiais comumente possuem reservatórios rasos, com profundidades variando entre 0,3 a 0,6 metros (WALLACE; KNIGHT, 2006). Maiores profundidades tendem a serem utilizadas apenas quando são cultivadas macrófitas submersas, as quais demandam alturas em torno de 1 metro (U.S. EPA, 2000). Grandes profundidades acarretam efeitos negativos em *wetlands* superficiais, principalmente na transferência de oxigênio da atmosfera para a coluna d'água, prejudicando as macrófitas aquáticas e, conseqüentemente, a eficiência do tratamento (ALLEY *et al.*, 2013). As profundidades nas áreas alagadas superficiais tendem a apresentar variações ao longo do tempo, devido a alterações no fundo do reservatório, seja pelo acúmulo de plantas depositadas ou por modificações no sedimento de fixação das raízes. Porém, no caso do uso de plantas flutuantes, essas alterações na profundidade não são tão significativas, devido à ausência de substratos (KADLEC; WALLACE, 2009; U.S. EPA, 2000).

Vertedouros podem ser utilizados como estruturas de controle hidráulico na saída de *wetlands* construídos, não só para medir e controlar vazões, mas também as profundidades da água (KADLEC; WALLACE, 2009; WALLACE; KNIGHT, 2006). Para vertedouros retangulares, utiliza-se comumente a Equação 3 (KADLEC; WALLACE, 2009).

$$Q_o = C_v W_v (H_o - H_v)^{1,5} \quad (3)$$

Sendo: Q_o , vazão volumétrica de saída ($m^3.s^{-1}$); C_v , coeficiente de descarga no vertedouro ($(m^3.s^{-1}).m^{-2,5}$); W_v , a largura do vertedouro (m); H_o , profundidade da água na saída do *wetland* (m); H_v , elevação no vertedouro (m).

O volume dos *wetlands* construídos superficiais pode ser determinado de acordo com a Equação 4, relacionando a profundidade e área do sistema (U.S. EPA, 2000). A partir do volume, determina-se o tempo de residência. Em *wetlands* construídos, o cálculo do tempo de detenção deve considerar a porosidade do meio, definida como a fração do volume ocupado pela água. No caso de *wetlands* com escoamento superficial e povoados por macrófitas flutuantes, consideram-se valores de 0,95 a 1 para a porosidade, uma vez que não há presença de substratos (KADLEC; WALLACE, 2009) (Equação 5).

$$V_w = H.A_w \quad (4)$$

Sendo: V_w , volume do *wetland* construído (m^3); H , profundidade da água no *wetland* (m); A_w , área do *wetland* (m^2).

$$t = \frac{V_w \varepsilon}{Q_m} \quad (5)$$

Sendo: t , tempo de detenção (s); ε , porosidade; Q_m , vazão volumétrica média do efluente ($m^3.s^{-1}$).

Analogias com outros sistemas e equipamentos permitem que diversos parâmetros sejam melhor definidos durante o dimensionamento das áreas alagadas artificiais. Por possuírem a superfície livre, os *wetlands* construídos superficiais podem ser considerados, por exemplo, análogos a canais abertos com vegetação, tendo tal semelhança estendida para alguns critérios hidráulicos (KADLEC; WALLACE, 2009).

Para garantir a analogia com condutos livres é necessário que sejam cumpridos critérios referentes à estrutura dos *wetlands*. No tocante ao sentido do escoamento, por exemplo, opta-se que os *wetlands* construídos sejam de fluxo horizontal. Por sua vez, em relação a geometria, é indicada a escolha da retangular,

por ser a que mais se aproxima do formato usualmente utilizado em áreas alagadas artificiais (VYMAZAL, 2014).

A declividade é outro aspecto estrutural importante para *wetlands* e condutos livres, sendo sua principal função manter a velocidade do escoamento. Elevadas declividades ocasionam aumento na vazão e velocidade do canal, além de intensificar atritos e o risco de erosão. A declividade é determinada pela razão entre a diferença das alturas de entrada e saída e a distância entre essas. São indicadas declividades de, no máximo, 1% (VYMAZAL, 2014; WU *et al.*, 2015).

A utilização do modelo de condutos livres no projeto de *wetlands* deve considerar a influência da presença das macrófitas influência em importantes parâmetros hidráulicos, entre eles o Coeficiente de Manning, cuja relação dada pela Equação 6 é a mais utilizada no dimensionamento de canais de superfície livre (CHANG *et al.* 2016; KADLEC; WALLACE, 2009; VYMAZAL, 2014).

$$\frac{Q_m}{A_w} = \frac{1}{n_M} R_H^{2/3} S^{1/2} \quad (6)$$

Sendo: n_M , Coeficiente de Manning ($s.m^{-1/3}$); S , declividade ($m.m^{-1}$); R_H , Raio hidráulico (m).

Em *wetlands* construídos, o Coeficiente de Manning deve estar em função da profundidade do canal e tipo da vegetação e não apenas do tipo de material utilizado no revestimento. Kadlec e Wallace (2009) listaram valores para n_M em *wetland* construídos superficiais, com diferentes tipos de macrófitas. Para as plantas da espécie *Eichhornia crassipes*, em *wetlands* com profundidades entre 0,40 e 0,70 m, o coeficiente de Manning variou de 0,20 a 0,50 $s.m^{-1/3}$.

A seção de máxima eficiência hidráulica é a região onde a vazão é máxima. De acordo a Equação de Manning, a vazão é proporcional ao raio hidráulico. Assim, para que uma seção seja considerada hidraulicamente eficiente o perímetro molhado deverá ser mínimo, de forma a maximizar o raio hidráulico. Em canais retangulares, a máxima eficiência hidráulica é atingida quando é seguida a relação apresentada na Equação 7 (CHAUDHRY, 2008).

$$H_c = \frac{1}{2} b \quad (7)$$

Sendo: H_c , profundidade do canal (m); b , largura do canal (m).

Durante a permanência nas áreas alagadas, a água residuária é submetida à ação da gravidade que, com o tempo, ocasiona a separação física da fase aquosa e da fase orgânica, levando os resíduos oleosos a se concentrarem nas proximidades da superfície (EFFENDI; MUNAWAROH; AYU, 2017). Esta separação está relacionada diretamente ao regime de escoamento do *wetland* construído, sendo possível prever sua eficiência a partir do Número de Reynolds (Re), representado pela Equação 8. A velocidade média da fase contínua e o diâmetro hidráulico são determinados a partir da Equação 9 e da Equação 10, respectivamente. (LUDWIG, 1997).

$$Re = \frac{v_c D_H \rho_c}{\mu_c} \quad (8)$$

$$v_c = \frac{Q_m}{A_w} \quad (9)$$

$$D_H = \frac{4A_m}{P_m} \quad (10)$$

Sendo: v_c , velocidade média da fase contínua ($m.s^{-1}$); D_H , diâmetro hidráulico (m); ρ_c , densidade da fase contínua ($kg.m^{-3}$); μ_c , viscosidade dinâmica da fase contínua ($kg.m^{-1}.s^{-1}$); A_m , área molhada do *wetland* construído (m^2); P_m , perímetro molhado do *wetland* construído (m)

Na Tabela 1 encontram-se as previsões para as separações físicas de acordo com o Número de Reynolds (LUDWIG, 1997).

Tabela 1 - Previsões para as separações físicas segundo o Número de Reynolds

Número de Reynolds (Re)	Previsão para a separação física
Re < 5000	Ausência ou baixa possibilidade de transtornos
5000 < Re < 20000	Transtornos moderados
20000 < Re < 50000	Grandes dificuldades
Re > 50000	Baixa possibilidade de separação

Fonte: Ludwig (1997)

2.1.3.3 Cinética de *wetlands* construídos superficiais

A modelagem de *wetlands* construídos tem sido um desafio para pesquisadores de todo o mundo, especialmente os de escoamento superficial, devido à semelhança com as áreas alagadas naturais. Por serem sistemas abertos, os *wetlands* superficiais são muito influenciados pelo ambiente que, por sua vez, também impacta diretamente nos seus processos físicos, químicos e biológicos. Além da complexidade própria do sistema, a disponibilidade de uma ampla gama de combinações entre tipos de escoamento e espécies de macrófitas também torna difícil a representação através de um modelo (KADLEC; WALLACE, 2009).

Apesar de já terem sido criados alguns modelos complexos, nenhum ainda foi capaz de reproduzir todos os processos ocorridos nos *wetlands* construídos, gerando inclusive dados incoerentes. É preferível, portanto, utilizar uma modelagem mais simples, porém eficiente, para descrever a performance de áreas alagadas (AGARRY *et al.*, 2018).

Entre os modelos cinéticos mais utilizados em *wetlands* construídos estão os de primeira ordem de reatores de fluxo pistonado (*plug flow reactor*, PFR) e o tanque agitado contínuo (*continuous stirred tank reactor*, CSTR), apresentados na Equação 11 e na Equação 12, respectivamente (GHOLIZADEH *et al.*, 2015).

$$A_w = \frac{Q \ln(C_E - C_O)}{k_1} \quad (11)$$

$$k_1 = \frac{c_H(C_E - C_O)}{C_O} \quad (12)$$

Sendo: A_w , área do *wetland* construído (m^2); Q , vazão volumétrica ($m^3.s^{-1}$); C_E , concentração de entrada ($kg.m^{-3}$); C_o , concentração de saída ($kg.m^{-3}$); k_1 , constante de velocidade ($m.s^{-1}$); c_H , taxa de carregamento hidráulico ($m.s^{-1}$).

Entre os dois modelos supracitados, o PFR tende a ser mais utilizado para *wetlands* construídos superficiais, por este apresentar uma baixa profundidade, baixas velocidades e canais longos e estreitos (VYMAZAL, 2014). Apesar de sua popularidade, estes modelos dificilmente fornecem uma boa representação dos *wetlands* construídos, por se tratar de sistemas abertos com escoamento não-ideal (BONNER *et al.*, 2017; KADLEC; WALLACE, 2009).

Para aproximar o modelo PFR da realidade encontrada nas áreas alagadas, Kadlec (2000) desenvolveu a Equação 13, conhecida como modelo $k-C^*$, que determina o perfil exponencial da concentração dos poluentes, considerando o escoamento não-dispersivo.

$$\frac{C_o - C^*}{C_E - C^*} = \exp[-k_{vol}\tau y] \quad (13)$$

Sendo: C^* , concentração residual aparente ($kg.m^{-3}$); k_{vol} , constante de remoção volumétrica ($m.s^{-3}$); τ , tempo médio de detenção (s); y , distância fracionária (adimensional), determinada pela Equação 14.

$$y = \frac{x}{L} \quad (14)$$

Sendo: x , distância da entrada do efluente no *wetland* construído (m); L , comprimento do *wetland* (m).

Outro modelo que vem sendo cada vez mais utilizado no dimensionamento de *wetlands* construídos superficiais é o chamado “tanques em série (*tanks-in-serie*, TIS). Considerado como um ponto de equilíbrio entre os extremos representados pelos modelos de PFR e CSTR, através do TIS é possível descrever um fluxo não-ideal com uma boa aproximação da realidade (PUGLIESE *et al.* 2020). No TIS, o escoamento do *wetland* construído é representado através de um determinado número de tanques CSTR, iguais e em série (BONNER *et al.* 2017). O modelo TIS

pode ser representado como uma distribuição gama dos tempos de detenção, como descrito na Equação 15 (KADLEC; WALLACE, 2009).

$$g(t) = \frac{N}{\tau \Gamma(N)} \left(\frac{N \tau}{t} \right)^{N-1} \exp\left(- \frac{N \tau}{t} \right) \quad (15)$$

Sendo: N, número de tanques; $\Gamma(N)$, função gama de N (s^{-1}); t, tempo de detenção (s); τ , tempo médio de detenção (s).

O número de tanques no modelo TIS (NTIS) é proporcional à razão entre o comprimento (L) e a largura (W) do *wetland* construído. Áreas alagadas com razões L:W entre 1 e 5, tendem a ter de 3 a 4 tanques no modelo TIS. No dimensionamento, a escolha do número de tanques é de suma importância para a qualidade da performance dos *wetlands*. Números reduzidos de tanques no modelo TIS representam avanços rápidos no escoamento, o que pode acarretar o arraste de substâncias sem tratamento para a saída do *wetland* construído, prejudicando sua eficiência (KADLEC; WALLACE, 2009).

A redução da concentração do poluente durante o tratamento no *wetland* superficial também pode ser estimada utilizando parâmetros do modelo TIS, como demonstrado na Equação 16.

$$\left(\frac{C_E - C_O}{C_E} \right) = 1 - \left(1 + \frac{K}{NH} \right)^{-N} \quad (16)$$

Sendo: C_E , concentração de entrada ($kg.m^{-3}$); C_O , concentração de saída ($kg.m^{-3}$); k, constante de velocidade ($m.s^{-1}$); H, profundidade da água livre no *wetland* (m).

2.1.4 Modelos estatísticos

A modelagem estatística é uma ferramenta indispensável para o sucesso de qualquer experimento. Através de modelos estatísticos é possível analisar detalhadamente os dados obtidos e assim determinar a sua precisão (KAHROBAEE; HEJAZI; AKHLAGHI, 2019).

Entre os modelos estatísticos, o mais notório é a distribuição normal, também chamada de gaussiana, descrita na Equação 17. Desenvolvido por Karl Gauss, o modelo é amplamente utilizado para estimar a probabilidade de ocorrência de uma variável em um dado intervalo, tendo como parâmetros a média e a variância populacionais (Equação 18) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

$$f(x)dx = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (17)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2 \quad (18)$$

Sendo: $f(x)$, densidade de probabilidade de uma variável aleatória x ; μ , média populacional; σ^2 , variância populacional.

Os intervalos de confiança são determinados de acordo com a Equação 19 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

$$x_i - z\sigma < \mu < x_i + z\sigma \quad (19)$$

Sendo: σ , desvio padrão populacional; z , ponto da distribuição $N(0,1)$ correspondente ao nível de confiança escolhido.

Modelos estatísticos também são utilizados para avaliar as relações entre importantes parâmetros operacionais, além de estimar a qualidade dessas respostas, transcrevendo assim o comportamento de determinadas variáveis ocorrido ao longo de testes experimentais (JIN *et al.* 2020; KAHROBAEE; HEJAZI; AKHLAGHI, 2019).

Em um projeto, a execução de ensaios científicos é estritamente necessária para avaliação de parâmetros operacionais, pois permite que o pesquisador possa identificar as condições ideais para atingir os objetivos propostos. Porém, para se obter um conhecimento completo sobre a situação estudada, é preciso que as variáveis sejam analisadas não apenas isoladamente, mas também suas interrelações. Assim, a organização do experimento passa a ser tão importante quanto a análise dos dados obtidos, sendo, portanto, fundamental a formulação de

um esquema de execução adequado (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; KAHROBAEE; HEJAZI; AKHLAGHI, 2019).

2.1.4.1 Planejamento experimental

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística através da qual é possível selecionar os parâmetros de interesse para o estudo, também chamados de fatores, e suas variações (níveis). Na elaboração do planejamento, cada ensaio é composto por uma combinação de níveis de cada fator, proporcionando uma análise de todas as relações das variáveis entre si, e o efeito de cada uma delas na resposta gerada pelo sistema em questão (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Em planejamentos fatoriais mais simples apenas dois níveis são estudados, sendo um superior (+) e um inferior (-). Nestes casos, a quantidade de ensaios necessária para avaliar as interações entre “k” fatores será igual a 2^k sem considerar as replicações. Os planejamentos fatoriais são ilustrados nas matrizes de planejamento, onde são encontradas todas as informações sobre os fatores, níveis e ensaios. Na Tabela 2, encontra-se um exemplo de matriz de planejamento fatorial para “k” igual 2 (ANDERSON; WHITCOMB, 2017).

Tabela 2 – Exemplo de matriz de planejamento fatorial 2^2

Ensaio	Fator “A”	Fator “B”	Resposta
1	-	-	y_1
2	+	-	y_2
3	-	+	y_3
4	+	+	y_4

Fonte: Anderson e Whitcomb (2017).

O efeito de cada fator na resposta do sistema é dado pela Equação 20 (ANDERSON; WHITCOMB, 2017).

$$E = \frac{\sum y_+}{n_+} - \frac{\sum y_-}{n_-} \quad (20)$$

Sendo: E, efeito principal de cada fator; n, número de dados coletados em cada nível; y, respostas associadas aos ensaios.

Considerando o exemplo de planejamento fatorial com 2^2 dado na Tabela 2, o efeito de interação entre os fatores é encontrado através da Equação 21 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

$$E_1E_2 = \left(\frac{y_4 - y_3}{2} \right) - \left(\frac{y_2 - y_1}{2} \right) = \left(\frac{y_1 + y_4}{2} \right) - \left(\frac{y_2 - y_3}{2} \right) \quad (21)$$

Sendo: E_1 , primeiro efeito principal; E_2 , segundo efeito principal.

As respostas obtidas nos ensaios originados de um planejamento fatorial são representadas por um modelo estatístico baseado nos efeitos causados no sistema a partir da variação de níveis dos fatores. O modelo estatístico para um planejamento fatorial 2^2 encontra-se na Equação 22 (ANDERSON; WHITCOMB, 2017; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

$$y(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_{12} + \varepsilon(x_1, x_2) \quad (22)$$

Sendo: x_1 e x_2 , variáveis do planejamento; $y(x_1, x_2)$, resposta prevista do sistema; β_0 , valor populacional da média de todas respostas; β_1 , β_2 e β_{12} , valores populacionais dos efeitos principais e de interação; $\varepsilon(x_1, x_2)$, erro aleatório associado a resposta prevista.

O planejamento fatorial é uma ferramenta amplamente utilizada no estudo estatístico em experimentos de diversas áreas. Porém, além de identificar a influência de determinados fatores, o planejamento experimental também pode ser empregado na otimização dos processos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; WAKJIRA; NEHDI; EBEAD, 2020).

Desenvolvida na década de 1950 por George E. P. Box, a Metodologia de Superfície de Resposta (*Response Surface Methodology, RSM*) é uma técnica estatística baseada em planejamentos experimentais cujo objetivo é determinar as condições em que os fatores poderão gerar as melhores respostas esperadas no sistema (STEINBERG, 2014). Desde sua criação, a Metodologia de Superfície de Resposta vem sendo constantemente aplicada nas engenharias, especialmente em processos industriais, por se tratar de um estudo estatístico no qual uma quantidade menor de experimentos é necessária, uma vez que são selecionados pontos que

favorecem a otimização (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; KIRAN *et al.* 2016).

A RSM é considerada um estudo sequencial, onde em cada etapa são empregados modelos de diferentes ordens. Inicialmente, aplica-se um modelo de primeira ordem para “k” variáveis independentes, demonstrado na Equação 23, para compreender a relação linear entre os fatores e a resposta desejada, além de efetuar uma aproximação inicial da região ótima da superfície de resposta (KIRAN *et al.* 2016; MONTGOMERY; RUNGER, 2013).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (23)$$

Sendo: Y, resposta estimada; β_0 e β_i , coeficientes de regressão do modelo; x_i , variáveis independentes.

A partir da Equação 23, são geradas linhas paralelas denominadas de contornos de Y, que compõem a superfície de resposta ajustada de primeira ordem. Com a obtenção dos contornos, é possível aplicar o método ascendente de maior inclinação (*method of steepest ascent*, em inglês), através do qual é determinada a direção do crescimento da resposta Y. O caminho ascendente de maior inclinação corresponde a uma linha normal aos contornos e é originada no centro da região de interesse. São conduzidos experimentos na direção do caminho ascendente até que a região ótima esteja próxima (MONTGOMERY; RUNGER, 2013).

Quando os resultados obtidos apresentam um comportamento próximo ao ótimo, geralmente é necessária a aplicação de um modelo de segunda ordem (Equação 24), devido a curvatura da região (KIRAN *et al.* 2016; MONTGOMERY; RUNGER, 2013).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (24)$$

Sendo: Y, resposta; β_0 , β_i e β_j , parâmetros do modelo; x_i e x_j , variáveis independentes.

Ainda na década de 1950, Box e Wilson propuseram o planejamento composto central para efetuar ajustes nos modelos quadráticos, como o exposto na

Equação 23 (STEINBERG, 2014; TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Os planejamentos compostos centrais são constituídos por três partes: um planejamento fatorial completo 2^k , ponto central e pontos axiais. São utilizados 2^k pontos fatoriais, com níveis dos fatores codificados em -1 e +1. O ponto central é codificado como 0 ($x_i = 0$), e deve ser repetido em um total de ensaios variando de 3 a 5. Por sua vez, a quantidade de pontos axiais é igual a $2k$, e sua codificação é $x_i = \pm \alpha$, ou seja, apresentam uma distância de $\pm \alpha$ da origem (MONTGOMERY; RUNGER, 2013; STEINBERG, 2014).

Portanto, o número total de tratamentos necessário para um planejamento composto central é definido pela soma dos pontos fatoriais, axiais e centrais (Equação 25) (KIRAN *et al.* 2016; SOUZA; AZERÊDO; SILVA, 2018).

$$n_{PCC} = 2^k + 2k + P_C \quad (25)$$

Sendo: n_{PCC} , número de experimentos; k , quantidade de fatores do planejamento; P_C , número de réplicas no ponto central.

O valor de α está relacionado ao conceito de rotabilidade, proposto por Box e Hunter em 1957, através do qual introduz o delineamento composto central rotacional (DCCR). De acordo com os autores, DCCR é um planejamento composto central que apresenta a variância das suas respostas estimadas (Y) dependentes apenas da sua distância da origem. Ou seja, tem-se um DCCR quando o desvio padrão da resposta estimada for constante em todos os pontos que estão localizados a uma mesma distância do centro do planejamento. Para atingir a rotabilidade, α deverá ser igual a $(2^k)^{1/4}$. Assim, quando $k = 2$, α será 1,41 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; MONTGOMERY; RUNGER, 2013; STEINBERG, 2014).

No delineamento composto central rotacional, através de seus pontos fatoriais é possível contabilizar os efeitos de primeira ordem e de interação. Com os pontos centrais, são obtidas informações mais precisas sobre os dados localizados na região central do experimento. Equidistantes, os pontos axiais possibilitam a rotatividade além de determinar os termos quadráticos do sistema. Tal configuração garante que no DCCR seja realizada uma análise ampla nos parâmetros relevantes,

contribuindo para a otimização do processo estudado (KIRAN *et al.* 2016; TEODOSIO, 2015; SOUZA; AZERÊDO; SILVA, 2018).

2.2 ESTADO DA ARTE

2.2.1 *Eichhornia crassipes* no tratamento de efluentes

Devido a sua abundância no meio ambiente e às suas características estruturais, a *Eichhornia crassipes* vem sendo utilizada com sucesso na remoção de vários tipos de contaminantes presentes em efluentes (FENG *et al.*, 2017).

Komy, Abdelraheem e Ismail (2013) constataram a remoção de íons Cu^{2+} em solução aquosa pelo aguapé, atingindo uma capacidade máxima de $27,7 \text{ mg.g}^{-1}$. Li *et al.* (2016) também avaliaram a remoção de Cu pela *Eichhornia crassipes*. Os autores conseguiram reduzir em aproximadamente 80% da concentração inicial de Cu, além de atingirem taxas de remoção de 97, 96 e 75% para Pb, Cd e Zn, respectivamente. Sarkar, Rahman e Bhoumik (2017) também investigaram a aplicação da *Eichhornia crassipes* no tratamento de um efluente de curtume contaminado com metais pesados, alcançando taxas de remoção de 98,8% para Cr e 99,6% para Cu.

Holanda *et al.* (2015) atingiram 80% de remoção de corante turquesa remazol. Roy e Mondal (2017) reduziram em 94,3% a concentração do corante vermelho congo de uma solução aquosa utilizando apenas a raiz da macrófita. Mathew, Desmond e Caxton (2016) obtiveram uma capacidade de adsorção de $44,1 \text{ mg.g}^{-1}$ em experimentos para remoção de azul de metileno de um efluente produzido, utilizando um biocarvão produzido a partir da *Eichhornia crassipes*.

Barbosa *et al.* (2014) investigaram a remoção de compostos fenólicos em soluções aquosas utilizando carvão ativado produzido a partir da biomassa da *Eichhornia crassipes*. Os autores alcançaram capacidades de remoção de 163,7, 130,2 e $143,3 \text{ mg.g}^{-1}$ para fenol, m-cresol e o-cresol, respectivamente.

Ndimele e Ndimele (2013) avaliaram a atuação da *Eichhornia crassipes* na degradação de petróleo bruto presente em uma água oleosa sintética. Experimentos

revelaram que concentrações iniciais das águas oleosas de 20, 40 e 60 mg.L⁻¹ foram reduzidas para 0,28, 0,49 e 0,33 mg.L⁻¹ após 6 meses de contato com as macrófitas.

Atta *et al.* (2020) propuseram a utilização da *Eichhornia crassipes* como tratamento de água contaminada com petróleo bruto. Após 4 semanas de experimentos, os resultados revelaram que a eficiência do tratamento foi melhor em ensaios com concentrações maiores de petróleo bruto (5 mL.L⁻¹), onde foi atingida a remoção de 50% dos hidrocarbonetos aromáticos.

2.2.1.1 Propriedades relevantes para biossorção de óleos

A transferência de massa que ocorre na sorção é resultante das interações entre as fases sólidas e fluidas. Portanto, para uma boa eficiência de tratamento, é necessário que o material biossorvente apresente características compatíveis com o poluente a ser sorvido (RAMACHANDRAN, 2018; WAHI *et al.* 2013). Na literatura, há caracterizações de *Eichhornia crassipes* que demonstram a viabilidade de seu uso na fitorremediação de efluentes oleosos.

Diversos estudos morfológicos já indicaram a presença de estruturas nas baronesas que favorecem a retenção de moléculas de óleo. Komy, Abdelraheem e Ismail (2013) observaram a presença de cavidades na superfície de folhas e pecíolos da *Eichhornia crassipes*, através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Análises de pecíolos feitas por Bhuvaneshwari e Sangeetha (2016) também identificaram cavidades, reforçando assim a sua boa capacidade de retenção. Estudos realizados por Lin *et al.* (2012), Li *et al.* (2014) e Mukaratirwa-Muchanyereyi, Kugara e Zaranyika (2016) revelaram que as raízes das baronesas não apresentaram uma estrutura bem definida (amorfas) com superfícies contendo estruturas rugosas compostas por macroporos irregulares, também favoráveis a sorção de óleos. Por sua vez, Rani *et al.* (2014), Kurniati, Darmokoesoemo e Puspaningsih (2011) e Xia *et al.* (2013) encontraram morfologias com superfícies suaves, regulares e compactas, relacionadas a presença de uma cera comumente encontrada em macrófitas aquáticas, responsável por reduzir drasticamente a incidência de deformidades na estrutura (RANI *et al.*, 2014).

No que se refere ao pH, os resultados relatados na literatura apontam, majoritariamente, para um comportamento neutro da biomassa da *Eichhornia*

crassipes, com variações muito sutis entre os valores encontrados para as raízes, pecíolos e folhas (DAVE; DAMANI; TIPRE, 2010; HOLANDA *et al.*, 2015; ROY; MONDAL, 2017; UDIM; SLAM; DAS, 2014; ZHENG *et al.*, 2009). Em relação ao efluente, um pH ácido favorece as reações entre as moléculas de óleo com as aminas presentes nas baronesas (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010; SUMANJIT *et al.*, 2015).

Apesar de ser uma característica de grande relevância para a sorção, são raros os dados divulgados sobre a flutuabilidade da *Eichhornia crassipes*. Em um estudo realizado por Rani *et al.* (2014) foi investigada a aplicação das baronesas como sorventes de óleos, através da caracterização de suas propriedades e de testes laboratoriais para definir sua capacidade de sorção. Os autores identificaram que entre os três principais elementos da *Eichhornia crassipes* os pecíolos apresentaram uma maior flutuabilidade (40,1%), seguidos das raízes (37,9%) e das folhas (12,5%).

Para a determinação da molhabilidade de um bioissorvente, são realizados testes que avaliam a hidrofiliicidade do material (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018). Registros na literatura indicam que a *Eichhornia crassipes* apresenta bons índices de molhabilidade e hidrofobicidade, importantes parâmetros para a bioissorção de óleos. A determinação desses parâmetros pode ser realizada de forma distinta ou em conjunto, uma vez que os resultados obtidos para um representam também o outro. Em uma das metodologias para avaliar molhabilidade de um bioissorvente, por exemplo, são realizados testes que avaliam a hidrofiliicidade do material (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018).

Yang, Chen e Zhang (2014) utilizaram a molhabilidade para definir a hidrofobicidade da *Eichhornia crassipes*, através do qual identificaram que os pecíolos apresentaram uma maior afinidade com o solvente hexano do que as folhas, sendo, portanto, mais hidrofóbicos que estas. Nos estudos realizados por Rani *et al.* (2014), a hidrofobicidade foi determinada separadamente dos demais parâmetros. De acordo com os autores, os pecíolos (22%) e as raízes (15,1%) são as frações mais hidrofóbicas da *Eichhornia crassipes* mais hidrofóbicos, sendo a hidrofobicidade das folhas muito pequena (2,1%). Portanto, os resultados obtidos corroboram com os divulgados por Yang, Chen e Zhang (2014) reforçando a íntima relação entre a molhabilidade com a hidrofobicidade.

2.2.1.2 Possibilidades de destinação pós-biossorção

Após o uso nos *wetlands* construídos, as plantas aquáticas são consideradas como resíduos, podendo conter ou não poluentes agregados ao longo do processo. Portanto, para reforçar a sustentabilidade dessa fitorremediação, é vital que ocorra o reaproveitamento das plantas aquáticas após seu uso no tratamento, de forma que sua destinação não cause impactos ao meio ambiente. Para isto, é necessário que a escolha da destinação seja baseada não apenas em critérios econômicos, mas também no poluente removido pelas macrófitas (FENG *et al.*, 2017).

As macrófitas aquáticas da espécie *Eichhornia crassipes* apresentam grande potencial para serem utilizadas como fontes de nutrientes, devido às altas concentrações de nitrogênio e potássio encontradas principalmente em suas folhas e pecíolos (FENG *et al.* 2017). Apesar da biomassa fresca ser constituída predominantemente por água, cerca de 95%, a biomassa seca das baronesas é composta por aproximadamente 75% de matéria orgânica e contém 1,5% de nitrogênio, 7% de fósforo, 28,7% de potássio, 1,8% de sódio, 12,8% de cálcio e 21% de cloreto. Esta composição com significativo valor nutricional favorece a aplicação das baronesas como biofertilizantes e na produção de alimentos para animais (APZANI *et al.* 2017; BALASUBRAMANIAN *et al.* 2013; FENG *et al.* 2017).

Balasubramanian *et al.* (2013) avaliaram a ação da *Eichhornia crassipes* nas propriedades de um solo na Índia, utilizando a macrófita tanto diretamente na terra como também na compostagem e vermicompostagem com esterco de vaca e palha de arroz. Os autores constataram que nas três formas de aplicação das baronesas, o solo apresentou melhorias no teor de carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e potássio em comparação ao controle, sem nenhuma macrófita. As relações C/N foram de 14,8/1 para o biofertilizante feito apenas da macrófita, 13,3/1 para o composto e 14,7/1 para o vermicomposto. Tais valores classificam estes fertilizantes como de boa qualidade, uma vez que relações menores que 25/1 são mais adequadas para os micro-organismos (FENG *et al.* 2017).

John (2016) também estudou a qualidade de fertilizantes feitos a partir de *Eichhornia crassipes* para aplicação em solos no Quênia. O autor avaliou quatro tipos de compostos, sendo um apenas com baronesas e os demais contendo também micro-organismos, melação e esterco de gado. Valores de nitrogênio,

potássio e fósforo foram semelhantes em todos os compostos, sendo de 1, 3 e 15%, respectivamente. O pH de todos compostos também não apresentou variações significativas, estando todos em torno de 8. Os compostos foram considerados de boa qualidade e ideais para os solos estudados, os quais apresentavam pH igual a 5 e teores de N, P e K iguais a 0,08, 11 e 0,49%, respectivamente.

Devido ao seu valor nutricional, a *Eichhornia crassipes* também se apresenta como uma boa alternativa para alimentação de animais como porcos, patos e peixes. As baronesas podem ser utilizadas como matéria prima na confecção de rações ou servida em seu estado natural e misturada com outros resíduos vegetais. Esta aplicação das macrófitas tem sido vista como um meio de melhorar a qualidade nutricional para animais, especialmente em países em desenvolvimento (JAFARI, 2010). Lu, Fu e Yin (2008) investigaram os efeitos do uso da *Eichhornia crassipes* na alimentação de patos e os impactos na qualidade dos seus ovos. Verificou-se que houve aumentos de 9,79 e 2,36% na postura e no peso dos ovos, respectivamente, em comparação com as aves que não se alimentaram com baronesas.

Porém, apesar de seu alto valor nutricional, a reutilização de macrófitas após estas terem sido aplicadas no tratamento de efluentes é desencorajada tanto na produção de biofertilizantes como na alimentação animal. Caso se opte por estas destinações, é preciso que as plantas aquáticas sejam submetidas anteriormente a um tratamento para garantir que os poluentes impregnados sejam totalmente removidos, evitando intoxicação e envenenamento de animais ou poluição de solos. Em se tratando da *Eichhornia crassipes*, esta preocupação torna-se ainda mais relevante devido à sua conhecida capacidade de reter poluentes (JAFARI, 2010; FENG *et al.* 2017).

Além de sua aplicação como fonte de nutrientes, a *Eichhornia crassipes* também é uma opção viável para a geração de energia (CARLINI; CASTELLUCCI; MENNUNI, 2018; FENG *et al.* 2017). Bhui *et al.* (2018) avaliaram a produção de biogás utilizando as espécies de macrófitas aquáticas *Eichhornia crassipes* e *Salvinia molesta* (marrequinha) como substratos em um digestor de capacidade de 2 litros, com esterco de vaca como inóculo. Após 30 dias, obteve-se produção máxima de biogás de 406 L.kg⁻¹ com 63% de metano na digestão das baronesas com proporção inóculo e biomassa de 0,5:1 e de 330 L.kg⁻¹ e 60% de metano para a *Salvinia*, na proporção 1:1 de inóculo e macrófita.

O'Sullivan *et al.* (2010) realizaram testes comparando a produção de biogás através da digestão das macrófitas aquáticas *Eichhornia crassipes*, *Cabomba Caroliniana* (cabomba) e *Salvinia molesta* utilizando esterco de vaca como inóculo em reatores com capacidade de 200 litros, durante 80 dias de experimento. O reator contendo as baronessas apresentou uma maior produção de biogás, sendo de 267 L.kg⁻¹ contra 221 L.kg⁻¹ do reator contendo a cabomba e 155 L.kg⁻¹ no da *S. molesta*. Todas macrófitas obtiveram biogás com média de 50% de metano.

2.2.1.2.1 Biocombustível sólido

Além da possibilidade de uso para fertilizantes, nutrição animal e biogás, a biomassa gerada nos *wetlands* construídos também pode ser aplicada para a produção de biocombustíveis sólidos, uma vantajosa forma de reutilização com benefícios que vão além da destinação dos resíduos. Com o crescente aumento do consumo de combustíveis fósseis, é cada vez mais encorajada a substituição desses por fontes de energia renováveis (CUI *et al.*, 2022). Porém, apesar das vantagens ambientais, a queima direta de biomassas apresenta uma baixa eficiência térmica além de gerar quantidades consideráveis de material particulado devido a combustão incompleta (RATH *et al.*, 2018).

A confecção de biocombustíveis como pellets e briquetes é um dos meios utilizados para melhorar o desempenho de biomassas na queima. Ao comprimir os resíduos vegetais em uma forma cilíndrica, há uma melhora significativa em sua densidade aparente e redução de umidade e volume, favorecendo a combustão e até seu transporte e armazenamento (RATH *et al.*, 2018; REZANIA *et al.*, 2015).

A qualidade da combustão de biomassas é dependente de fatores como seus conteúdos de lignina, celulose, carbono, cinzas, matéria volátil, além de sua umidade (DAS *et al.* 2016; SRICOTH *et al.* 2017). A *Eichhornia crassipes* apresenta um teor baixo de lignina (menor que 5%) e alto de celulose (em torno de 30%), composição favorável para produção de biocombustíveis uma vez que a lignina age como barreira para a conversão energética, cobrindo a celulose e dificultando a hidrólise desta em açúcares fermentáveis (CARLINI; CASTELLUCCI; MENNUNI, 2018; HASAN *et al.* 2021). Em relação ao carbono, a *E. crassipes* apresenta um conteúdo em torno de 35%, valor semelhante ao encontrado em lenhosas e benéfico para o

poder calorífico de biocombustíveis. Porém, o baixo conteúdo de matéria volátil e alto teor de umidade (acima de 60%) e cinzas (em torno de 17%) são fatores limitantes para o poder calorífico das baroneas, podendo afetar a qualidade do biocombustível (SRICOTH *et al.* 2017).

Davies e Davies (2013) investigaram a produção de briquetes de aguapé, obtendo poder calorífico de 13.355,89 kJ.kg⁻¹, resultado próximo ao encontrado por Munjeri *et al.* (2016) (14.549,96 kJ.kg⁻¹) e Sricoth *et al.* (2017) (12.699,82 kJ.kg⁻¹). Os valores obtidos por todos os autores foram destacados devido ao seu potencial de substituir biocombustíveis produzidos por outras biomassas, como os de madeira, além de baixa geração de fumaça. Assim, além de garantir uma destinação útil para uma erva daninha, que se reproduz de forma descontrolada, a produção de biocombustíveis feitos por *E. crassipes* pode também ajudar a reduzir desmatamentos causados pela busca de lenhas (MUNJERI *et al.* 2016).

2.2.2 Aplicação de *wetlands* construídos no tratamento de efluentes oleosos

Desde a divulgação do primeiro *wetland* projetado para o tratamento de efluentes, patenteada em 1901 por Cleophas Monjeau, muita pesquisa vem sendo desenvolvida em busca do aprimoramento do dimensionamento e funcionamento destes sistemas (KADLEC; WALLACE, 2009). Com os avanços tecnológicos na década de 1990, os *wetlands* construídos passaram a apresentar resultados cada vez melhores, ganhando notoriedade em todo o planeta e despertando o interesse dos setores agrícolas e industriais (WANG *et al.*, 2020). *Wetlands* construídos vêm sendo aplicados na fitorremediação de efluentes oleosos desde sua popularização. Apesar de sua baixa biodegradabilidade, há registros na literatura de expressivas taxas de remoção desses contaminantes tóxicos (WU *et al.*, 2015).

Entre os tipos de *wetlands*, os de escoamento superficial são comumente escolhidos pelas indústrias por conta de sua operação fácil e de custo mais baixo que os subsuperficiais, além de seus benefícios para a biodiversidade e estética do local onde são instalados (DAL FERRO; IBRAHIM; BORIN, 2018; VYMAZAL, 2014). Além disso, o tratamento dos *wetlands* superficiais tem se mostrado eficiente para variados tipos de poluentes, incluindo os oleosos, um dos mais perigosos e abundantes do setor industrial (ALLEY *et al.* 2013; VYMAZAL, 2014; WU *et al.*

2015). Neste tipo de *wetland*, a volatilização, biodegradação, oxidação fotoquímica e sorção pelas plantas são bastante ativas, mecanismos estes os principais na remoção de óleos nas áreas alagadas (KADLEC; WALLACE, 2009; WALLACE; KNIGHT, 2006).

Alley *et al.* (2013) avaliaram a influência da profundidade da água de sistemas de *wetlands* construídos superficiais no tratamento de uma água produzida sintética, após esta passar por um separador óleo-água. No sistema de áreas alagadas com 15 e 23 centímetros, as remoções de compostos de óleo variaram de 94 a 95% e 3 a 33% no sistema de profundidades de 46 e 56 centímetros. Os resultados reforçam a importância de utilizar reservatórios rasos para os *wetlands* superficiais, com profundidade da água máxima de 40 centímetros. Profundidades maiores afetam diretamente na incidência de luz solar e na troca de oxigênio com a atmosfera, prejudicando os principais mecanismos de remoção de óleos dos *wetlands* construídos superficiais (ALLEY *et al.* 2013; KADLEC; WALLACE, 2009).

Pardue *et al.* (2014) estudaram a influência da vazão mássica no desempenho de sistemas de *wetlands* construídos. Os sistemas de *wetlands* superficiais e subsuperficiais obtiveram resultados semelhantes, apresentando taxas máximas de remoção, 97,3%, com vazão de 5 mg.min⁻¹. Em vazões em torno de 20 mg.min⁻¹, os sistemas atingiram as menores eficiências sendo de 67,7% nos *wetlands* superficiais e 69,3% nos subsuperficiais. Os autores relacionaram a redução da eficiência com as alterações ambientais provocadas pelo aumento da vazão mássica. Com o aumento da carga de óleo, há uma intensificação na atividade de micro-organismos aeróbicos e, conseqüentemente, um aumento no consumo de oxigênio dissolvido, prejudicando processos de oxidação importantes para o tratamento (PARDUE *et al.*, 2014).

Effendi, Munawaroh e Ayu (2017) utilizaram a planta da espécie *Vetiveria zizanioides* na fitorremediação de águas contaminadas com petróleo bruto. As dimensões dos *wetlands* construídos empregados foram de 45 cm de comprimento, 35 cm de largura e 25 cm de profundidade. Após 6 semanas de tratamento, 91,4% do óleo foi removido.

Mustafa *et al.* (2018) investigaram a performance de um *wetland* construído superficial em escala piloto no tratamento de água produzida, onde foram obtidas as eficiências de remoção de 93% de benzeno, 93% de tolueno, 98% de etilbenzeno,

91% de m e p-xileno e 87% de o-xileno. Foi constatado que a biodegradação foi o principal mecanismo de remoção de benzeno no *wetland* superficial proposto.

Wetlands construídos subsuperficiais vegetados com a macrófita emergente *Scirpus grossus* foram aplicados por Al-Baldawi *et al.* (2015) para fitorremediar um efluente contaminado com diesel. O sistema foi composto por quatro unidades de *wetlands*, cada uma medindo 180 cm de comprimento e 90 cm de largura e profundidade. Para os experimentos, foram produzidos efluentes oleosos contendo concentrações de 0,1%, 0,175% e 0,25% de volume de diesel em água. A remoção de TPH (*Total petroleum hydrocarbons*) na água após 72 dias de experimento foi de 81,5%, 71,4% e 66,6% nos efluentes com concentrações iniciais de 0,1%, 0,175% e 0,25% de diesel, respectivamente. As plantas cultivadas na concentração inicial de 0,1% apresentaram em média 53,37 mg.kg⁻¹ de TPH nas folhas e pecíolos e 41,41 mg.kg⁻¹ nas raízes. Nas cultivadas em concentração de 0,175% de diesel, verificou-se 121,79 mg.kg⁻¹ de TPH nas folhas e pecíolos e 64,35 mg.kg⁻¹ nas raízes. E, por fim, na concentração de 0,25% de diesel, as macrófitas apresentaram 109,79 mg.kg⁻¹ de TPH nas folhas e pecíolos e 56,99 mg.kg⁻¹ nas raízes.

Stefanakis *et al.* (2016) empregaram três *wetlands* construídos subsuperficiais em escala piloto no tratamento de água contaminada com compostos fenólicos e derivados de petróleo. Macrófitas emergentes da espécie *Phragmites australis* foram cultivadas nos *wetlands*, cujas dimensões foram de 590 cm de comprimento, 110 cm de largura e 120 cm de profundidade. Fenol e m-cresol foram 99% removidos após 8 meses de tratamento, enquanto que as remoções de MTBE (éter metil-terc-butílico) e benzeno atingiram eficiências de 52,8 e 82,2%, respectivamente.

2.3 INEDITISMO E ORIGINALIDADE

A utilização de *wetlands* construídos em tratamento de efluentes está se tornando uma prática frequentemente mencionada na literatura. Porém, ainda são poucos os relatos de *wetlands* em escala industrial, principalmente os superficiais, para o tratamento de águas oleosas. As espécies de macrófitas também são limitadas para este tipo de efluente, sendo predominante o uso de plantas emergentes fixadas em substrato. Outra dificuldade é a determinação do volume de controle da área alagada, definido constantemente por margens em terra batida.

Com o passar do tempo, o escoamento do efluente provoca erosões nesse tipo de *wetland*, modificando as limitações do volume e afetando parâmetros hidráulicos, como o tempo de retenção. Além destas limitações, são raros os dimensionamentos que favoreçam o controle de aspectos hidráulicos na operação das áreas alagadas artificiais.

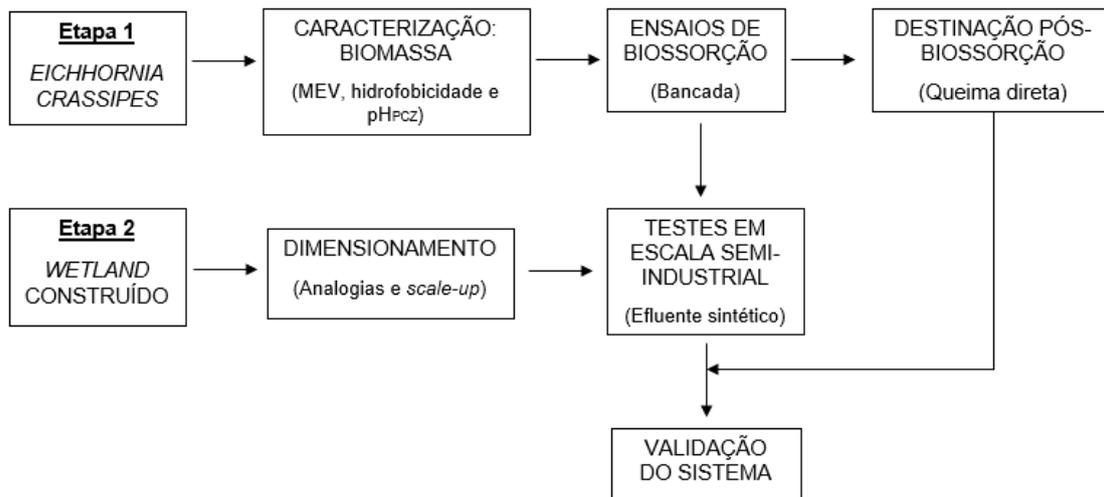
Desta forma, o ineditismo e a originalidade desta pesquisa correspondem ao desenvolvimento e aplicação semi-industrial de um *wetland* construído superficial com modelo de dimensionamento baseado em condutos livres, o qual proporcionou a obtenção de um volume de controle bem definido (canal aberto) para uma melhor eficiência hidráulica e, conseqüentemente, melhor desempenho. Destaca-se também a escolha da espécie da macrófita flutuante *E. crassipes*, sem registros prévios na literatura de sua aplicação em *wetlands* construídos para tratamento de efluentes oleosos, apesar de propriedades favoráveis para a biossorção desses poluentes. Além de explorar o promissor aspecto biossortivo da *E. crassipes*, neste trabalho também foi realizado um estudo inédito sobre o reuso como opção para destinação de macrófitas aquáticas impregnadas com óleo, com o objetivo de reduzir ao máximo a quantidade de resíduos gerados pelo *wetland* construído através de soluções ambientalmente seguras e viáveis.

Portanto, além de apresentar uma combinação de características operacionais nunca antes vista na literatura de *wetlands* construídos, o sistema de tratamento de efluente validado neste trabalho também é sustentável, uma vez que é proposta não apenas a aplicação de uma espécie de macrófita considerada como erva daninha, mas também o reaproveitamento do resíduo dessa planta.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo desenvolvido neste trabalho foi conduzido em duas etapas, como demonstrado na Figura 8, nas quais se tornou possível uma melhor compreensão acerca da *Eichhornia crassipes* (Etapa 1) e do *wetland* construído superficial proposto (Etapa 2). A Etapa 1, executada em laboratório, foi composta pela caracterização da biomassa seca das baronessas, por ensaios de bioissorção e pela investigação sobre a destinação das macrófitas impregnada por óleo. Informações obtidas sobre a bioissorção durante a Etapa 1 foram utilizadas na Etapa 2, para o dimensionamento e testes de um *wetland* construído superficial em escala semi-industrial.

Figura 8 – Etapas do estudo sobre a bioissorção de óleo pela *Eichhornia crassipes* em *wetlands* construídos



Fonte: A autora (2021).

Os experimentos laboratoriais foram executados no Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água (LAMSA) da Universidade Federal de Pernambuco. Os ensaios em escala semi-industrial ocorreram na indústria química ASA (Recife, Pernambuco).

3.1 ETAPA 1: ESTUDOS EM BANCADA DA BIOSSORÇÃO DA *EICHHORNIA CRASSIPES*

3.1.1 Coleta das baronesas e preparação da biomassa seca

As macrófitas da espécie *Eichhornia crassipes* utilizadas neste trabalho foram coletadas em um açude localizado no bairro de Apipucos (Recife-PE) (Figura 9). Após serem lavadas grosseiramente para remoção de detritos presos nas raízes e folhas, as macrófitas foram cultivadas durante 10 dias em baldes contendo 15 litros de água da torneira, localizados na área externa próxima ao LAMSA, para retiradas de impurezas remanescentes. À medida que eram retiradas dos baldes para serem utilizadas nos experimentos, outras macrófitas foram coletadas e cultivadas.

Figura 9 – Macrófitas aquáticas no açude de Apipucos (Recife-PE)

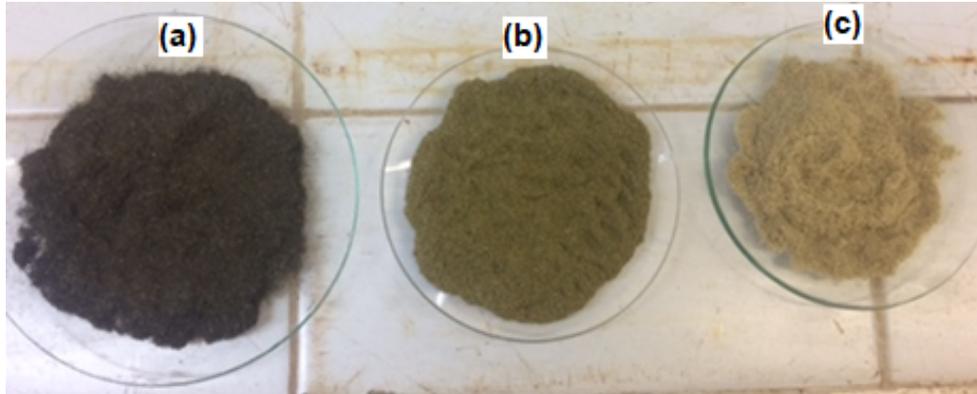


Fonte: A autora (2019).

Por critério das metodologias, as caracterizações da *Eichhornia crassipes*, foram realizadas utilizando material seco. Portanto, para a preparação do bioissorvente, as baronesas foram submetidas a uma semana de secagem à sombra, com o intuito de reduzir a umidade, sendo posteriormente secadas em estufa, onde permaneceram por 48h a $60 \pm 5^\circ\text{C}$. As macrófitas secas foram separadas em três frações, raízes, pecíolos (caules) e folhas, e trituradas em moinho de facas modelo Pulverisette 14, da marca Fritsch, no Laboratório Integrado de Tecnologia Mineral,

também localizado na UFPE. O material triturado foi peneirado manualmente, obtendo-se partículas com granulometrias de 30 e 50 mesh (Figura 10).

Figura 10 – Raízes (a), folhas (b) e caules (c) com granulometria de 50 mesh



Fonte: A autora (2019).

3.1.2 Caracterização da *Eichhornia crassipes* como bioissorvente

Objetivando-se obter mais informações acerca de parâmetros importantes para a bioissorção de óleos, foi realizada a caracterização da *Eichhornia crassipes* através de ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura, pH do ponto de carga zero, flutuabilidade e molhabilidade. Apesar do tratamento do efluente oleoso nos *wetlands* construídos ocorrer por meio das baroneas *in natura*, optou-se por utilizar a biomassa seca das macrófitas (Figura 10) na caracterização, com o intuito de reproduzir fielmente as metodologias propostas pela literatura para cada ensaio.

3.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada na caracterização morfológica do material sorvente. As micrografias obtidas pela MEV fornecem informações relevantes da estrutura da superfície. A técnica também é utilizada para confirmar a adsorção, avaliando a presença do adsorvato e as modificações na estrutura porosa (SARKAR; RAHMAN; BHOUMIK, 2017). Para a análise, foi utilizado um microscópio de varredura eletrônica da marca Zeiss, modelo LEO SRV-32, seguindo o manual do equipamento. Antes da análise, as amostras foram fixadas em uma fita de carbono com o objetivo de aumentar a condutividade. As fitas de

carbono foram mantidas em repouso em um dessecador para redução de qualquer umidade remanescente. A voltagem de aceleração foi mantida em 15 kV.

3.1.2.2 pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH exerce uma importante influência nos processos de sorção, uma vez que se relaciona diretamente com a interação entre o material sorvente e as espécies a serem sorvidas. A avaliação desse parâmetro pode ser realizada através do ponto de carga zero, valor do pH em que a superfície do sorvente apresenta carga elétrica neutra, ou seja, um balanço entre as cargas positivas e negativas. Conhecendo o pH_{PCZ} do material, torna-se possível prever o comportamento da sorção (SINGHA *et al.* 2012).

Foram determinados separadamente os valores de pH_{PCZ} para os três materiais sorventes (folhas, pecíolos e raízes) oriundos da macrófita da espécie *Eichhornia crassipes*, após secagem em estufa a $60 \pm 5^\circ\text{C}$ e trituração. Nos experimentos foram colocados 0,05 g de cada parte a ser estudada da baronesa em contato com 50 mL de água destilada, realizando 11 ensaios em duplicata, variando o pH inicial de 1 a 11 utilizando ácido clorídrico P.A. e hidróxido de sódio P.A., ambos da marca Dinâmica. Após 24h sob agitação de 150 rpm em um *shaker* modelo MA-420, da marca Marconi, os ensaios foram submetidos a uma nova leitura de pH. Com os dados obtidos das medições, construiu-se o gráfico pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ através do qual foi possível determinar o pH_{PCZ} , observado a partir do momento que o pH_{final} atingiu valores constantes (ROMERO-GUZMÁN *et al.* 2013).

3.1.2.3 Flutuabilidade

A flutuabilidade é um dos principais parâmetros avaliados quando o sorvente é destinado para remoção de um poluente disperso na água. Quanto maior a flutuabilidade do sólido, mais indicado será o seu uso no tratamento de efluentes oleosos e na remediação *in situ* de derramamentos de petróleo no mar (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018; RANI *et al.* 2014).

O método utilizado para observar a flutuabilidade da *Eichhornia crassipes* foi o apresentado por Rani *et al.* (2014) e descrito na norma F726-17: *Standard Test*

Method for Sorbent Performance of Adsorbents for use on Crude Oil and Related Spills da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2017). Foram pesadas 1g de cada material seco e triturado das raízes, pecíolos e folhas. Posteriormente, cada parte foi adicionada à 250 mL de água destilada em um béquer de 500 mL de capacidade, permanecendo em repouso. Após 15 minutos, foi observado o comportamento de cada fração da *Eichhornia crassipes*, comparando a massa de material flutuante com a inicialmente inserida em cada béquer. Os ensaios foram executados em triplicata.

3.1.2.4 Molhabilidade

A molhabilidade, ou seja, a tendência de um fluido de se aderir na superfície de um sólido fornece informações relevantes para o estudo da bio-sorção de óleos. Através desses testes, é identificada a hidrofobicidade do material sólido, uma vez que líquidos tenderão a molhar mais facilmente superfícies que possuam a mesma polaridade. Esta afinidade também é utilizada para indicar se o bio-sorvente terá uma boa capacidade de sorção do líquido em questão (YANG; CHEN; ZHANG, 2014; DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018).

As molhabilidades das frações da *E. crassipes* foram determinadas através da ascensão capilar, seguindo a metodologia proposta por Yang, Chen e Zhang (2014) baseada pelo método de Washburn (JAINE; MUCALO, 2015). Tubos de vidro com 40 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro foram preenchidos manualmente por folhas, pecíolos e raízes triturados da *Eichhornia crassipes*, com cerca de 50 mesh. Com suas extremidades inferiores seladas por lã de vidro, os tubos foram inseridos em béqueres contendo o líquido a ser estudado: hexano ou água. O tempo e a altura iguais a zero foram considerados quando os níveis de líquido dentro dos tubos e dos béqueres estavam iguais. A ascensão capilar foi verificada através da altura do líquido no tubo de vidro empacotado a cada 30 segundos, durante 10 minutos.

3.1.3 Ensaios de bio-sorção

Com o intuito de investigar o comportamento e a eficiência das baronessas no tratamento de efluentes oleosos, optou-se por realizar os testes de sorção em escala

macroscópica. Para criar um ambiente mais próximo da realidade encontrada em *wetlands* construídos, onde comumente são aplicadas as plantas aquáticas inteiras para a fitorremediação de efluentes, foi desenvolvido um arranjo de bancada simples e que permitisse a utilização de macrófitas inteiras e vivas. Com o objetivo de reduzir o máximo de erro possível, os testes foram executados com macrófitas que apresentaram uma massa média de 80 ± 5 g.

3.1.3.1 Efluente oleoso sintético

Os efluentes sintéticos utilizados nos ensaios em laboratório foram produzidos a partir de 500 mL de água destilada e massas variáveis de um óleo combustível pesado (Figura 11), doado pela Centrais Elétricas da Paraíba S.A. – EPASA. A densidade do óleo foi determinada tensiômetro Attension Sigma 700, seguindo instruções do manual do referido equipamento. A densidade foi calculada por meio de um *software* do equipamento, utilizando o princípio de Arquimedes, quantificando a força necessária para reter uma sonda esférica de vidro inserida em um recipiente próprio do tensiômetro contendo OCB1. A viscosidade do óleo combustível foi determinada através do copo Ford N°4 seguindo a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 5849:2015. A caracterização do óleo combustível também contemplou a determinação de seus grupos funcionais através de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), utilizando espectrômetro modelo IFS 125 (Bruker), com leitura de amostras no alcance de 3500 a 500 cm^{-1} .

Figura 11 – Efluente oleoso sintético



Fonte: A autora (2019).

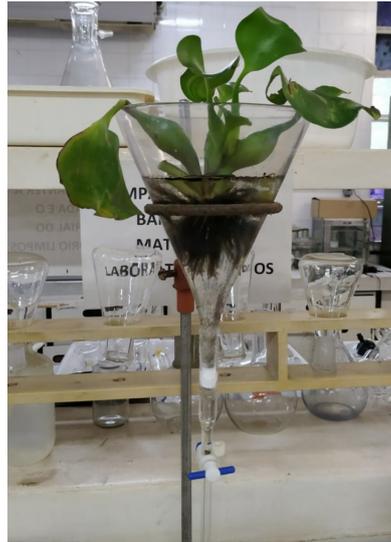
Para quantificar a variação da concentração de óleo nos experimentos, preferiu-se realizar análises na fase líquida ao invés da sólida. Esta escolha foi motivada pela busca de reduzir a incidência de erros, uma vez que a determinação de óleo presente na biomassa seria através de métodos sem grandes precisões como a avaliação de ganho de massa ou por extração. Através da comparação de massas das macrófitas antes e depois da sorção, a diferença de massa ocorrida não estaria relacionada apenas à presença de óleo, mas também com a sorção da água, sendo necessária uma técnica adicional para determinar a massa relacionada à água. Por sua vez, caso fosse optado a extração do OCB1 impregnado nas macrófitas, o solvente não removeria apenas o óleo mineral, mas também compostos próprios das plantas, que poderiam influenciar numa determinação de concentração duvidosa (BAYIK; ALTIN, 2018; SILVA *et al.* 2015).

A metodologia escolhida para análise da concentração do OCB1 nos testes de sorção em bancada foi a espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-vis), por se tratar de uma técnica simples e com boa precisão. A viabilidade do uso da metodologia na análise do óleo pesado foi avaliada através de uma varredura no Espectrofotômetro UV-Vis Pharo 300, entre os comprimentos de onda de 200 a 410 nm em soluções em duplicata com concentrações variando de 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 e 0,05 kg.m⁻³ de OCB1 em hexano, solvente escolhido para as análises. Tais valores foram escolhidos com base nos limites impostos pela Resolução CONAMA 430/2011, que determina que o efluente só poderá apresentar 0,02 kg.m⁻³ de óleo mineral (BRASIL, 2011). O volume do solvente permaneceu o mesmo em todas as soluções, alterando-se apenas a massa do óleo. Após a varredura, foi preparada a curva de calibração através do método de padrão externo em meio hexano (KICH; BÖCKEL, 2017). A solução estoque foi preparada a partir de 0,024 g de OCB1 e 50 mL de n-hexano P.A. da marca Dinâmica. Da solução estoque, foram retiradas alíquotas para preparação de soluções com concentrações iguais a 0,005, 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,1, 0,12 e 0,15 kg.m⁻³. As curvas da varredura e de calibração estão no Apêndice A.

3.1.3.2 Evolução da bioissorção com o tempo

Os experimentos de bioissorção em escala de bancada foram realizados em funis de vidro com capacidade de 0,5 m³ adaptados com instalação de torneiras na haste, as quais permitiram controlar a drenagem do fluído (Figura 12).

Figura 12 – Ensaio de bioissorção com macrófitas *in natura* em funil adaptado



Fonte: A autora (2019).

Para cada funil nos ensaios da influência do tempo na bioissorção, foram adicionados 0,5 m³ de água oleosa sintética com concentração de 0,08 kg.m⁻³. Antes de inserir as macrófitas, o pH de cada água oleosa foi medido. As macrófitas *in natura*, limpas e previamente pesadas, foram inseridas nos funis contendo água oleosa, permanecendo em contato durante os tempos de 300, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 18000 e 21600 segundos. No fim de cada ensaio, as macrófitas foram suspensas até que não escoasse mais água por suas raízes (aproximadamente 1 minuto).

Com o fim do escoamento das macrófitas, a fase aquosa presente no funil foi drenada até as proximidades da lâmina d'água e transferida para béqueres. A água oleosa remanescente no funil foi drenada para um balão de separação. Os béqueres contendo água drenada do funil foram verificados e, quando apresentaram resquícios de óleo, tiveram seus conteúdos transferidos para o balão de separação

contendo a fase oleosa. Foi adicionada 1 gota de HCl de concentração 1 M no balão de separação, com o objetivo de acidificar a amostra e facilitar a separação.

Após remoção do conteúdo aquoso, o funil adaptado onde foram realizados os experimentos foi lavado com hexano várias vezes até a remoção do óleo aderido nas paredes. O hexano e óleo removido na lavagem foram transferidos também para o balão de separação. Após agitar vigorosamente por aproximadamente 2 minutos, aliviando a pressão, o balão foi colocado em repouso em um suporte para separar as fases.

Com a confirmação da separação, foi drenada a fase aquosa do balão de decantação. A fase orgânica, contendo óleo e hexano, foi transferida para um balão de 50 mL, sendo o volume deste completado com hexano. Desta solução, foram retiradas 3 alíquotas de 5 mL, sendo cada uma transferida para 3 balões de 50 mL. Os balões foram completados com hexano, homogeneizados, e lidos no Espectrofotômetro UV-Vis Pharo 300, utilizando cubeta de quartzo. A eficiência de remoção de óleo pelas macrófitas foi determinada pela Equação 1, descrita na seção 2.1.2.2.1.

3.1.3.3 Efeito da concentração inicial do óleo sobre a biossorção

Para avaliar a influência da variação da concentração inicial na remoção de OCB1 pelas macrófitas, foram produzidas águas oleosas sintéticas de concentrações de 0,08, 0,16, 0,24, 0,32, 0,4 e 0,48 kg.m⁻³. Os efluentes foram introduzidos nos funis juntamente com as macrófitas. Após 2 horas, as amostras foram analisadas através da mesma metodologia utilizada para os experimentos de cinética. A eficiência de remoção de óleo pelas macrófitas foi determinada pela Equação 1.

3.1.4 Destinação sustentável das baronesas pós-sorção: pellets

Por se tratar de um poluente tóxico, o óleo mineral pesado impregnado nas baronesas representa um grande risco de poluição do meio ambiente e, conseqüentemente, para a saúde pública, caso as plantas aquáticas sejam descartadas ou reaproveitadas de forma incorreta. Portanto, tornou-se

imprescindível realizar estudos para buscar a melhor destinação para as macrófitas aquáticas após os testes de sorção com óleo mineral pesado, com o intuito de garantir a sustentabilidade do tratamento proposto neste trabalho para efluentes oleosos.

Após revisão bibliográfica, verificou-se que entre as opções relatadas na literatura, a confecção de pellets mostrou-se ser a destinação mais adequada para as macrófitas aquáticas após sorção de OCB1, uma vez que este óleo por ser combustível poderia conferir à biomassa um maior potencial energético. Para avaliação da viabilidade desta destinação, macrófitas aquáticas da espécie *Eichhornia crassipes*, coletadas no Açude de Apipucos, foram cultivadas em quatro baldes, sendo dois com apenas água e os outros dois contendo água oleosa com concentração $0,15 \text{ kg.m}^{-3}$ de OCB1. Após 24 horas, todas as macrófitas foram retiradas dos baldes e expostas ao sol durante 1 hora, sendo posteriormente submetidas à estufa para secagem a 80°C (Figura 13).

Figura 13 – Secagem na estufa de macrófitas para confecção dos pellets



Fonte: A autora (2020).

Periodicamente, a cada 40 minutos, a massa e a umidade das macrófitas foram determinadas através de uma termobalança (IV2500, marca Gehaka) (Figura 14). As amostras foram retiradas da estufa após atingirem massa constante e umidade de 13%, valor considerado ideal para um desempenho de biocombustíveis (SRICOTH *et al.* 2017). Após secagem e maceração, a biomassa foi introduzida em um tubo redondo de alumínio com diâmetro interno de 35,10 mm, onde foi prensada para a confecção de pellets, contendo cada um aproximadamente 15 g.

Figura 14 – Verificação da umidade de pellets de macrófitas



Fonte: A autora (2020).

A quantificação da energia liberada na queima dos pellets foi realizada através da determinação de seu Poder Calorífico Inferior (PCI), utilizando um Calorímetro

modelo 1341, da Parr Instrument Company, e seguindo a metodologia especificada na norma D5865-19 “Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke” da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2019).

3.2 ETAPA 2: TRATAMENTO DE EFLUENTE OLEOSO EM WETLAND CONSTRUÍDO SUPERFICIAL SEMI-INDUSTRIAL

3.2.1 Dimensionamento

O *wetland* construído proposto neste trabalho foi idealizado para ser a etapa final de um Cabeça de Série de um sistema híbrido semi-industrial de tratamento de efluentes oleosos, sucedendo decantador e um flotor por ar dissolvido (FAD). Na Figura 15, tem-se a simulação da estrutura e configuração do sistema de tratamento, confeccionada no *software SketchUp*.

Figura 15 – Simulação do sistema híbrido semi-industrial de tratamento de efluentes



Fonte: A autora (2020).

Para a concepção do *wetland* construído superficial integrante do Cabeça de Série, foi realizado o aprimoramento do dimensionamento proposto em etapas anteriores do projeto (NASCIMENTO, 2016), onde foi desenvolvido um protótipo de *wetland* construído superficial, confeccionado em policarbonato e dimensionado a partir de analogia com um decantador contínuo horizontal.

Após atualização da revisão bibliográfica, verificou-se a semelhança entre as áreas alagadas superficiais e os canais abertos, e os benefícios que tal analogia poderia oferecer (KADLEC; WALLACE, 2009; VYMAZAL, 2014). Portanto, unindo parâmetros de decantadores contínuos e condutos livres, foi elaborado um novo modelo de dimensionamento de *wetland* construído superficial, capaz de aprimorar a hidráulica e, conseqüentemente, a eficiência de tratamento do sistema.

Considerando critérios de decantadores, o comportamento hidráulico do *wetland* construído foi projetado através de seu número de Reynolds de turbulência (Equação 8) calculado a partir da velocidade da fase contínua (Equação 9) e do diâmetro hidráulico (Equação 10), descritos na seção 2.1.3.2.1.

Adotando-se a analogia com condutos livres, o *wetland* construído superficial proposto pode se assemelhar a um canal retangular otimizado. Para uma máxima eficiência hidráulica, a largura de um canal deve ser igual ao dobro de sua altura (CHAUDHRY, 2008). Aplicando este conceito na Equação 8, a velocidade da fase contínua é atualizada para a Equação 26.

$$v_c = \frac{Q_m}{2a^2} \quad (26)$$

Sendo: a, altura da lâmina d'água no *wetland* construído superficial (m); b, largura do *wetland* construído (m).

Através da analogia com condutos livres, a área e o perímetro molhado do *wetland* construído também podem ser equivalentes a um canal retangular otimizado. Assim, o diâmetro hidráulico passa a ser descrito pela Equação 27. Substituindo as Equações 26 e 27 na Equação 7, obtém-se o número de Reynolds para o *wetland* construído superficial, baseado nas analogias de decantadores e condutos livres.

$$D_H = \frac{4(2a^2)}{(2a+2a)} = 2a \quad (27)$$

$$Re = \frac{Q_m \rho_c}{a \mu_c} \quad (28)$$

A escolha das dimensões do Cabeça de Série foi baseada nas utilizadas no protótipo, o qual apresentou um ótimo desempenho em testes laboratoriais (NASCIMENTO, 2016). Projetou-se, portanto, o *wetland* construído semi-industrial com 24 m de comprimento total, o dobro do utilizado no protótipo (12 m), tendo em vista a estimativa que no Cabeça de Série o efluente tratado teria, em média, o dobro de concentração do que foi testado anteriormente. A largura e a altura da lâmina d'água para o *wetland* de escala semi-industrial foram, respectivamente, 0,4 e 0,8 m, obedecendo o critério de otimização de canais abertos. Outra modificação feita em comparação ao protótipo foi a adição de um vertedouro retangular e um reservatório de água tratada após a saída do *wetland* construído. Tais adições foram concebidas para melhorar o controle hidráulico e permitir uma melhor visualização da eficiência de tratamento.

O *wetland* construído foi confeccionado a partir de alvenaria, com paredes internas revestidas com cerâmicas, com o objetivo de garantir uma maior durabilidade e resistência ao sistema. Na Figura 16, tem-se uma fotografia do *wetland* construído semi-industrial povoado com *Eichhornia crassipes* pronto para a realização dos testes experimentais.

Figura 16 – *Wetland* construído superficial semi-industrial



Fonte: A autora (2019).

3.2.2 Testes experimentais no wetland construído semi-industrial

A eficiência de *wetlands* construídos é afetada por diversos fatores, que se relacionam intimamente com o tipo de escoamento e vegetação utilizada. Em *wetlands* superficiais povoados por macrófitas flutuantes, como apresentado neste

trabalho, a remoção de resíduos oleosos tende a ser influenciada, principalmente, pela concentração inicial de óleo e tempo de residência, além das características próprias das plantas como sua morfologia e hidrofobicidade (PUGLIESE *et al.* 2020; RAMACHANDRAN, 2018; WAHI *et al.* 2013).

Portanto, para a análise da eficiência de tratamento de efluentes oleosos no *wetland* construído semi-industrial, foram selecionadas como variáveis de estudo a concentração inicial de óleo e vazão volumétrica de entrada do efluente. O pH do efluente e a taxa de ocupação das macrófitas, apesar de também serem importantes para o desempenho das áreas alagadas, foram mantidos constantes. Optou-se manter o pH entre 7 e 7,5 durante os ensaios por ser o valor comumente apresentado no efluente real que será tratado no Cabeça de Série. Em se tratando do povoamento das macrófitas, foi mantida uma ocupação de 75% da área do *wetland* construído pelas baroneas, por já ter sido comprovada, em trabalhos anteriores, que tal razão é a mais eficiente para o uso de *Eichhornia crassipes* em tratamento de efluentes (NASCIMENTO *et al.* 2020). A manutenção da área ocupada pelas macrófitas foi feita através de podas semanais.

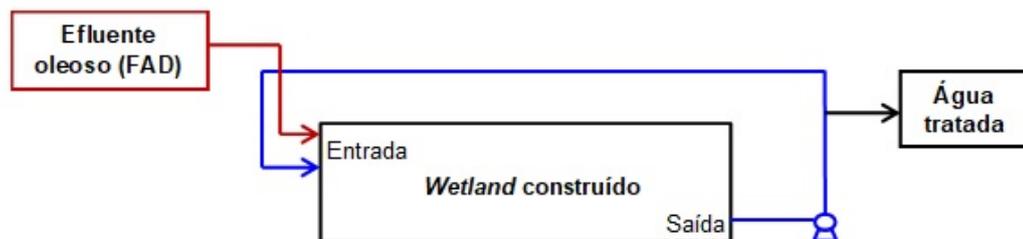
Valores de concentração inicial de óleo e vazão volumétrica de entrada foram investigados em etapas anteriores do projeto, permitindo assim um conhecimento prévio do comportamento apresentado pelo sistema de tratamento (NASCIMENTO *et al.* 2020). Portanto, por compreender apenas duas variáveis, as quais foram anteriormente estudadas, optou-se por executar nesta etapa final de estudo um delineamento composto central rotacional (DCCR) (KIRAN *et al.* 2016; SOUZA; AZERÊDO; SILVA, 2018). Com a aplicação do DCCR foram planejados experimentos direcionados para encontrar as condições de concentração inicial e vazão volumétrica de entrada capazes de proporcionar uma máxima eficiência. Os testes no *wetland* construído foram executados em quintuplicata e seguiram DCCR de 2² com 4 replicatas no ponto central apresentado na Tabela 3. Os tempos de residência para cada vazão estão no Apêndice B. A análise estatística foi realizada utilizando o software *STATISTICA*, versão 10.

Tabela 3 – Fatores e níveis do delineamento composto central rotacional 2²

Fatores	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Vazão volumétrica de entrada x 10 ⁻⁵ (m ³ .s ⁻¹)	4,98	5,55	6,94	8,33	8,91
Concentração inicial de óleo (kg.m ⁻³)	0,04	0,05	0,075	0,1	0,11

Fonte: A autora (2020).

A coleta e limpeza das macrófitas para os experimentos em escala semi-industrial foram semelhantes ao ocorrido na Etapa 1. Para a execução dos experimentos foi realizada uma adaptação no sistema de tratamento, cujo esquema está ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Adaptações no *wetland* construído semi-industrial

Fonte: A autora (2020).

O Flotador por Ar Dissolvido (FAD), equipamento que antecede o *wetland* construído, foi utilizado como reservatório onde foi preparado e armazenado o efluente oleoso sintético. Para manter o nível da água durante os experimentos, foi instalada uma bomba na saída do *wetland* que, além de recircular o fluxo, também enviava uma parcela deste para um tanque de água tratada na mesma vazão da entrada do efluente oleoso (Figura 18).

Figura 18 – Detalhes da entrada (esquerda) e saída (direita) do *wetland* construído



Fonte: A autora (2020).

O efluente oleoso sintético foi produzido a partir de OCB1, água e lauril sulfato de sódio, com o intuito de reproduzir as águas residuárias de lavagens de pisos de usinas. A proporção de massa de lauril e de óleo utilizada foi de 1:6 (SILVA *et al.* 2015). A análise da concentração do efluente foi realizada seguindo a mesma metodologia adotada nos testes em escala de bancada, espectrofotometria de absorção no UV-Vis após extração por hexano.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

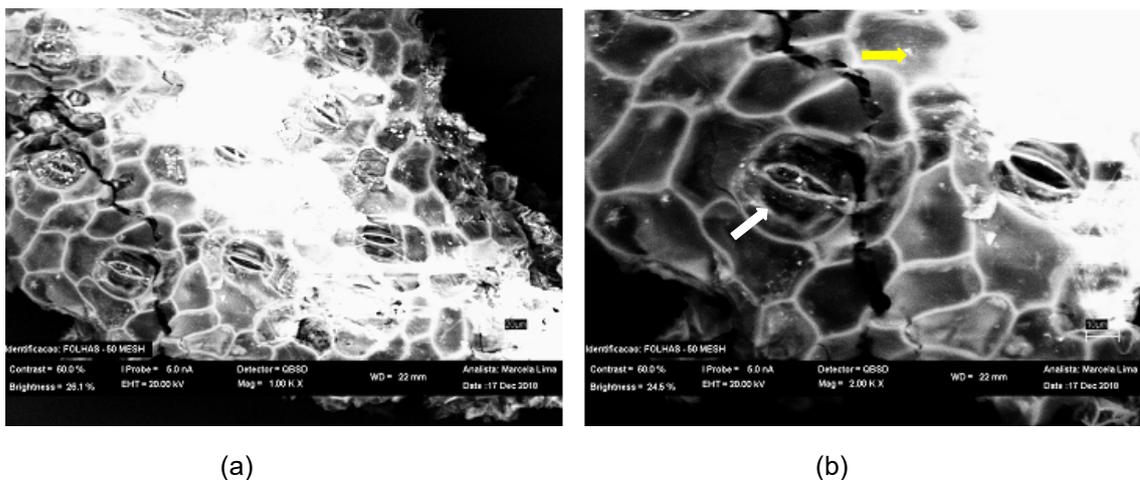
4.1 ETAPA 1: *EICHHORNIA CRASSIPES*

4.1.1 Caracterização da *Eichhornia crassipes* como bioissorvente

4.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através das análises obtidas pelo MEV, foi possível realizar uma avaliação da morfologia da superfície das três partes principais da *Eichhornia crassipes*. Na Figura 19 estão expostas as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura das folhas.

Figura 19 – Análise MEV de amostra das folhas secas da *Eichhornia crassipes* nas ampliações de 1000x (a) e 2000x (b)

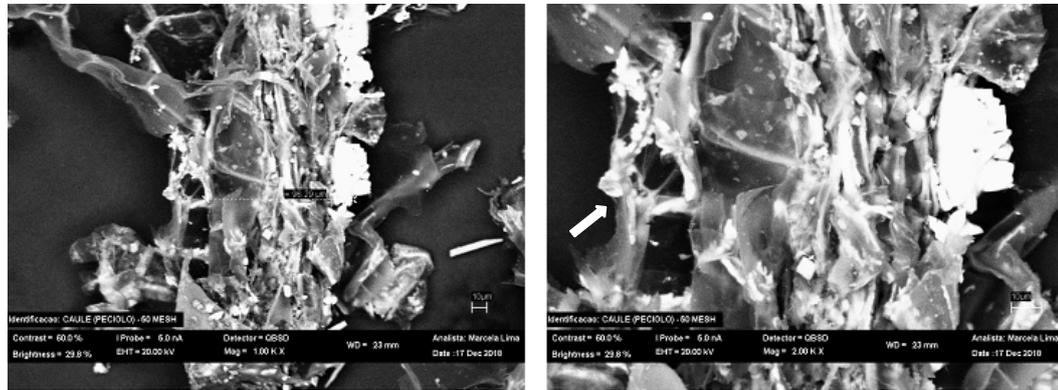


Fonte: A autora (2019).

Micrografias das folhas da *Eichhornia crassipes* semelhantes às apresentadas na Figura 19 foram obtidas por Komy, Abdelraheem e Ismail (2013), Rani *et al.* (2014), Romero-Guzmán *et al.* (2013), Sumanjit *et al.* (2015), Xiao *et al.* (2017) e Yang, Chen e Zhang (2014). Na Figura 19b, é possível observar os estômatos (sinalizado pela seta branca na imagem), estruturas responsáveis pelas trocas gasosas, e as células epidérmicas envolvidas por uma fina camada de cutícula. De acordo com Rani *et al.* (2014), o aspecto liso e esbranquiçado destacado pela seta amarela na Figura 19 é um indício da presença de uma cera vegetal, comumente

encontrada nas cutículas da epiderme de folhas. As micrografias dos pecíolos da *Eichhornia crassipes* encontram-se na Figura 20.

Figura 20 – Análise MEV de amostra dos pecíolos secos da *Eichhornia crassipes* nas magnificações de 1000x (a) e 2000x (b)



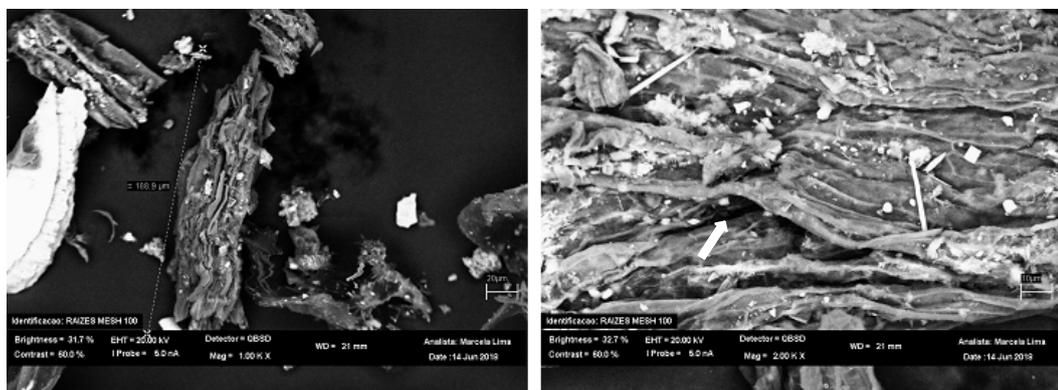
(a)

(b)

Fonte: A autora (2019).

Assim como o das folhas, as micrografias dos pecíolos também confirmam a anatomia da *Eichhornia crassipes* divulgada na literatura. Os espaços ocultos com tamanhos variados, sinalizados pela seta branca na Figura 20b, estão associados às células parenquimáticas e às cavidades preenchidas por ar que compõem a epiderme dos pecíolos (MAHMOOD *et al.* 2005; RANI *et al.* 2014; XIAO *et al.* 2017; YANG; CHEN; ZHANG, 2014). Na Figura 21, estão expostas as micrografias das raízes da *Eichhornia crassipes*.

Figura 21 - Análise MEV de amostra das raízes secas da *Eichhornia crassipes* nas magnificações de 1000x (a) e 2000x (b)



(a)

(b)

Fonte: A autora (2019).

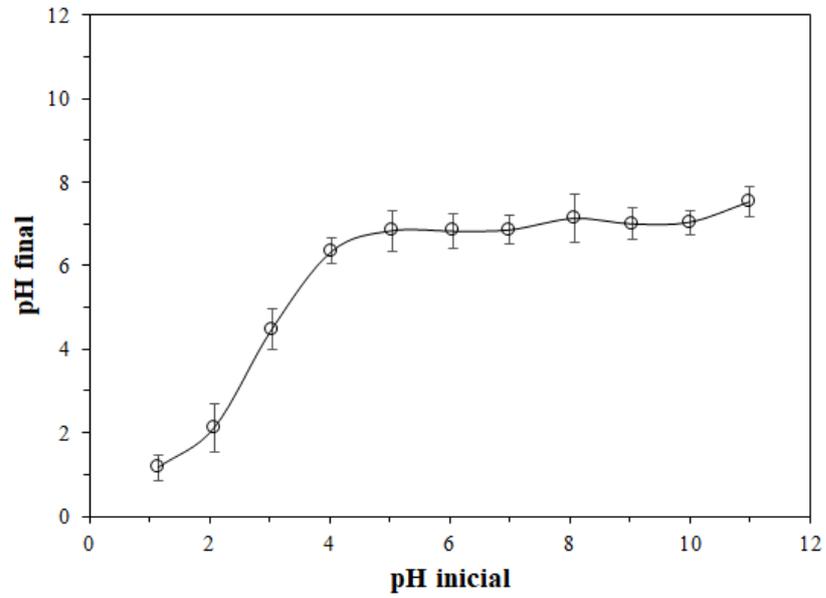
Imagens similares das raízes da *Eichhornia crassipes* foram obtidas por Li *et al.* (2013), Li *et al.* (2016) e Lin *et al.* (2018). As raízes das baronesas são compostas por diversas camadas celulares sobrepostas, sinalizadas pela seta branca na Figura 21b A epiderme, a camada celular mais externa, é composta por paredes celulares finas e irregulares, o que confere o aspecto rugoso observado na superfície das raízes. As camadas abaixo da epiderme das raízes da *Eichhornia crassipes* são compostas por células parênquimas e por espaços vazios, favoráveis para a sorção de óleos (MAHMOOD *et al.* 2005; VITÓRIA *et al.* 2015).

Tanto nas imagens das folhas, como nas dos pecíolos e raízes, expostas nas Figura 19 a Figura 21, é possível observar a presença de espaços vazios, locais com potencial para a retenção das moléculas de óleo. Oliveira (2010) observou a mesma estrutura nas baronesas e a associou aos tecidos vegetais parenquimáticos, os quais são compostos por diversos espaços intercelulares e cuja função, entre outras, é reter dióxido de carbono (PEREIRA *et al.* 2011). A sorção de óleos é favorecida por essas cavidades da *Eichhornia crassipes*, pois, além de proporcionar uma maior área superficial, a estrutura oca também favorece a ascensão capilar, uma vez que as cavidades da fibra vegetal funcionam como tubos capilares. (DONG; CAO; XU, 2016; WAHI *et al.* 2013; YANG; CHEN; ZHANG, 2014).

4.1.1.2 pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

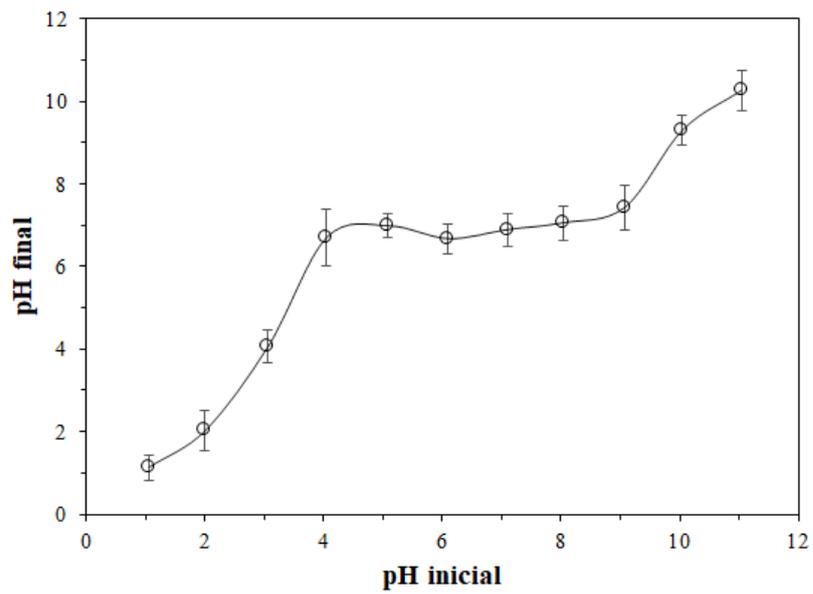
Os gráficos de pH_{PCZ} das folhas, dos pecíolos e das raízes da espécie *E. crassipes* (biomassa seca) estão expostos nas Figura 22, Figura 23 e Figura 24, respectivamente. De acordo com os gráficos das Figura 22 a Figura 24, é possível observar que as três partes das macrófitas obtiveram valores próximos de pH_{PCZ} . No experimento com as folhas, o equilíbrio de cargas positivas e negativas na superfície é atingido em torno do pH_{final} 6,8. Nos caules, o pH_{PCZ} foi aproximadamente igual a 7. Por fim, para as raízes, foi determinado um valor de pH_{PCZ} em torno de 7,4.

Figura 22 – Ponto de carga zero das folhas secas das baronesas



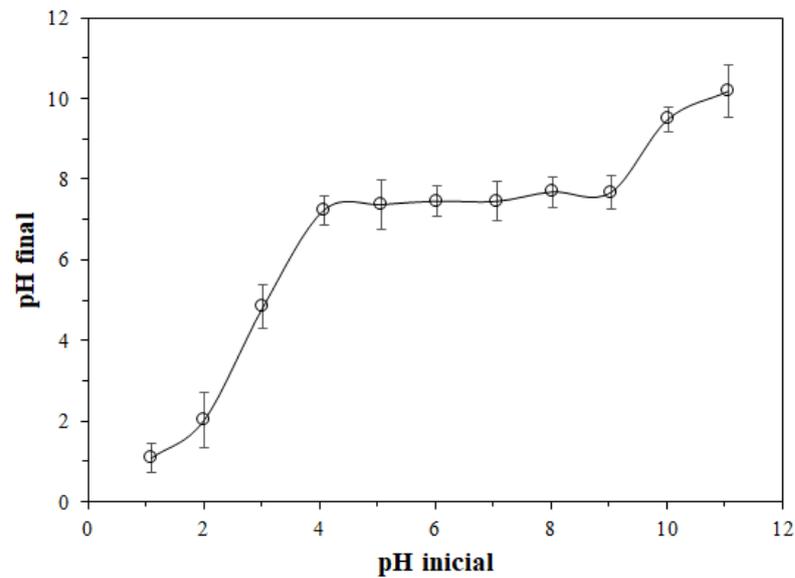
Fonte: A autora (2019).

Figura 23 – Ponto de carga zero dos pecíolos secos das baronesas



Fonte: A autora (2019).

Figura 24 – Ponto de carga zero das raízes secas das baronesas



Fonte: A autora (2019).

Valores aproximados foram encontrados por outros autores para o pH_{PCZ} de adsorventes produzidos a partir de *Eichhornia crassipes*. Em um estudo realizado por Dave, Damani e Tipre (2010), a caracterização da biomassa da referida macrófita triturada, sem nenhum tipo de tratamento, revelou que o seu PCZ ocorria no pH 7,3. Holanda *et al.* (2015) estimaram pH_{PCZ} de 7,2 para biomassa de *Eichhornia crassipes* tratada com solução HNO_3 ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$). Udin, Islam e Das (2014) obtiveram pH_{PCZ} igual a 6,72 para baronesas tratadas com HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Zheng *et al.* (2009) avaliaram o ponto de carga zero apenas para as raízes, encontrando o valor igual a 6,58. Roy e Mondal (2017) também avaliaram apenas as raízes das baronesas no estudo das mesmas como biosorvente, obtendo o valor de pH_{PCZ} igual a 7,59.

A definição dos pontos de carga zero próximos da neutralidade das raízes e da parte aérea das macrófitas permitem que seja possível prever o comportamento da sorção com os referidos materiais. Em todas as águas oleosas utilizadas nos experimentos de sorção, foram verificados pHs em torno de 5,5. Portanto, como o pH das soluções foi inferior ao pH_{PCZ} das superfícies das raízes, pecíolos e folhas, ao entrar em contato com o efluente produzido a superfície da macrófita é submetida a um carregamento elétrico positivo, favorecendo a interação com espécies negativas (ROMERO-GUZMÁN *et al.* 2013).

4.1.1.3 Flutuabilidade

A flutuabilidade das folhas, pecíolos e raízes da *Eichhornia crassipes* foi verificada a partir do comportamento das partes da macrófita adicionadas na superfície de um volume de água destilada. Na Figura 25 encontra-se o registro fotográfico do referido experimento.

Figura 25 – Flutuabilidade das folhas, caules (pecíolos) e raízes (esquerda pra direita) secos



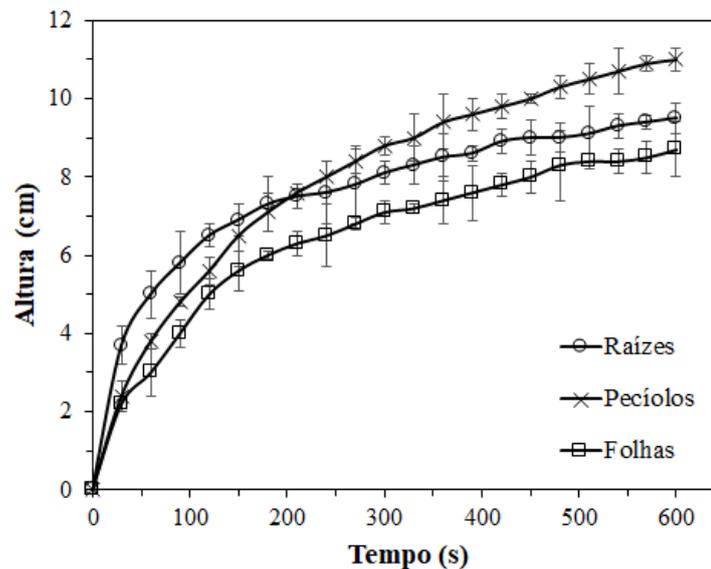
Fonte: A autora (2019).

Ao longo do experimento, observou-se que dentre as três frações, os pecíolos tiveram uma flutuabilidade melhor, seguido pelas folhas. Após 15 minutos, cerca de 49,7% dos pecíolos e 19,3% das folhas ainda permaneceram flutuando na água. As raízes, por sua vez, submergiram rapidamente, demonstrando uma baixa flutuabilidade. Resultados semelhantes foram encontrados por Rani *et al.* (2014), os quais obtiveram flutuabilidades de 40,1% para os pecíolos e 12,5% para as folhas. O resultado da flutuabilidade está em concordância com a anatomia da *Eichhornia crassipes*. Os pecíolos, responsáveis pela flutuação natural das baronessas nos ambientes alagados, são compostos por aerênquimas, tecidos vegetais grandes espaços intercelulares preenchidos por ar. Apesar das raízes e folhas também apresentarem espaços devido aos parênquimas, nos pecíolos estas cavidades são mais numerosas, o que proporciona uma maior flutuabilidade (MAHMOOD *et al.*, 2005; RAJA; ISLAM; BASU, 2017; RANI *et al.*, 2014).

4.1.1.4 Molhabilidade

Os resultados da determinação da molhabilidade das raízes, pecíolos e folhas da *Eichhornia crassipes* via ascensão capilar de hexano encontram-se na Figura 26.

Figura 26 – Molhabilidade por ascensão capilar de hexano sobre a *Eichhornia crassipes* (biomassa seca)

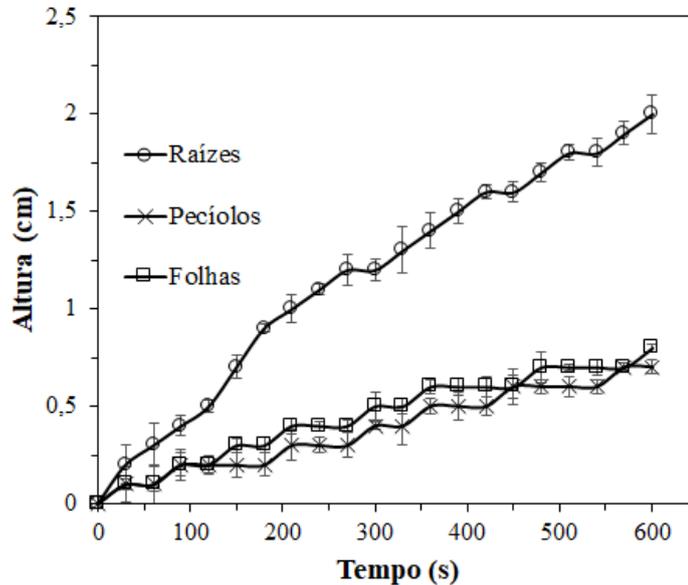


Fonte: A autora (2019).

Na Figura 26, observa-se que entre as três frações estudadas da baronesa, os pecíolos apresentaram uma maior molhabilidade com o hexano. Apesar das raízes atingirem maiores alturas no início do experimento, a partir dos 200 segundos a ascensão capilar do hexano começa a apresentar uma estabilização, enquanto que nos pecíolos se mantém o comportamento crescente. Resultados semelhantes foram obtidos por Rani *et al.* (2014) e por Yang, Chen e Zhang (2014). De acordo com os autores, a afinidade dos pecíolos com o hexano, como demonstrado nos testes de molhabilidade, aponta que esta fração da *Eichhornia crassipes* é mais hidrofóbica do que as folhas e as raízes. A hidrofobicidade dos pecíolos e a sua estrutura oca observada na micrografia, exposta na Figura 20, apresentam fortes indícios de que são ótimos materiais biossorventes de óleo (DONG; CAO; XU, 2016; WAHI *et al.* 2013; YANG; CHEN; ZHANG, 2014).

Na Figura 27, encontram-se os resultados obtidos no molhamento das raízes, pecíolos e folhas através da ascensão capilar da água.

Figura 27 – Molhabilidade por ascensão capilar de água sobre a *Eichhornia crassipes* (biomassa seca)



Fonte: A autora (2019).

Observa-se na Figura 27 que a água atingiu maiores alturas nas raízes do que nas folhas e nos pecíolos. O mesmo resultado foi obtido por Rani *et al.* (2014), que relacionaram esta ascensão capilar com a hidrofiliçidade das raízes que, aliada com os poros em sua estrutura, indica a ocorrência da sorção de água. Porém, comparando-se as Figura 26 e Figura 27, é constatado que a taxa de molhamento por ascensão capilar de água ocorreu de forma mais lenta do que nos experimentos realizados com hexano, em todas as partes da macrófita. Avaliando a planta como um todo, este comportamento indica que a sorção de óleos é favorecida na *Eichhornia crassipes*, uma vez que as raízes, pecíolos e folhas apresentaram uma maior afinidade com hexano do que com água, demonstrada pela rapidez e pelas alturas atingidas na ascensão capilar (RIBEIRO; SMITH; RUBIO, 2000; YANG; CHEN; ZHANG, 2014).

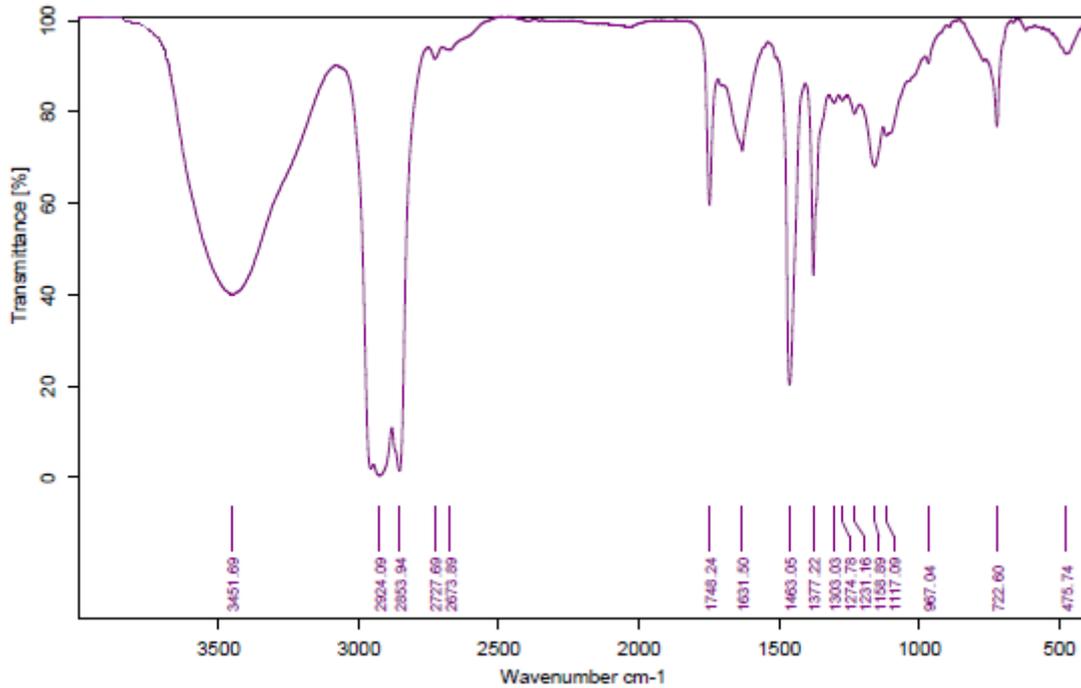
4.1.2 Ensaios de bio-sorção

4.1.2.1 Óleo mineral

A caracterização do óleo mineral apresentou resultados de 955 kg.m^{-3} para densidade e $2989,31 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ para viscosidade cinemática. Os valores encontrados, característicos de óleos combustíveis pesados de acordo com a norma F726-17 da ASTM, favorecem o tratamento pois, quanto maiores a densidade e viscosidade melhor será a bio-sorção do óleo (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018; WANG; GENG, 2015). Devido às altas densidade e viscosidade, o óleo tende a se mover mais vagarosamente pelas fibras da macrófita e a apresentar uma alta fixação na biomassa, garantindo conseqüentemente uma ótima capacidade de bio-sorção (BAYIK; ALTIN, 2018; PINTOR *et al.* 2016; YIN *et al.* 2017).

No espectro infravermelho, apresentado na Figura 28, é possível identificar que grande parte das bandas de absorção estão associadas às vibrações do tipo C-H. As bandas $722,60$, $1377,22$, $1463,05 \text{ cm}^{-1}$ de intensidades fraca e média correspondem às vibrações de deformação dos grupos alifático $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$, enquanto que as bandas de alta intensidade $2853,94$ e $2924,09 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações de estiramento de $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}$ (TAHERI-SHAKIB; SHEKARIFARD; NADERI, 2018; WANG; GENG, 2015). A banda de 3450 cm^{-1} indicou a presença de uma alta concentração de O-H, devido ao seu pico largo e intenso, característico de amostras com água (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018; WANG; GENG, 2015). Também foram observados registros na faixa de 1600 - 2000 cm^{-1} , conhecida como Região de Estiramento de Ligação Dupla, nas bandas 1631.50 cm^{-1} , relacionada a alcenos, e 1748.24 cm^{-1} atribuída ao grupo $\text{C}=\text{O}$ presente em ésteres (GAWEL; EFTEKHARDADKHAH; OYE, 2014; WANG; GENG, 2015). A possível presença de ésteres também foi observada nas bandas 1158.89 e 1231.16 cm^{-1} atribuídas à vibração C-O (TAHERI-SHAKIB; SHEKARIFARD; NADERI, 2018).

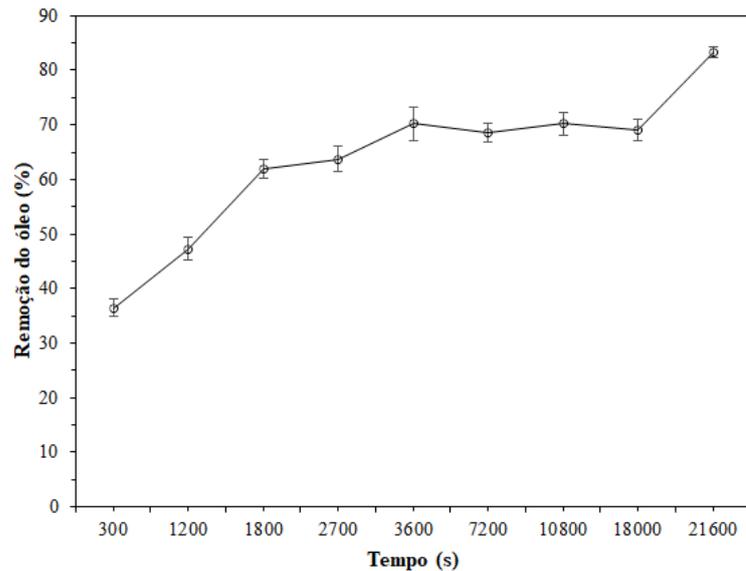
Figura 28 - Espectro FTIR do óleo combustível pesado



Fonte: A autora (2019).

4.1.2.2 Evolução da bioissorção com o tempo

O estudo da cinética da bioissorção de OCB1 pela *Eichhornia crassipes* foi realizado através da variação do tempo de contato da macrófita com um efluente oleoso sintético com concentração de $0,08 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. A evolução da remoção de óleo pelas baronessas está apresentada na Figura 29, com os resultados da bioissorção após 300, 1200, 1800, 2700, 3600, 7200, 10800, 18000 e 21600 segundos de experimento. A eficiência, em porcentagem, e a capacidade de bioissorção de OCB1 pela *E. crassipes* para cada ensaio está presente na Tabela 4.

Figura 29 – Efeito do tempo de contato na remoção de OCB1 pela *Eichhornia crassipes in natura*

Fonte: A autora (2019).

Tabela 4 – Eficiência e capacidade de remoção da *E. crassipes* na bio sorção de OCB1 em função do tempo de contato

Tempo (s)	Eficiência de remoção (%)	Capacidade de bio sorção (mg.kg ⁻¹)
300	36,44	182,2
1200	47,34	236,7
1800	62,41	312,1
2700	63,77	318,9
3600	70,37	351,9
7200	68,44	342,2
10800	70,22	351,1
18000	69,03	345,15
21600	83,39	416,9

Fonte: A autora (2019).

Conforme observado na Figura 29 e na Tabela 4, o OCB1 começou a ser removido rapidamente pela *Eichhornia crassipes*, tendo sua concentração reduzida em $36,44 \pm 1,75\%$ após 300 segundos de experimento. A remoção do óleo permaneceu crescente até os primeiros 3600 segundos, apresentando posteriormente um comportamento estável até 18000 segundos, apesar de algumas oscilações. A máxima remoção de OCB1, $83,39 \pm 1,13\%$, foi atingida após 21600 segundos de experimento, reduzindo a concentração final de óleo para $0,01329 \text{ kg.m}^{-3}$ ($13,29 \text{ mg.L}^{-1}$) valor inferior a $0,02 \text{ kg.m}^{-3}$ (20 mg.L^{-1}), limite estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011 para óleos minerais em efluentes (BRASIL, 2011).

Observa-se também, na Tabela 4, que tanto a eficiência de remoção como a capacidade de bioadsorção da *E. crassipes* aumentam com a elevação do tempo de contato da macrófita com o efluente oleoso. Ndimele e Ndimele (2013) investigaram durante 6 meses a remoção de petróleo bruto por macrófitas vivas da espécie *Eichhornia crassipes*. No ensaio com efluentes oleosos com concentração inicial de $0,06 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ foi observada a maior degradação, com uma redução de 84,29% de óleo residual na água no fim do experimento. As oscilações ao longo do tempo, observadas na Figura 29, também foram relatadas por Ndimele e Ndimele (2013). Os autores atribuíram estas variações de concentração final à utilização de baronetas diferentes no experimento, além da ocorrência de fatores que influenciam na degradação do óleo, tais como pH, temperatura, oxigênio dissolvido, volatilização e presença de outros compostos tóxicos.

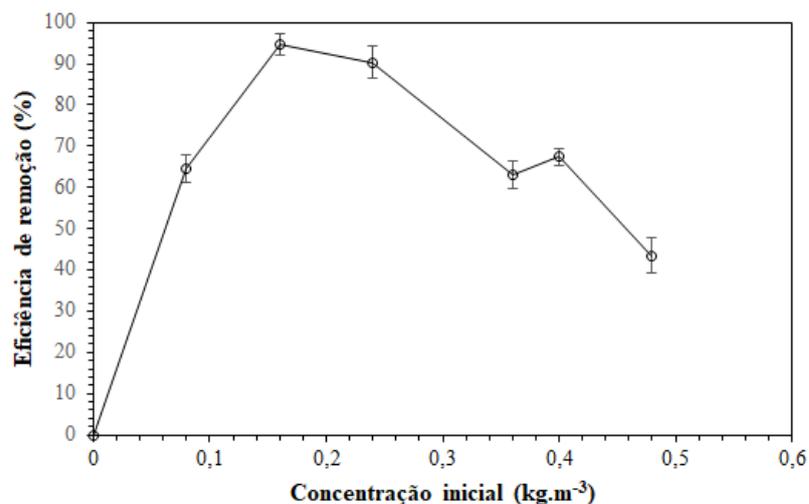
Os resultados expostos na Figura 29 ressaltam a superioridade da *E. crassipes* no tratamento de efluentes oleosos, em comparação com outras biomassas vivas, devido à rapidez que as concentrações de óleo mineral foram reduzidas. Al-Baldawi *et al.* (2015) avaliaram a fitodegradação de óleo diesel presente em um efluente sintético com concentração inicial de $0,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pela macrófita aquática *Scirpus grossus*, atingindo reduções de 50% e 81,5% após 14 e 72 dias de tratamento, respectivamente. Sanusi *et al.* (2016) alcançaram uma remoção de 52% de óleo diesel utilizando a planta *Paspalum scrobiculatum L.* após 72 dias de tratamento em um efluente sintético com concentração inicial de 3%. Effendi, Munawaroh e Ayu (2017) investigaram o desempenho da gramínea *Vetiveria zizanioides* no tratamento de água oleosa, obtendo uma redução de 62,47% na concentração de petróleo bruto, após 2 semanas, em um efluente sintético (concentração inicial de 1%).

4.1.2.3 Efeito da concentração inicial do óleo sobre a bioadsorção

Após avaliar os resultados obtidos no estudo cinético preliminar, observou-se que entre 3600 e 18000 segundos as remoções apresentaram um comportamento pouco variável. Portanto, com o intuito de reproduzir condições de equilíbrio, escolheu-se 7200 segundos como tempo de duração dos experimentos para investigar o efeito da concentração na bioadsorção de óleo mineral pela *E. crassipes*.

Na Figura 30 são apresentados os resultados da variação da concentração inicial em 0,08, 0,16, 0,24, 0,32, 0,4 e 0,48 kg.m⁻³ do efluente sintético na eficiência de remoção de OCB1 pelas baronesas. A eficiência, em porcentagem, e a capacidade de bioissorção de OCB1 pela *E. crassipes* para cada ensaio em função da concentração inicial do efluente sintético está presente na Tabela 5.

Figura 30 – Efeito da concentração inicial sobre a bioissorção de OCB1 pela *Eichhornia crassipes in natura*



Fonte: A autora (2019).

Tabela 5 – Eficiência e capacidade de remoção da *E. crassipes* na bioissorção de OCB1 em função da concentração inicial do efluente sintético

Concentração inicial (kg.m ⁻³)	Eficiência de remoção (%)	Capacidade de bioissorção (mg.kg ⁻¹)
0,08	64,48	322
0,16	94,79	946
0,24	90,35	1353,75
0,32	62,37	1246
0,4	67,39	1685
0,48	43,44	1302

Fonte: A autora (2019).

Através dos ensaios preliminares de equilíbrio foi constatado que a eficiência de remoção máxima de óleo, igual a $94,79 \pm 0,73\%$, foi alcançada com a concentração inicial de 0,16 kg.m⁻³. Também é possível observar, na Figura 30, que o aumento da concentração inicial do efluente oleoso tem um efeito variável na bioissorção de OCB1 pela *Eichhornia crassipes*. O mesmo comportamento foi

verificado por Ndimele e Ndimele (2013), em um experimento que avaliou a fitodegradação de petróleo bruto com baroneas. Ensaios revelaram que as eficiências de remoção em efluentes com concentrações iniciais de 0,02, 0,04 e 0,06 kg.m⁻³ foram de 75,55, 72,46 e 84,29%, respectivamente. Em um estudo sobre a remediação de *Eichhornia crassipes* em água contaminada com petróleo cru, Atta *et al.* (2020) também alcançaram melhores taxas de remoção com maiores concentrações de óleo. Em ensaios com a menor dosagem de óleo (0,5 mL), cerca de 42% de hidrocarbonetos aromáticos foram removidos, sendo que na maior dosagem (5 mL) a remoção foi de 50%. Com outras biomassas vivas, a concentração inicial de óleo mineral também provocou efeitos diversos na eficiência de remoção. Em experimentos com macrófitas da espécie *Scirpus grossus*, Al-Baldawi *et al.* (2015) obtiveram remoções de 81,5, 71,4 e 66,6% em efluentes com concentrações iniciais de 0,1, 0,175 e 0,25% de óleo diesel. Por sua vez, Sanusi *et al.* (2016) identificaram que em uma concentração de 0,05% de óleo diesel, a remoção foi de 36% contra os 52% com a concentração inicial de 3% de óleo diesel.

A redução da eficiência de remoção observada em concentrações iniciais maiores que 0,16 kg.m⁻³, como retratado na Figura 30, pode estar associada à inibição das atividades metabólicas das macrófitas causada pelo excesso de óleo mineral (AL-BALDAWI *et al.* 2015). Atta *et al.* (2020) também relataram da deterioração da *Eichhornia crassipes* em função da concentração de petróleo bruto na água. Os autores identificaram reduções nas concentrações de carotenoides e clorofilas a e b, agravadas com o aumento da dosagem de óleo.

Na maior dosagem, as baroneas apresentaram sinais claros de clorose e necrose nas folhas, além de mortalidade, enquanto em ensaios de controle (sem óleo) e com a menor dosagem de óleo as plantas se mantiveram saudáveis. Porém, apesar da redução da eficiência, conforme exposto na Tabela 5, observa-se que a *E. crassipes* ainda apresenta uma crescente capacidade de bioabsorção mesmo com os efeitos tóxicos do óleo pesado, reforçando sua indicação para a fitorremediação de efluentes oleosos.

4.1.3 Destinação sustentável das baronesas pós-sorção: pellets

Os resultados do poder calorífico dos pellets de *Eichhornia crassipes* estão apresentados na Tabela 4. Observou-se que os pellets feitos de macrófitas pós-biossorção apresentaram um poder calorífico 19,3% maior do que os pellets feitos com macrófitas cultivadas em água.

Ao se avaliar o uso de aglutinantes ou pellets confeccionados com outras biomassas (Tabela 6), verifica-se que o resultado obtido com macrófitas pós-biossorção de OCB1 é menor do que outros resíduos agroindustriais mais tradicionais, como casca de arroz e polpa celulósica.

Tabela 6 – Comparação do poder calorífico de biocombustíveis feitos com *Eichhornia crassipes* e outras biomassas

Biomassa	Adicionais	Poder calorífico (kJ.kg ⁻¹)	Referência
<i>Eichhornia crassipes</i>	-	14.113,7	Este trabalho.
	OCB1 (pós-biossorção)	16.839,21	Este trabalho.
	-	13.355,89	Davies e Davies (2013)
	Fitoplâncton (50%)	17.923,69	Davies e Davies (2013)
	-	14.549,96	Munjeri <i>et al.</i> (2016)
	-	12.699,82	Sricoth <i>et al.</i> (2017)
Casca de arroz	-	18.709,97	Deshannavar <i>et al.</i> (2018)
	Casca de amendoim (30%)	16.599,82	Lubwama <i>et al.</i> (2020)
Palha de arroz	Amido de milho (20%)	22.509,91	Guo <i>et al.</i> (2020)
Polpa celulósica	-	17.061,21	Bote, Naik e Jagdeeshgouda (2020)

Fonte: A autora (2020).

Apesar de discretos, os resultados foram positivos. O poder calorífico dos pellets feitos com as macrófitas pós-biossorção foi mais elevado do que os confeccionados apenas com *Eichhornia crassipes*, tanto neste trabalho como nos resultados divulgados na literatura (Tabela 6). Davies e Davies (2013) investigaram as características combustivas de biocombustíveis feitos com baronesas e o efeito da adição de fitoplâncton na eficiência da queima. Os autores obtiveram um aumento expressivo do poder calorífico ao utilizar fitoplâncton como aglutinante, passando de 13.355,89 para 17.923,69 kJ.kg⁻¹, destacando a importância da adição de outras substâncias em pellets feitos com *E. crassipes*. Portanto, a presença de OCB1 pode ser considerada um aditivo para biocombustíveis feitos a partir de baronesas, melhorando a performance deles sem a necessidade do uso de outras biomassas

como aglutinantes. Assim, a briquetagem pode ser indicada como boa opção de destinação para as macrófitas após o tratamento de efluentes com óleos minerais, uma vez que transforma resíduos sólidos perigosos em um produto útil para a sociedade, evitando também possíveis contaminações ambientais pela disposição inapropriada.

4.2 ETAPA 2: WETLAND CONSTRUÍDO SUPERFICIAL

4.2.1 Eficiência de tratamento do *wetland* construído em escala semi-industrial

Os experimentos para a determinação da eficiência de remoção de óleo mineral no *wetland* construído semi-industrial foram conduzidos de acordo com um delineamento composto central rotacional, contendo um planejamento fatorial completo 2^2 , 4 pontos axiais e 4 repetições no ponto central, com os fatores e níveis definidos na Tabela 3. Para codificação das variáveis, escolheu-se x_1 para a vazão volumétrica de entrada do efluente e x_2 para concentração inicial do efluente. A matriz de planejamento de DCCR contendo os resultados obtidos em cada ensaio é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Matriz de DCCR com os resultados obtidos na determinação da eficiência de tratamento do *wetland* construído semi-industrial

Ensaio	$Q_E \times 10^5$ ($m^3.s^{-1}$)	C_i ($kg.m^{-3}$)	Variáveis codificadas		E (%)
			x_1	x_2	
1	5,55	0,05	-1	-1	93,00
2	5,55	0,1	-1	1	80,60
3	8,33	0,05	1	-1	80,48
4	8,33	0,1	1	1	41,73
5	4,98	0,075	-1,414	0	90,00
6	8,91	0,075	1,414	0	75,30
7	6,94	0,04	0	-1,414	85,70
8	6,94	0,11	0	1,414	30,89
9	6,94	0,075	0	0	96,54
10	6,94	0,075	0	0	97,79
11	6,94	0,075	0	0	95,76
12	6,94	0,075	0	0	97,02

Legenda: Q_E : Vazão de entrada; C_i : Concentração inicial; E: eficiência.

Fonte: A autora (2021).

Avaliando a Tabela 7, observa-se que as máximas eficiências foram atingidas nos pontos centrais, refletindo a importância das variáveis selecionadas e a boa escolha de suas faixas de valores nas condições de trabalho.

A eficiência mínima foi obtida em um ponto axial do DCCR, onde foi aplicado o maior valor para concentração inicial. Nota-se também que o segundo valor mais baixo de eficiência foi obtido no nível 1 de concentração. Os referidos resultados são coerentes com o observado nos ensaios de sorção em bancada. Conforme descrito na seção 4.1.2.3, a elevação da concentração de óleo mineral tende a provocar um efeito negativo na capacidade de biossorção da *Eichhornia crassipes* afetando, conseqüentemente, a eficiência de tratamento no *wetland* construído.

Diversos estudos já comprovaram os impactos negativos nas macrófitas causados pela exposição de óleos, como alterações morfológicas e aumento de mortalidade (AL-BALDAWI *et al.* 2015; BAMIDELE; ESHAGBERI, 2015; CREMA; BIUDES; CAMARGO, 2011; LOPES; ROSA-OSMAN; PIEDADE, 2009; ÖZBAY, 2016). Apesar de serem afetadas pela exposição ao óleo, as baronessas apresentaram uma maior resistência do que outras macrófitas. Espécies como *Pistia stratiotes* e *Echinochloa polystachya* atingiram uma mortalidade total em concentrações menores e em menos tempo. A menor sensibilidade da *E. crassipes* foi atribuída a diferenças anatômicas entre as espécies. Devido à presença de uma cera epicuticular, as folhas das baronessas apresentam uma estrutura mais resistente e menos permeável, evitando assim a absorção foliar de óleos e conseqüente prejuízos na fotossíntese (CREMA; BIUDES; CAMARGO, 2011; ÖZBAY, 2016; RANI *et al.* 2014).

No tocante a vazão volumétrica, os resultados da Tabela 7 demonstraram que seu aumento provocou uma redução na eficiência de remoção de OCB1. Esse comportamento é característico dos *wetlands* construídos superficiais pois, juntamente com o nível da água, a vazão é um parâmetro hidráulico determinante na performance do tratamento (KADLEC; WALLACE, 2009; RAHMAN *et al.*, 2020). O aumento da vazão do efluente, além de reduzir o tempo de residência, também aumenta a carga de poluente no *wetland* construído, deteriorando as condições para uma plena atuação das macrófitas, em especial no tratamento de efluentes oleosos (ALLEY *et al.* 2013; IOANNIDOU; PEARSON, 2019; PARDUE *et al.* 2014).

Na Tabela 8, encontra-se a análise de variância (ANOVA) dos dados, com confiança de 95%. O diagrama de Pareto está demonstrado na Figura 31.

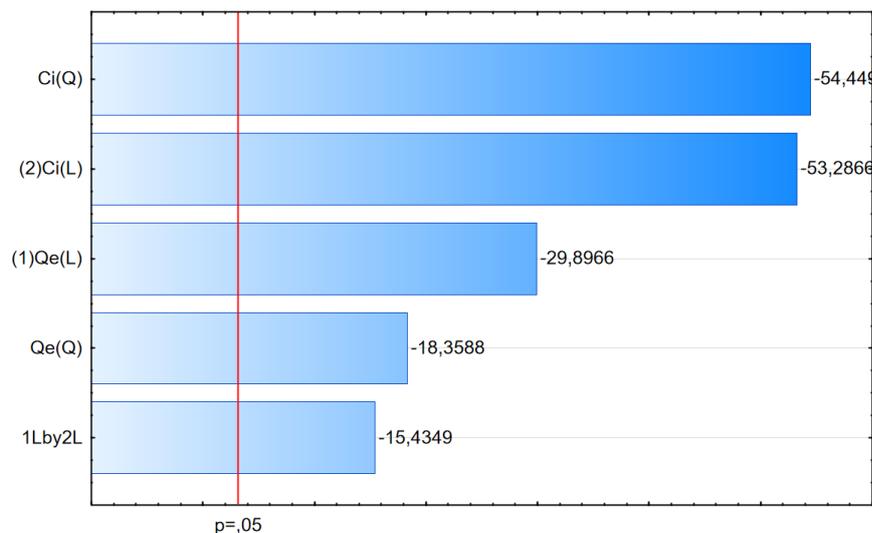
Tabela 8 – Análise de variância (ANOVA)

Fatores	SQ	GL	MQ	F	p
(1) Q_E (L)	651,231	1	651,231	893,804	0,000082
Q_E (Q)	245,573	1	245,573	337,045	0,000353
(2) C_i (L)	2068,853	1	2068,853	2839,466	0,000015
C_i (Q)	2160,162	1	2160,162	2964,786	0,000014
1L por 2L	173,581	1	173,581	238,237	0,000591
Falta de ajuste	228,062	3	76,021	104,337	0,001566
Erro puro	2,186	3	0,729		
Total SQ	5326,412	11			

Legenda: L: Linear; Q: Quadrático; SQ: Soma quadrática; GL: Graus de liberdade; MQ: Média quadrática; F: Teste F; p: p-valor.

Fonte: A autora (2021).

Figura 31 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados de eficiência de remoção



Fonte: A autora (2021).

Através da ANOVA também foi possível obter o coeficiente de correlação entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo, a qual foi satisfatória ($R^2 = 0,9568$). Observa-se, tanto na ANOVA (Tabela 8) como no diagrama de Pareto (Figura 31), que todas variáveis, e sua interação, foram significativas (p -valor $< 0,05$). No entanto, é evidente que a concentração inicial (C_i) se destaca no diagrama de Pareto, ressaltando a sua expressiva contribuição na variável resposta. Tais análises corroboram com o observado nos experimentos realizados em bancada e em escala

semi-industrial, nos quais o aumento da concentração de óleo no efluente demonstrou ter um efeito negativo na remoção do poluente. O modelo matemático que representa a relação entre a eficiência de tratamento do *wetland* construído e as variáveis significativas está na Equação 29. Os coeficientes de regressão utilizados no modelo matemático estão na Tabela 9.

Tabela 9 – Coeficientes de regressão do modelo matemático

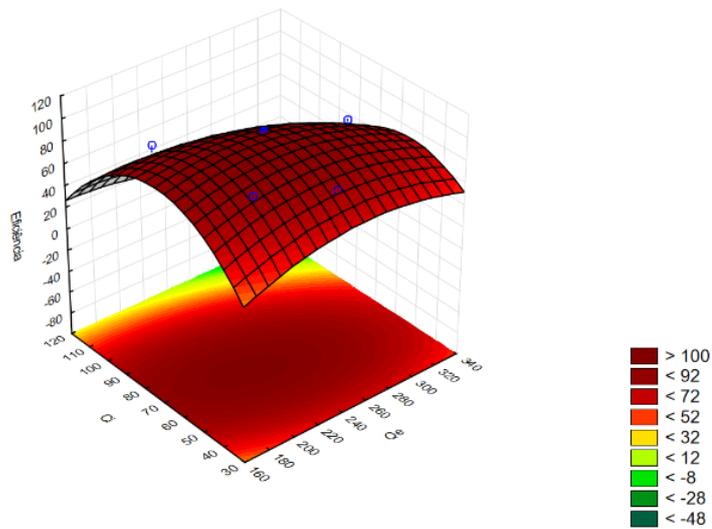
Fator	Coef. Regressão	Erro puro	t (3)	p	-95% (Limite de confiança)	+95% (Limite de confiança)
Interceptação	-228,885	11,344	-20,176	0,0003	-264,987	-192,783
(1) Q_E (L)	1,454	0,072	20,070	0,0003	1,223	1,684
Q_E (Q)	-0,002	0,0001	-18,359	0,0004	-0,003	-0,002
(2) C_i (L)	5,083	0,118	42,980	0,0000	4,707	5,460
C_i (Q)	-0,029	0,0005	-54,450	0,0000	-0,031	-0,028
1L por 2L	-0,005	0,0003	-15,435	0,0006	-0,006	-0,004

Fonte: A autora (2021).

$$E = -228,885 + 1,454Q_E - 0,002 Q_E^2 + 5,083 C_i - 0,029 C_i^2 - 0,005 Q_EC_i \quad (29)$$

A Figura 32 ilustra a superfície de resposta da eficiência de remoção de OCB1 em função das variáveis estudadas. A curvatura presente no gráfico indica a existência de uma região ótima próxima à concentração inicial de $0,07 \text{ kg.m}^{-3}$ e à vazão de entrada de $6,17 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, conforme apresentado na Tabela 10. De acordo com o modelo obtido, ao utilizar condições em torno aos valores críticos, é possível alcançar uma eficiência próxima à remoção total do OCB1.

Figura 32 – Superfície de resposta da eficiência de remoção de óleo em função da Q_E e C_i



Fonte: A autora (2021).

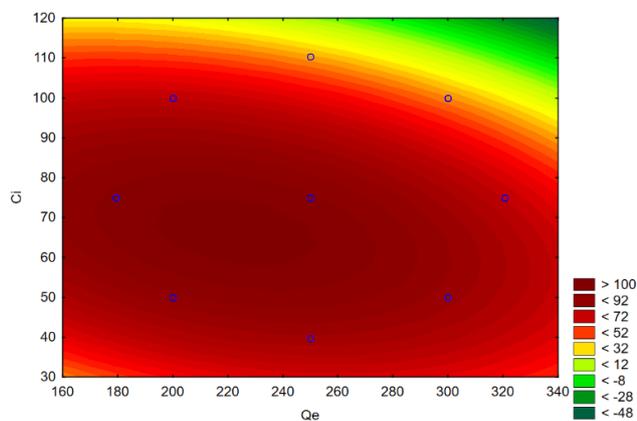
Tabela 10 – Valores críticos de Q_E e C_i na região ótima para eficiência de remoção de OCB1

	Valores críticos; Variável: Eficiência. Solução: máxima. Valor previsto na solução: 101,9793		
Fator	Mínimo observado	Valor crítico	Máximo observado
$Q_E \times 10^5 \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	4,98	6,17	8,91
$C_i \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$	0,04	0,07	0,11

Fonte: A autora (2021).

As curvas de nível obtidas para eficiência de remoção de OCB1 em função da concentração inicial e vazão de entrada estão ilustradas na Figura 33.

Figura 33 – Curvas de nível da eficiência de remoção de óleo em função da Q_E e C_i



Fonte: A autora (2021).

No gráfico, observa-se que a eficiência do *wetland* construído proposto sofre maiores alterações, atingindo respostas cada vez mais baixas à medida que os valores das variáveis estudadas aumentam. Também é possível identificar a tendência de valores mais altos da concentração inicial de óleo exercerem uma maior influência na eficiência do que a vazão. Tal previsão pode ser justificada devido aos efeitos negativos de elevadas concentrações de óleo nas macrófitas aquáticas, discutido anteriormente.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Os resultados da primeira etapa deste estudo confirmaram o grande potencial da aplicação da macrófita aquática da espécie *Eichhornia crassipes* no tratamento de efluentes contendo óleos minerais.

Através da caracterização de sua biomassa seca, foi possível identificar atributos da *E. crassipes* importantes para a biossorção de óleos minerais, destacando os seguintes resultados das análises:

- MEV: registros de cavidades para armazenamento de óleos e ascensão capilar;
- Flutuabilidade: indícios de cavidades e comportamento hidrofóbico, especialmente nos pecíolos;
- Molhabilidade: comportamento hidrofóbico da *E. crassipes* devido a maior afinidade das três frações da macrófita com hexano do que com água;
- pH_{PCZ} : favorecimento de sorção de espécies negativas ou positivas (dependendo do efluente).

Nos ensaios em bancada com *E. crassipes* vivas, foi possível investigar a influência do tempo e da concentração inicial do óleo na eficiência de biossorção. Em ambos ensaios, foi possível reduzir a concentração do efluente sintético a valores inferiores ao limite máximo de óleo mineral em efluentes 20 mg.L^{-1} estabelecido pela legislação ambiental brasileira Resolução CONAMA 430/2011:

- Influência do tempo de contato: máximas eficiência de remoção (83,39%) e capacidade de biossorção de OCB1 ($416,9 \text{ mg.kg}^{-1}$), atingidas em 360 minutos, obtendo-se uma concentração final de $13,29 \text{ mg.L}^{-1}$. Verificou-se que o tempo de contato exerceu uma influência de crescimento da eficiência de remoção;
- Efeito da concentração inicial de óleo: na concentração inicial de $0,16 \text{ kg.m}^{-3}$ (160 mg.L^{-1}), atingiu-se a capacidade de biossorção de 946 mg.kg^{-1} e máxima eficiência de remoção, de 94,79%. Após essa concentração,

verificou-se a redução da eficiência, indicando um efeito negativo do excesso de OCB1 para a *E. crassipes*.

Os resultados obtidos nos experimentos de queima direta revelaram que a presença de OCB1 nas macrófitas trouxe um aumento de cerca de 20% do poder calorífico. Pellets feitos com baronezas cultivadas em água apresentaram um PCI de 14.113,7 kJ.kg⁻¹, enquanto que nos pellets feitos com macrófitas pós-biossorção de OCB1 foi obtido PCI de 16.839,21 kJ.kg⁻¹, valor competitivo com biocombustíveis feitos de outras biomassas, indicando assim ser uma boa opção de destinação de resíduos gerados no sistema de tratamento de efluentes proposto.

No estudo realizado na segunda etapa, foi confeccionado um *wetland* construído superficial em escala semi-industrial, no qual foram executados experimentos planejados por meio de DCCR. Através dos resultados, verificou-se:

- A eficiência do dimensionamento proposto, com a obtenção de remoção máxima de 97,79% de OCB1, com as condições de concentração inicial de 0,075 kg.m³ (75 mg.L⁻¹) e vazão volumétrica de entrada de 6,94 x 10⁻⁵ m³.s⁻¹ (250 L.h⁻¹);
- Influência negativa do aumento da concentração inicial e da vazão volumétrica de entrada do efluente na eficiência de remoção de OCB1;
- A existência de uma região ótima para a eficiência de *wetland* construído proposto, correspondendo a uma concentração inicial de 0,0665 kg.m³ (66,5 mg.L⁻¹) e vazão volumétrica de entrada de 6,18 x 10⁻⁵ m³.s⁻¹ (222,6 L.h⁻¹), onde seria possível atingir remoções próximas a 100% de acordo com o modelo estatístico obtido.

Portanto, com os resultados obtidos neste trabalho, é possível afirmar que a utilização de macrófitas aquáticas da espécie *E. crassipes* em *wetlands* construídos é uma excelente opção para o tratamento de efluentes oleosos. Além de possuir uma eficiência bastante expressiva, o sistema proposto também se apresenta como uma solução para a problemática do excesso de baronezas presentes em corpos d'água. A indicação da viabilidade de uma destinação final para os resíduos vegetais oleosos gerados no tratamento reafirmam a sustentabilidade dos *wetlands* construídos.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos posteriores que venham a abordar a aplicação de *wetlands* construídos superficiais povoados com *Eichhornia crassipes* no tratamento de efluentes oleosos, são propostas as seguintes sugestões:

- Determinar a eficiência de remoção de OCB1 em ensaios utilizando as condições na região ótima de eficiência;
- Obter a curva de ruptura do *wetland* construído superficial em escala semi-industrial;
- Analisar a biossorção de OCB1 pela *Eichhornia crassipes* em maiores tempos de contato;
- Avaliar a atuação de comunidades microbiológicas presentes na *Eichhornia crassipes* nos efluentes oleosos, a fim de aprofundar o conhecimento acerca do aspecto biológico do tratamento;
- Determinar a Distribuição do Tempo de Residência (DTR) com o intuito de investigar do comportamento do escoamento do *wetland* construído superficial povoado com macrófitas flutuantes, incluindo a influência das raízes destas;
- Verificar a viabilidade do uso de *wetlands* construídos com o dimensionamento proposto dispostos em série;
- Analisar a eficiência do *wetland* construído superficial povoado com outras espécies de macrófitas em conjunto com a *Eichhornia crassipes*;
- Avaliar a eficiência do *wetland* construído proposto no tratamento de outros tipos de efluentes.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). **Resolução nº 3 de 27 de janeiro de 2016**. Estabelece as especificações dos óleos combustíveis, consoante às disposições contidas no Anexo, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/22183403. Acesso em: 12 de fev. 2018.
- AKHTAR, A. B. T.; YASAR, A.; ALI, R.; IRFAN, R. Phytoremediation using aquatic macrophytes. In: ANSARI, A. A.; GILL, S. S.; GILL, R.; LANZA, G. R.; NEWMAN, L. **Phytoremediation – Management of Environmental Contaminants**. 5 vol. Suíça: Springer, 2017.
- AL-BALDAWI, I. A.; ABDULLAH, S. R. S.; ANUAR, N.; SUJA, F.; MUSHRIFAH, I. Phytodegradation of total petroleum hydrocarbon (TPH) in diesel-contaminated water using *Scirpus grossus*. **Ecological Engineering**, v. 74, p. 463-473, 2015.
- ALBANI, S. M.; BORGES, A. P.; MARTINS, M. C.; RESTELLO, R. M.; CAMERA, F. D.; PAROUL, N.; CANSIAN, R. L.; MIELNICZKI-PEREIRA, A. A. Padronização da quantificação de glutatona redutase em *Aegla singularis* (ANOMURA, CRUSTACEA) utilizando planejamento experimental DCCR. **Química Nova**, v. 43, p. 607-612, 2020.
- ALI, S.; ABBAS, Z.; RIZWAN, M.; ZAHEER, I. E.; YAVAS, I.; ÜNAY, A.; ABDEL-DAIM, M. M.; BIN-JUMAH, M.; HASANUZZAMAN, M.; KALDERIS, D. Application of Floating Aquatic Plants in Phytoremediation of Heavy Metals Polluted Water: A Review. **Sustainability**. v. 12, 1927, 2020.
- ALLEY, B. L.; WILLIS, B.; RODGERS JR, J.; CASTLE, J. W. Water depths and treatment performance of pilot-scale free water surface constructed wetland treatment systems for simulated fresh oilfield produced water. **Ecological Engineering**. v. 61, p. 190-199, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D5865M**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. West Conshohocken, 2019.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **F726-17**: Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents for use on Crude Oil and Related Spills. West Conshohocken, 2017.
- ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J. **DOE Simplified: practical tools for effective experimentation**. 2.ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- APZANI, W.; WARDHANA, A. W.; SUMANTRA, I. M.; BAHARUDDIN; ARIFIN, Z. Effectiveness of liquid organic fertilizer of hyacinth (*Eichhornia crassipes*) fermented

by *Trichoderma* spp. for growth of lettuce (*Lactuca sativa* L.). **International Journal of Agronomy and Agricultural Research**. v. 11, p. 23-31, 2017.

AQUIM, P. M.; HANSEN, E.; GUTTERRES, M. Water reuse: An alternative to minimize the environmental impact on the leather industry. **Journal of Environmental Management**, v. 230, p. 456-463, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5849:2015**: Determinação de viscosidade pelo copo Ford. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ATTA, A. M.; MOHAMED, N. H.; HEGAZY, A. K.; MOUSTAFA, Y. M.; MOHAMED, R. R.; SAFWAT, G.; DIAB, A. A. Green Technology for Remediation of Water Polluted with Petroleum Crude Oil: Using of *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms Combined with Magnetic Nanoparticles Capped with Myrrh Resources of Saudi Arabia. **Nanomaterials**, v. 10, 262, 2020.

BALASUBRAMANIAN, D.; ARUNACHALAM, K.; ARUNACHALAM, A.; DAS, A. K. Water hyacinth [*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms.] engineered soil nutrient availability in a low-land rain-fed rice farming system of north-east India. **Ecological Engineering**. v. 58, p. 3-12, 2013.

BAMIDELE, J. F.; ESHAGBERI, G. O. Effects of water soluble fractions of crude oil, diesel fuel and gasoline on *Salvinia nymphellula* (Desv). **Journal of Natural Sciences Research**. v. 5, p. 31-37, 2015.

BANDA-CRUZ, E. E.; PADRÓN-ORTEGA, S. I.; GALLARDO-RIVAS, N. V.; RIVERA-ARMENTA, J. L.; PÁRAMO-GARCÍA, U.; ZAVALA, N. P. D.; MENDOZA-MARTÍNEZ, A. M. Crude oil UV spectroscopy and light scattering characterization. **Petroleum Science and Technology**. v. 34, p.732-738, 2016.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SANTOS, H. A. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**. v. 37, p. 447-453, 2014.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2001.

BAYIK, G. D.; ALTIN, A. Conversion of an industrial waste to an oil sorbent by coupling with functional silanes. **Journal of Cleaner Production**. v. 196, p. 1052-1064, 2018.

BHUI, I.; MATHEW, A. K.; CHAUDHURY, S.; BALACHANDRAN, S. Influence of volatile fatty acids in different inoculum to substrate ratio and enhancement of biogas production using water hyacinth and salvinia. **Bioresource Technology**. v. 270, p. 409-415, 2018.

BHUVANESHWARI, M.; SANGEETHA, K. Investigation of physical, chemical and structural characterization of *Eichhornia crassipes* fiber. **International Conference on Information Engineering, Management and Security**. v. 1, p. 92-96, 2016.

BONNER, R.; AYLWARD, L.; KAPPELMEYER, U.; SHERIDAN, C. A comparison of three different residence time distribution modelling methodologies for horizontal subsurface flow constructed wetlands. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 99-113, 2017.

BOTE, M. A.; NAIK, V. R.; JAGDEESHGOUDA, K. B. Production of biogas with aquatic weed water hyacinth and development of briquette making machine. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 64-71, 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia Ambiental: Conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, p.161-177, 2013.

CARLINI, M.; CASTELLUCCI, S.; MENNUNI, A. Water hyacinth biomass: chemical and thermal pre-treatment for energetic utilization in anaerobic digestion process. **Energy Procedia**. v. 148, p. 431-438, 2018.

CARNAJE, N. P.; TALAGON, R. B.; PERALTA, J. P.; SHAH, K.; PAZ-FERREIRO, J. Development and characterization of charcoal briquettes from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)-molasses blend. **PLOS ONE**. v. 13, p. 1-14, 2018.

CASTALDI, P.; SILVETTI, M.; MANZANO, R.; BRUNDU, G.; ROGGERO, P. P.; GARAU, G. Mutual effect of *Phragmites australis*, *Arundo donax* and immobilization agents on arsenic and trace metals phytostabilization in polluted soils. **Geoderma**. v. 314, p. 63-72, 2018.

CHAGAS, R. C.; MATOS, A. T.; CECON, P. R.; LO MONACO, P. A. V.; FRANÇA, L. G. F. Cinética de remoção de matéria orgânica em sistemas alagados construídos cultivados com lírio amarelo, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 11, p. 1186-1192, 2011.

CHANG, S. E.; STONE, J.; DEMES, K.; PISCITELLI, M. Consequences of oil spills: a review and framework for informing planning. **Ecology and Society**. v. 19, p. 1-25, 2014.

CHANG, T. J.; CHANG, Y. S.; LEE, W. T.; SHIH, S. S. Flow uniformity and hydraulic efficiency improvement of deep-water constructed wetlands. **Ecological Engineering**. v. 92, p. 28-36, 2016.

CHAUDHRY, M. H. **Open-channel flow**. 2 ed. Nova York: Springer, 2008. 523 p.

CHEN, Y.; LIN, J.; CHEN, Z. Remediation of water contaminated with diesel oil using a coupled process: Biological degradation followed by heterogeneous Fenton-like oxidation. **Chemosphere**. v. 183, p. 286-293, 2017.

CHENG, J.; YIN, W.; CHANG, Z.; LUNDHOLM, N.; JIANG, Z. Biosorption capacity and kinetics of cadmium(II) on live and dead *Chlorella vulgaris*. **Journal of Applied Phycology**. v. 29, p. 211-221, 2016.

CHENG, L. H.; YEH, C. F.; TSAI, K. C.; LEE, P. F.; TSENG, T. P.; HUANG, L. J., YEH, S. H.; HSU, H. T.; LIN, C. H.; LAI, C. H.; BRIMBLECOMBE, P.; CHEN, M. J. Effect of pool fire scale of heavy fuel oil on the characteristics of PAH emissions. **Fuel**. v. 235, p. 933-943, 2019.

CHEU, S. C.; KONG, H.; SONG, S. T.; JOHARI, K.; SAMAN, N.; YUNUS, M. A. C.; MAT, H. Separation of dissolved oil from aqueous solution by sorption onto acetylated lignocellulosic biomass – equilibrium, kinetics and mechanism studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 4, p. 864-881, 2016.

CHONWATTANA, W.; PANJAPORNPON, C.; TAWAI, A.; DECHAKUPT, T. Model-based estimation and control of interface level in a two-phase vertical decanter: A case study of palm-oil/water system. **Computers and Chemical Engineering**. v. 108, p. 372-381, 2018.

CHYAN, J. M.; TAN, F. B.; CHEN, I. M.; LIN, C. J.; SENORO, D. B.; LUNA, M. P. C. Effects of porosity on flow of free water surface constructed wetlands in a physical model. **Desalination and Water Treatment**. v. 52, p. 1077-1085, 2013.

CREMA, L. C.; BIUDES, J. F. V.; CAMARGO, A. F. M. Effect of Urucu oil (Brazilian Amazon) on the biomass of the aquatic macrophyte *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (Pontederiaceae). **Acta Limnologica Brasiliensia**. v. 23, p. 406-411, 2011.

CUI, X.; WANG, J.; WANG, X.; KHAN, M. B.; LU, M.; KHAN, K. Y.; SONG, Y.; HE, Z.; YANG, X.; YAN, B.; CHEN, G. Biochar from constructed wetland biomass waste: A review of its potential and challenges. **Chemosphere**. v. 287, 132259, 2022.

DAL FERRO, N.; IBRAHIM, H. M. S.; BORIN, M. 2018. Newly-established free water-surface constructed wetland to treat agricultural waters in the low-lying Venetian plain: Performance on nitrogen and phosphorus removal. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 852-859, 2018.

DAS, A.; GHOSH, P.; PAUL, T.; GHOSH, U.; PATI, B. R.; MONDAL, K. C. Production of bioethanol as useful biofuel through the bioconversion of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Biotech**. v. 3, p. 1-9, 2016.

DAVAMANI, V.; PARAMESHWARI, C. I.; ARULMANI, S.; JOHN, J. E.; POORNIMA, R. Hydroponic phytoremediation of paperboard mill wastewater by using vetiver (*Chrysopogon zizanioides*). **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 9, 105528, 2021.

DAVE, S.; DAMANI, M.; TIPRE, D. Cooper remediation by *Eichhornia* spp. and sulfate-reducing bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, p. 231-235, 2010.

DAVIES, R. M; DAVIES, O. A. Physical and combustion characteristics of briquets made from water hyacinth and phytoplankton scum as binder. **Journal of Combustion**, v. 2013, p. 1-7, 2013.

DESHANNAVAR, U. B.; HEGDE, P. G.; DHALAYAT, Z.; PATIL, V.; GAVAS, S. Production and characterization of agro-based briquettes and estimation of calorific value by regression analysis: An energy application. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 1, p. 175-181, 2018.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**. v. 129, p. 695-716, 2018.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

DOSHI, B.; SILLANPÄÄ, M; KALLIOLA, S. A review of bio-based materials of oil spill treatment. **Water Research**, v. 135, p. 267-277, 2018.

DOTRO, G.; LANGERGRABER, G.; MOLLE, P.; NIVALA, J.; PUIGAGUT, J.; STEIN, O. VON SPERLING, M. **Biological wastewater treatment series: treatment wetlands**. Londres: IWA Publishing, 2017.

EFFENDI, H.; MUNAWAROH, A.; AYU, I. P. Crude oil spilled water treatment with *Vetiveria zizanioides* in floating wetland. **Egyptian Journal of Aquatic Research**. v. 43, p. 185-193, 2017.

ESLER, D.; BALLACHEY, B. E.; MATKIN, C.; CUSHING, D.; KALER, R.; BODKIN, J.; MONSON, D.; ESSLINGER, G.; KLOECKER, K. Timelines and mechanisms of wildlife population recovery following the *Exxon Valdez* oil spill. **Deep-Sea Research Part II**, v. 147, p. 36-42, 2018.

FARIAS, C. B. B.; SILVA, R. C. F. S.; MEIRA, H. M.; SOUZA, T. C.; ALMEIDA, F. C. G.; SILVA, I. A.; LUNA, J. M.; SARUBBO, L. A. Evaluation of the stability of a non-toxic biodetergent for the removal of petroderivates in industries. **Chemical Engineering Transactions**, v. 86, 2021.

FENG, W.; XIAO, K.; ZHOU, W.; ZHU, D.; ZHOU, Y.; YUAN, Y. XIAO, N; WAN, X.; HUA, Y.; ZHAO, J. Analysis of utilization technologies for *Eichhornia crassipes* biomass harvested after restoration of wastewater. **Bioresource Technology**. v. 223, p. 287-295, 2017.

FLÖRKE, M.; KYNAST, E.; BÄRLUND, I.; EISNER, S.; WIMMER, F.; ALCAMO, J. Domestic and industrial water uses of the past 60 years as a mirror of socio-economic development: A global simulation study. **Global Environmental Change**, v. 23, p. 144-156, 2013.

FOGLER, S. H. **Elements of chemical reaction engineering**. 4. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2005.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**. v. 84, p. 13-28, 2009.

GALET, L.; PATRY, S.; DODDS, J. Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 346, p. 470-475, 2010.

GARANIYA, V. McWILLIAM, D.; GOLDSWORTHY, L.; GHIJF, M. Extensive chemical characterization of a heavy fuel oil. **Fuel**. v. 227, p. 67-78, 2018.

GAWEL, B.; EFTEKHARDADKHAH, M; OYE, G. Elemental composition and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis of Crude Oils and Theirs Fractions. **Energy & Fuels**, v.28, p. 997-1003, 2014.

GHOLIZADEH, A.; GHOLAMI, M.; DAVOUDI, R.; RASTEGAR, A.; MIRI, M. Efficiency and kinetic modeling of removal of nutrients and organic matter from a full-scale constructed wetland in Qasr-e Shirin, Iran. **Environmental Health Engineering and Management Journal**, v. 2, n. 3, p. 107-116, 2015.

GUO, C.; CUI, Y.; DONG, B.; LIU, F. Tracer study of the hydraulic performance of constructed wetlands planted with three different aquatic plant species. **Ecological Engineering**, v. 102, p. 433-442, 2017.

GUO, Z.; WU, J.; ZHANG, Y.; WANG, F.; GUO, Y.; CHEN, K.; LIU, H. Characteristics of biomass charcoal briquettes and pollutant emission reduction for sulfur and nitrogen during combustion. **Fuel**, v. 272, 117632, 2020.

HAGAHMED, D. E. O.; GASMELSEED, G. A.; AHMED, S. E. Multiple loops control of oil biodegradation in constructed wetlands. **Journal of Applied and Industrial Sciences**, v. 2, p. 6-13, 2014.

HAGHIGHAT, A.; LUXBACHER, K. Determination of critical parameters in the analysis of road tunnel fires. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 29, p. 187-198, 2019.

HASAN, S.; GIRINDRAN, R.; ZACHARIA, P. U.; JAYA, H.; KOOREN, R.; SAYOOJ, P.; BENNY, S.; JOSEPH, D.; HUSSAIN, S. V. Climate resilient products development through valorization of *Eichhornia crassipes* to biofuel and biochar. **International Journal of Environmental Science and Technology**. 2021.

HOLANDA, C. A.; SOUZA, J. L.; SANTOS, C. C.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; COSTA, M. C. P.; SCHULTZ, M. S.; BEZERRA, C. W. B. Remoção do corante têxtil turquesa de remazol empregando aguapé (*Eichhornia crassipes*) como adsorvente. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, p. 141-154, 2015.

HUANG, A.; CHEN, L. H.; KAN, C. C.; HSU, T. Y.; WU, S. E.; JANA, K. K.; TUNG, K. L. Fabrication of zinc oxide nanostructure coated membranes for efficient oil/water separation. **Journal of Membrane Science**. v. 566, p. 249-257, 2018.

HUTIN, A.; ARGILLIER, J. F.; LANGEVIN, D. Influence of pH on oil-water interfacial tension and mass transfer for asphaltenes model oils. Comparison with crude oil behavior. **Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles**. v. 71, p. 1-8, 2016.

IDRIS, J.; EYU, G. D. Oil spills hazard and sustainable mitigation approach: a review. **Advanced Materials Research**. v. 845, p. 955-959, 2014.

IMFELD, G.; BRAECKEVELT, M.; KUSCHK, P.; RICHNOW, H. H. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. **Chemosphere**. v. 74, p. 349-362, 2009.

IOANNIDOU, V.; PEARSON, J. M. The effects of flow rate variation and vegetation ageing on the longitudinal mixing and residence time distribution (RTD) in a full-scale constructed wetland. **Ecological Engineering**. v. 138, p. 248-263, 2019.

JAFARI, N. Ecological and socio-economic utilization of water hyacinth (*Eichhornia crassipes* Mart Solms). **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**. v. 14, n. 12, p. 43-49, 2010.

JAINE, J. E.; MUCALO, M. R. Measurements of wettability of catalyst support materials using the Washburn capillary rise technique. **Powder Technology**. v. 276, p. 123-128, 2015.

JAMALY, S.; GIWA, A.; HASAN, S. W. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. **Journal of Environmental Sciences**, v. 37, p. 15-30, 2015.

JIN, Y.; CARMAN, M.; ZHU, Y.; XIANG, Y. A technical survey on statistical modelling and design methods for crowdsourcing quality control. **Artificial Intelligence**, v. 287, 103351, 2020.

JOHN, M. Production of organic compost from water hyacinth (*Eichhornia crassipes* [Mart.] Solms) in the Lake Victoria Basin: a Lake Victoria Research Initiative (VicRes). **Journal of Agriculture and Allied Sciences**. v. 5, p. 55-62, 2016.

KADLEC, R. H.; WALLACE, S. D. **Treatment wetlands**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

KAHROBAEE, S.; HEJAZI, T.H.; AKHLAGHI, I. A. Electromagnetic methods to improve the nondestructive characterization of induction hardened steels: A statistical modeling approach. **Surface & Coatings Technology**, v. 380, 125074, 2019.

KESHAVARZ, A.; ZILOUEI, H.; ABDOLMALEKI, A.; ASADINEZHAD, A.; NIKKHAH, A. A. Impregnation of polyurethane foam with activated carbon for enhancing oil removal from water. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 13, p. 699-710, 2016.

KICH, M.; BÖCKEL, W. J. Análise de óleos e graxas em efluentes por espectrofotometria. **Estação científica (UNIFAP)**, v. 7, p. 61-69, 2017.

KIRAN, B.; PATHAK, K.; KUMAR, R.; DESHMUKH, D. Statistical optimization using Central Composite Design for biomass and lipid productivity of microalga: A step towards enhanced biodiesel production. **Ecological Engineering**, v. 92, p. 73-81, 2016.

KOCHI, L. Y.; FREITAS, P. L.; MARANHO, L. T.; JUNEAU, P.; GOMES, M. P. Aquatic macrophytes in constructed wetlands: a fight against water pollution. **Sustainability**. v. 12, 9202, 2020.

KOMY, Z. R.; ABDELRAHEEM, W. H.; ISMAIL, N. M. Biosorption of Cu²⁺ by *Eichhornia crassipes*: Physicochemical characterization, biosorption modeling and mechanism. **Journal of King Saud University – Science**. v. 2013, p. 47-56, 2013.

KOUPAIE, E. H.; DAHADHA, S.; LAKEH, A. A. B.; AZIZI, A.; ELBESHBISHY, E. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production – A review. **Journal of Environmental Management**. v. 233, p. 774-784, 2019.

KURNIATI, A.; DARMOKOESOEMO, H.; PUSPANINGSIH, N. N. T. Modification of surface structure and crystallinity of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) following recombinant α -L-arabinofuranosidase (abfa) treatment. **Journal of Agricultural Biotechnology and Sustainable Development**. v. 3, p. 182-188, 2011.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models na their application to the adsorption of lead by an activated carbono. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 109, p. 495-504, 2016.

LI, Q.; ZHAN, J.; CHEN, B.; MENG, X.; PAN, X. Removal of Pb, Zn, Cu and Cd by two types of *Eichhornia crassipes*. **Environmental Engineering Science**. v. 33, p. 88-97, 2016.

LI, X.; LIU, S.; NA, Z.; LU, D.; LIU, Z. Adsorption, concentration, and recovery of aqueous heavy metal ionswith the root powder of *Eichhornia crassipes*. **Ecological Engineering**. v. 60, p. 160-166, 2014.

LIMA, E. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. **Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications**. Suíça: Springer International Publishing, 2015.

LIN, S.; WANG, G.; NA, Z.; LU, D.; LIU, Z. Long-root *Eichhornia crassipes* as a biodegradable adsorbent for aqueous As (III) and As (V). **Chemical Engineering Journal**. v. 183, p. 365-371, 2012.

LIN, S.; YANG, H.; NA, Z.; LIN, K. A novel biodegradable arsenic adsorbent by immobilization of iron oxyhydroxide (FeOOH) on the root powder of long-root *Eichhornia crassipes*. **Chemosphere**. v. 192, p. 258-266, 2018.

LIU, L.; HU, S.; SHEN, G.; FAROOQ, U.; ZHANG, W.; LIN, S.; LIN, K. Adsorption dynamics and mechanism of aqueous sulfachloropyridazine and analogues using the root powder of recyclable long-root *Eichhornia crassipes*. **Chemosphere**, v. 196, p. 409-417, 2018.

LOPES, A.; ROSA-OSMAN, S. M.; PIEDADE, M. T. F. Effects of crude oil on survival, morphology, and anatomy of two aquatic macrophytes from the Amazon floodplains. **Hydrobiologia**. v. 636, p. 295-305, 2009.

LU, J.; FU, Z.; YIN, Z. Performance of a water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) system in the treatment of wastewater from a duck farm and the effects of using water hyacinth as duck feed. **Journal of Environmental Sciences**. v. 20, p. 513-519, 2008.

LUBWAMA, M.; YIGA, V. A.; MUHAIRWE, F.; KIHEDU, J. Physical and combustion properties of agricultural residue bio-char bio composite briquettes as sustainable domestic energy sources. **Renewable Energy**, v. 148, p. 1002-1016, 2020.

LUDWIG, E. E. **Applied Process Design for Chemical & Petrochemical Plants**. 3 ed. Houston: Gulf Professional Publishing, 1997. 1024 p.

MAHMOOD, Q.; PING, Z.; REHAN, S. M.; ISLAM, E. U.; AZIM, M. R.; HAYAT, Y. Anatomical studies on water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) under the influence of textile wastewater. **Journal of Xhejiang University SCIENCE**. v. 6B, p. 991-998, 2005.

MATHEW, M.; DESMOND, R. D.; CAXTON, M. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar prepared from *Eichhornia crassipes* (Water Hyacinth)-molasses composite: Kinetic and equilibrium studies. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**. v. 10, p. 63-72, 2016.

MIRSHAFIEE, A.; REZAEI, A.; MAMOORI, R. S. A clean production process for edible oil removal from wastewater using an electroflotation with horizontal arrangement of mesh electrodes. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 71-79, 2018.

MONTEIRO, F. P.; PACHECO, L. P.; LORENZETTI, E. R.; ARMESTO, C.; SOUZA, P. E.; ABREU, M. S. Exsudatos radiculares de plantas de cobertura no desenvolvimento de *Sclerotinia sclerotiorum*. **Bioscience Journal**. v. 28, p. 87-93, 2012.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 6 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**. v. 186, p. 24-41, 2017.

MUKARATIRWA-MUCHANYEREYI, N.; KUGARA, J.; ZARANYIKA, M. F. Thermodynamic parameters for the adsorption of volatile n-alkane hydrocarbons on

water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) root biomass: effect of organic solvent and mineral acid treatment. **African Journal of Environmental Science and Technology**. v. 9, p. 282-291, 2015.

MUNJERI, K.; ZIUKU, S.; MAGANGA, H.; SIACHINGOMA, B.; NDLOVU, S. On the potential of water hyacinth as a biomass briquette for heating applications. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**. v. 7, p. 37-43, 2016.

MUSTAFA, A.; AZIM, M. K.; RAZA, Z.; KORI, J. A. BTEX removal in a modified free water surface wetland. **Chemical Engineering Journal**. v. 333, p. 451-455, 2018.

NASCIMENTO, L. A. **Dimensionamento de wetland construído para separação água-derivados de petróleo**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

NASCIMENTO, L. A.; BENACHOUR, M.; CARVALHO, M. N.; SANTOS, V. A.; FREIRE, E. M. P. L.; ALBUQUERQUE, E. L. S.; LIMA, E. F. T. Free water surface constructed wetlands: conception and performance in oil-water separation in industrial effluents. *In*: JESPERSEN, A. N. **An introduction to constructed wetlands**. New York: Nova Science Publishers, 2020. p. 61-96.

NASCIMENTO, L. A.; CARVALHO, M. N.; BENACHOUR, M.; SANTOS, V. A.; SARUBBO, L. A.; ALBUQUERQUE, E. L. S.; FREIRE, E. M. P. L.; LIMA, E. F. T. Biosorption of heavy fuel oil from aqueous solution by *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms *in natura*. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 28, p. 47492-47502, 2021.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

NASH, D. A. H.; ABDULLAH, S. R. S.; HASAN, H. A.; IDRIS, M.; OTHMAN, A. R.; AL-BALDAWI, I. A.; ISMAIL, N. I. Utilization of an aquatic plant (*Scirpus grossus*) for phytoremediation of real sago mill effluent. **Environmental Technology & Innovation**. v. 19, 101033, 2020.

NDIMELE, P. E.; NDIMELE, C. C. Comparative effects of biostimulation and phytoremediation on crude oil degradation and absorption by water hyacinth (*Eichhornia crassipes* [Mart.] Solms). **International Journal of Environmental Studies**. v. 70, p. 241-258, 2013.

NERIS, J. B.; LUZARDO, F. H. M.; SILVA, E. G. P.; VELASCO, F. G. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**. v. 357, p. 404-420, 2019.

NG, Y. S.; CHAN, D. J. C. Wastewater phytoremediation by *Salvinia molesta*. **Journal of Water Process Engineering**, v. 15, p. 107-115, 2017.

- NIKKHAH, A. A.; ZILOUEI, H.; ASADINEZHAD, A.; KESHAVARZ, A. Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay. **Chemical Engineering Journal**. v. 262, p. 278-285, 2015.
- NWADIOGBU, J. O.; AJIWE, V. I. E.; OKOYE, P. A. C. Removal of crude oil from aqueous medium by sorption on hydrophobic corncobs: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Taibah University for Science**. v. 10, p. 56-63, 2016.
- O'SULLIVAN, C.; ROUNSEFELL, B.; GRINHAM, A.; CLARKE, W.; UDY, J. Anaerobic digestion of harvested aquatic weeds: water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), cabomba (*Cabomba Caroliniana*) and salvinia (*Salvinia molesta*). **Ecological Engineering**. v. 36, p. 1459-1468, 2010.
- OLUKANNI, D. O.; DUCOSTE, J. J. Optimization of waste stabilization pond design for developing nations using computational fluid dynamics. **Ecological Engineering**, v. 37, p. 1878-1888, 2011.
- ONWUKA, J. C.; AGBAJI, E. B.; AJIBOLA, V. O.; OKIBE, F. G. Kinetic studies of surface modification of lignocellulosic *Delonix regia* pods as sorbent for crude oil spill in water. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 14, p. 415-424, 2016.
- ÖZBAY, H. The effects of motor oil on the growth of three aquatic macrophytes. **Acta Ecologica Sinica**. v. 36, p. 504-508, 2016.
- PANG, S.; ZHANG, S.; LV, X.; HAN, B.; LIU, K.; QIU, C.; WANG, C.; WANG, P.; TOLAND, H.; HE, Z. Characterization of bacterial community in biofilm and sediments of wetlands dominated by aquatic macrophytes. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 242-250, 2016.
- PARDUE, M. J.; CASTLE, J. W.; RODGERS JR, J. H.; HUDDLESTON III, G. M. Treatment of oil and grease in produced water by a pilot-scale constructed wetland system using biogeochemical processes. **Chemosphere**. v. 103, p. 67-73, 2014.
- PAROLIN, P.; BARTEL, S.; RUDOLPH, B. The beautiful water hyacinth *Eichhornia Crassipes* and the role of botanic gardens in the spread of an aggressive invader. **Boll. Mus. Ist. Biol. Univ. Genova**, v. 68, p. 527-533, 2010.
- PEDROSO, G. A. **Utilização do aguapé e da cal no tratamento da água residuária do café processado por via úmida**. Trabalho de Conclusão de Curso. Muzambinho: MG. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul de Minas Gerais, 2010.
- PINTOR, A. M. A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Oil and grease removal from wastewaters: sorption treatment as an alternative to state-of-the-art Technologies. A critical review. **Chemical Engineering Journal**. v. 297, p. 229-255, 2016.
- PIRES, E. C.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; DEL NERY, V. Tratamento de Águas Residuárias Industriais. In: CALIJURI, Maria do Carmo; CUNHA, Davi Gasparini Fernandes. **Engenharia Ambiental: Conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, p.477-499, 2013.

- PRATA, J. E.; SIMÕES-MOREIRA, J. R. Water recovery potential from flue gases from natural gas and coal-fired thermal power plants: A Brazilian case study. **Energy**. v. 186, 115780, 2019.
- PUGLIESE, L.; KUSK, M.; IVERSEN, B. V.; KJAERGAARD, C. Internal hydraulics and wind effect in a surface flow constructed wetland receiving agricultural drainage water. **Ecological Engineering**. v. 144, 105661, 2020.
- RAHMAN, M. A.; HASEGAWA, H. Aquatic arsenic: phytoremediation using floating macrophytes. **Chemosphere**. v. 83, p. 633-646, 2011.
- RAHMAN, M. E.; HALMI, M. I. E. B.; SAMAD, M. Y. B. A.; UDDIN, M. K.; MAHMUD, K.; SHUKOR, M. Y. A.; ABDULLAH, S. R. S.; SHAMSUZZAMAN, S. M. Design, Operation and Optimization of Constructed Wetland for Removal of Pollutant. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. v. 17, 8339. 2020.
- RAJA, M. W.; ISLAM, Q. A.; BASU, R. N. Oxygen separation membrane derived from aquatic weed: A novel bio-inspired approach to synthesize $\text{BaBi}_{0.2}\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). **Journal of Membrane Science**. v. 522, p. 168-174, 2017.
- RAMACHANDRAN, P. A. **Mass Transfer Processes: modeling, computations and design**. 1 ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 2018.
- RANI, M. J.; MURUGAN, M.; SUBRAMANIAM, P.; SUBRAMANIAN, E. A study on water hyacinth *Eichhornia crassipes* as oil sorbent. **Journal of Applied and Natural Science**. v. 6, p. 134-138, 2014.
- RATH, S. S.; RAO, D. S.; TRIPATHY, A.; BISWAL, S. Biomass briquette as an alternative reductant for low grade iron ore resources. **Biomass and Bioenergy**. v. 108, p. 447-454, 2018.
- REZANIA, S.; PONRAJ, M.; DIN, M. F. M.; SONGIP, A. R.; SAIRAN, F. M.; CHELLIAPAN, S. The diverse applications of water hyacinth with main focus on sustainable energy and production for new era: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 943-954, 2015.
- RIBEIRO, T. H.; SMITH, R. W.; RUBIO, J. Sorption of oils by the nonliving biomass of a *Salvinia* sp. **Environmental Science Technology**. v. 34, p. 5201-5205, 2000.
- ROMERO-GUZMÁN, E. T.; REYES-GUTIÉRREZ, L. R.; MARÍN-ALLENDE, M. J.; GONZÁLEZ-ACEVEDO, Z. I.; OLGUÍN-GUTIÉRREZ, M. T. Physicochemical properties of non-living water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and lesser duckweed (*Lemna minor*) and their influence on the As(V) adsorption processes, **Chemistry and Ecology**, v. 29, p. 459-475, 2013.

- ROY, T. K.; MONDAL, N. K. Biosorption of Congo Red from aqueous solution onto burned root of *Eichhornia crassipes* biomass. **Applied Water Science**. v. 7, p. 1841-1854, 2017.
- ROY, T. K.; MONDAL, N. K. Biosorption of Congo Red from aqueous solution onto burned root of *Eichhornia crassipes* biomass. **Applied Water Science**, v. 7, p. 1841-1854, 2017.
- SALAM, D. A.; SUIDAN, M. T.; VENOSA, A. D. Biodegradation and toxicity of vegetable oils in contaminated aquatic environments: Effect of antioxidants and oil composition. **Science of the Total Environment**. v. 547, p. 95-103, 2016.
- SALLES, F. J.; SATO, A. P. S.; LUZ, M. S.; FÁVARO, D. I. T.; FERREIRA, F. J.; PAGANINI, W. S.; OLYMPIO, K. P. K. The environmental impact of informal and home productive arrangement in the jewelry and fashion jewelry chain on sanitary sewer system. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 25, p. 10701-10713, 2018.
- SANUSI, S. N. A.; HALMI, M. I. E.; ABDULLAH, S. R. S.; HASSAN, H. A.; HAMZAH, F. M.; IDRIS, M. Comparative process optimization of pilot-scale total petroleum hydrocarbon (TPH) degradation by *Paspalum scrobiculatum* L. Hack using response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs). **Ecological Engineering**. v. 97, p. 524-534, 2016.
- SARKAR, M.; RAHMAN, A. K. M. L.; BHOUMIK, N. C. Remediation of chromium and copper on water hyacinth (*E. crassipes*) shoot poder, **Water Resources and Industry**, v. 17, p. 1-6, 2017.
- SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, S. An overview of oil-water separation using gas flotation systems. **Chemosphere**. v. 144, p. 671-680, 2016.
- SCHAETZEL, P.; THOMAS, S.; GUALOUS, H. L. Analogy between adsorption and sorption: an elementar mechanistic approach. I. Monolayer adsorption and sorption without solvent cluster formation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 25, p. 1740-1749, 2017.
- SCHASCHKE, C. **Oxford Dictionary of Chemical Engineering**. Reino Unido: Oxford University Press, 2014.
- SELALA, M. C.; BOTHA, A. M.; KLERK, A. R.; KLERK, L. P.; MYBURGH, J. G.; BLETTLER, M. C. M. OBERHOLSTER, P. J. Effects of vegetable oil pollution on aquatic macroinvertebrate assemblage in a freshwater wetland and its use as a remediation tool. **Water, Air & Soil Pollution**. v. 224, p. 1-15, 2013.
- SILVA, L. S. F.; BIBIANO, D. S.; FIGUEIREDO, M. K. K.; COSTA-FÉLIX, R. P. B. Desenvolvimento de uma técnica ultrassônica para avaliar teores de óleo e graxa em efluentes de biocombustíveis. **Química Nova**, v. 38, p. 1339-1344, 2015.
- SINGHA, R.; SARKAR, U.; MONDAL, S.; SAHA, S. Transient behavior of a packed column of *Eichhornia crassipes* stem for the removal of hexavalent chromium, **Desalination**, v. 297, p. 48-58, 2012.

SOUZA, L. D. P.; AZERÊDO, G. A.; SILVA, F. A. Comportamento do concreto sob altas temperaturas via planejamento experimental fatorial com configuração estrela. **Ambiente Construído**, v. 18, p. 327-344, 2017.

SOUZA, R. S.; PORTO, P. S. S.; PINTOR, A. M. A.; RUPHUY, G.; COSTA, M. F.; BOAVENTURA, V. J. P. New insights on the removal of mineral oil from oil-in-water emulsions using cork by-products: Effect of salt and surfactants content. **Chemical Engineering Journal**. v. 285, p. 709-717, 2016.

SRICOTH, T.; MEEINKUIRT, W.; PICHTEL, J.; TAEPRAYOON, P.; SAENGWILAI, P. Synergistic phytoremediation of wastewater by two aquatic plants (*Typha angustifolia* and *Eichhornia crassipes*) and potential as biomass fuel. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 5344-5358, 2017.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Oil removal from water using biomaterials. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6594-6600, 2010.

STEFANAKIS, A.; SEEGER, E.; DORER, C.; SINKE, A.; THULLNER, M. Performance of pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands treating groundwater contaminated with phenols and petroleum derivatives. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 514-526, 2016.

STEINBERG, D. M. George Box and the design of experiments: statistics and discovery. **Applied Stochastic Models in Business and Industry**, v. 30, p. 36-45, 2014.

SUMANJIT; SEEMA; MAHAJAN, R. K.; GUPTA, V. K. Modification of surface behaviour of *Eichhornia crassipes* using surface active agent: An adsorption study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 21, p. 189-197, 2015.

TAHERI-SHAKIB, J.; SHEKARIFARD, A.; NADERI, H. Heavy crude oil upgrading using nanoparticles by applying electromagnetic technique. **Fuel**, v. 232, p. 704-711, 2018.

TAKADA, M.; MINAMI, E.; SAKA, S. Decomposition behaviors of the lignocellulosics as treated by semi-flow hot-compressed water. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 133, p. 566-572, 2018.

TEODOSIO, J. R. **Estudo e otimização do processo de tratamento de efluentes líquidos contendo hidroquinona por processo oxidativo avançado com peróxido de hidrogênio**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**. v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

THIYAGARAJAN, R.; SAHU, O. Vegetables oil waste water as solution for air pollution reduction. **Journal of Atmospheric Pollution**. v. 2, p. 6-11, 2014.

TING, W. H. T.; TAN, L. A. W.; SALLEH, S. F.; WAHAB, N. A. Application of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) for phytoremediation of ammoniacal nitrogen: A review. **Journal of Water Process Engineering**. v. 22, p. 239-249, 2018.

UDIN, M. N.; ISLAM, M. T.; DAS, S. A novel biosorbent, water-hyacinth, uptaking methylene blue from aqueous solution: kinetics and equilibrium studies. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2014, p. 1-13, 2014.

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. **The United Nations World Water Development Report 2020: Water and Climate Change**. Paris, 2020. Disponível em: <<https://en.unesco.org/themes/water-security/wwap/wwdr/2020>>. Acesso em: 1 out. 2021.

U.S. EPA. **Constructed wetlands treatment of municipal wastewaters**. Washington: U.S. EPA, 2000.

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

VYMAZAL, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. **Science of The Total Environment**, v. 380, p. 48-65, 2007.

WAHI, R.; ABDULLAH, L. C.; YAW, T. C. S.; NGAINI Z.; MOBAREKEH, M. N. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview. **Separation and Purification Technology**. v. 113, p. 51-63, 2013.

WAKJIRA, T. G.; NEHDI, M. L.; EBEAD, U. Fractional factorial design model for seismic performance of RC bridge piers retrofitted with steel-reinforced polymer composites. **Engineering Structures**, v. 221, 111100, 2020.

WALLACE, S. D.; KNIGHT, R. L. **Small-scale constructed wetland treatment systems – Feasibility, design criteria, and O&M requirements**. London: IWA Publishing, 2006. 304 p.

WANG, J.; GENG, G. Highly recyclable superhydrophobic sponge suitable for the selective sorption of high viscosity oil from water. **Marine Pollution Bulletin**, v. 97, p. 118-124, 2015.

WANG, Y.; ZHENGQING, C.; SHENG, S.; PAN, F.; CHEN, F.; FU, J. Comprehensive evaluation of substrate materials for contaminants removal in constructed wetlands. **Science of the Total Environment**. 701:134736, 2020.

WISE JR, J. P.; WISE, J. T. F.; WISE, C. F.; WISE, S. S.; GIANIOS JR, C.; XIE, H.; WALTER, R.; BOSWELL, M.; ZHU, C.; ZHENG, T.; PERKINS, C.; WISE SR, J. P. A three year study of metal levels in skin biopsies of whales in the Gulf of Mexico after the Deepwater Horizon oil crisis. **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**. v. 205, p. 15-25, 2018.

WU, S.; WALLACE, S.; BRIX, H.; KUSCHK, P.; KIRUI, W. K.; MASI, F.; DONG, R. Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance. **Environmental Pollution**, v. 201, p. 107-120, 2015.

XIA, A.; CHENG, J.; SONG, W.; YU, C.; ZHOU, J.; CEN, K. Enhancing enzymatic saccharification of water hyacinth through microwave heating with dilute acid pretreatment for biomass energy utilization. **Energy**. v. 61, p. 158-166, 2013.

XIAO, K.; YUAN, Y.; XIAO, N.; ZHOU, W.; YANG, Q.; FENG, W.; ZHU, D. Enzymatic saccharification responses of *Eichhornia crassipes*, sugarcane bagasse and *Metasequoia glyptostroboides* to two oxidation pretreatments for biofuel production. **Industrial Crops & Products**. v. 107, p.23-29, 2017.

XUE, Z.; CAO, Y.; LIU, N.; FENG, L.; JIANG, L. Special wettable materials for oil/water separation. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 2, p. 2445-2460, 2014.

YANG, X.; CHEN, S.; ZHANG, R. Utilization of two invasive free-floating aquatic plants (*Pistia stratiotes* and *Eichhornia crassipes*) as sorbents for oil removal. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 21, p. 781-786, 2014.

YIN, T.; ZHANG, X.; LIU, X.; CHAI, W.; LI, B.; WANG, C. Spilled-oil sorbents prepared by recycling of eutrophicated aquatic plants. **Chemical Engineering & Technology**, v. 40, p. 170-176, 2017.

YIN, T.; ZHANG, X.; LIU, X.; WANG, C. Resource recovery of *Eichhornia crassipes* as oil superabsorbent. **Marine Pollution Bulletin**. v. 118, p. 267-274, 2017.

YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**. v. 171, p. 1143-1149, 2011.

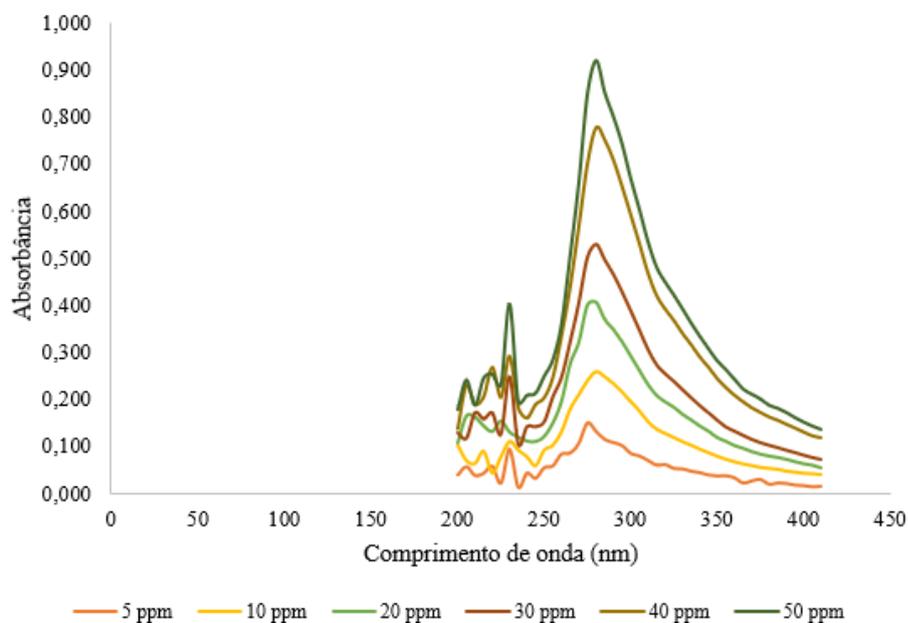
YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating oily wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 10, p. 1913-1922, 2017.

ZHENG, J. C.; FENG, H. M.; LAM, M. H. W.; LAM, P. K. S.; DING, Y. W.; YU, H. Q. Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 780-785, 2009.

ZIMMER, F. C.; SOUZA, A. H. P.; SILVEIRA, A. F. C.; SANTOS, M. R.; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; RODRIGUES, A. C. Application of Factorial Design for Optimization of the Synthesis of Lactulose Obtained from Whey Permeate. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 2326-2333, 2017.

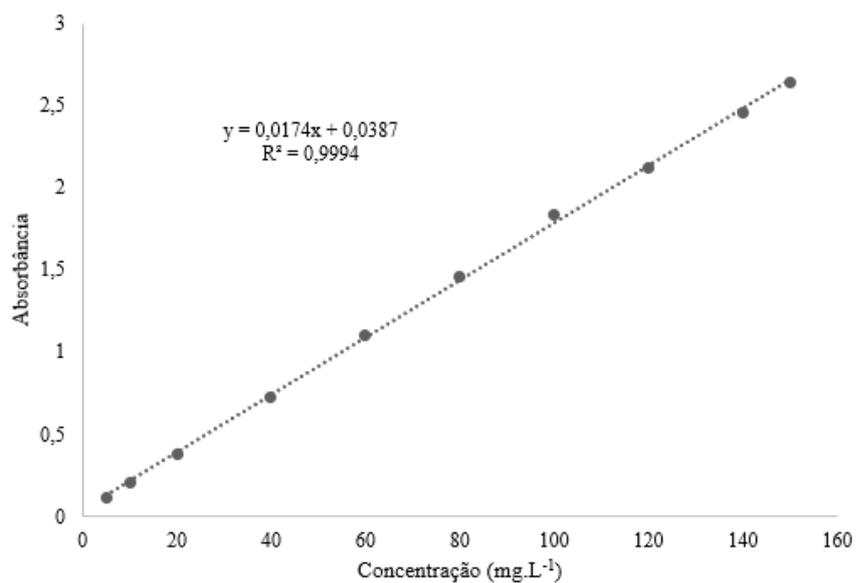
APÊNDICE A – ANÁLISE DE CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO VIA ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Figura A1 – Espectros de varredura em comprimentos de onda de 200 a 410 nm para OCB1



Fonte: A autora (2019).

Figura A2 - Curva de calibração para concentrações de 5 a 150 mg.L⁻¹ de OCB1



Fonte: A autora (2019).

APÊNDICE B – CÁLCULO DAS VAZÕES DE RECIRCULAÇÃO E DE ENTRADA DE EFLUENTE NO *WETLAND* CONSTRUÍDO SUPERFICIAL SEMI-INDUSTRIAL

O cálculo das vazões volumétricas de recirculação e de entrada no *wetland* construído foi baseado nas seguintes relações com a concentração do efluente:

$$Q_R = Q_i - Q_F$$

(B1)

$$Q_F = Q_i \times \left(\frac{C_i}{C_F} \right)$$

(B2)

Sendo: Q_R , vazão volumétrica de reciclo de água ($L \cdot \text{min}^{-1}$); Q_i , vazão volumétrica de entrada do *wetland* construído ($L \cdot \text{min}^{-1}$); Q_F , vazão volumétrica de saída do FAD ($L \cdot \text{min}^{-1}$); C_i , concentração de entrada do *wetland* construído ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_F , concentração do efluente no FAD ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

A cada ensaio, foram produzidos e armazenados no FAD cerca de 1420 litros de efluente sintético com concentração de $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. O tempo de residência utilizado foi 2,5 do determinado através da Equação 5, utilizando-se o volume total do *wetland* construído (3600 litros). As vazões e os tempos de residência para cada ensaio, e suas respectivas concentrações, estão apresentados na Tabela B1.

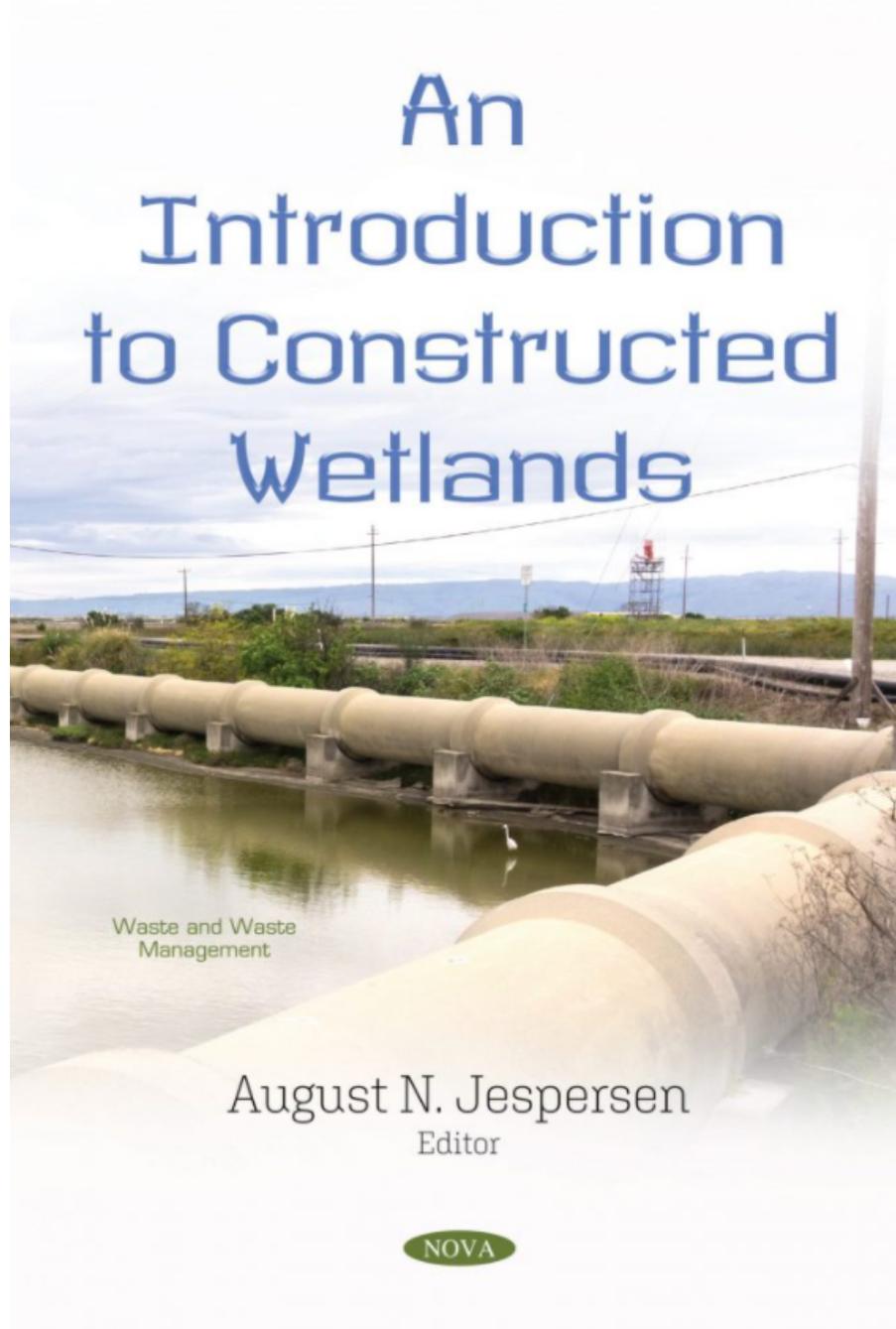
Tabela B1 – Vazões utilizadas no *wetland* construído semi-industrial

Ensaio	C_i ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Q_i ($L \cdot h^{-1}$)	Q_R ($L \cdot h^{-1}$)	Q_F ($L \cdot h^{-1}$)	t (h)
1	50	200	188,89	11,11	45
2	100	200	177,78	22,22	45
3	50	300	283,33	16,67	30
4	100	300	266,67	33,33	30
5	39,64	250	238,99	11,01	36
6	110,36	250	219,34	30,66	36
7	75	179,29	164,35	14,94	50,2
8	75	320,71	293,98	26,73	28,05
9	75	250	229,17	20,83	36

Fonte: A autora (2019).

APÊNDICE C – CAPÍTULO “FREE WATER SURFACE CONSTRUCTED WETLANDS: CONCEPTION AND PERFORMANCE IN OIL-WATER SEPARATION IN INDUSTRIAL EFFLUENTS” PUBLICADO NO LIVRO “AN INTRODUCTION TO CONSTRUCTED WETLANDS” (ISBN: 978-1-53618-010-7).

Figura C1 – Capa do livro “An Introduction to Constructed Wetlands” (2020).



Fonte: A autora (2020).

In: An Introduction to Constructed Wetlands ISBN: 978-1-53618-010-7 Editor:
August N. Jespersen © 2020 Nova Science Publishers, Inc.

*Chapter 2***FREE WATER SURFACE CONSTRUCTED WETLANDS:
CONCEPTION AND PERFORMANCE IN OIL-WATER
SEPARATION IN INDUSTRIAL EFFLUENTS**

Lais A. Nascimento^{1,2,*}, Mohand Benachour^{1,2}, Marilda N. Carvalho¹, Valdemir A. Santos^{2,3}, Eleonora M. P. L. Freire¹, Elaine L. S. Albuquerque⁴, Elton F. T. Lima¹ and Leonie A. Sarubbo^{2, 3}

¹Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brazil

²Advanced Institute of Technology and Innovation, Recife, Pernambuco, Brazil

³Department of Chemical Engineering, Catholic University of Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brazil

⁴Department of Chemistry, Rural Federal University of Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brazil

* Corresponding Author's E-mail: lais.an@yahoo.com.br.

ABSTRACT

Systems known as constructed wetlands are very promising alternatives to remove oils and greases from aqueous effluents by optimizing the phytoremediation process, which is carried out by aquatic plants known as macrophytes. This chapter presents both a state-of-the-

art and an up-to-date review on the literature of constructed wetlands, emphasising their performance in treating oily effluents. Also, 10-years of results of our researches on oil removal from oily wastewater by free water surface constructed wetlands (FWS-CW), populated with *Eichhornia crassipes* (also known as water hyacinths), are reported. The obtained results revealed that the constructed wetlands, designed with the configurations proposed by our research team, led to removal of mineral oil contained in the oily wastewaters, to a level about 90%. Thus, leading to oil residual concentrations smaller than those required by environmental agencies, such as, the National Environmental Council of Brazil (CONAMA) and United States Environmental Protection Agency (USEPA). Those results demonstrated the effectiveness of FWS-CW with water hyacinths. Also, it suggests the application of FWS-CW as a polishing step in the treatment of industrial oily effluents. In this chapter, the reuse options of *Eichhornia crassipes* after its use in constructed wetlands are also discussed, as a way to ensure the sustainability characteristics of the developed treatment system.

INTRODUCTION

Since the beginning of the world, water resources have been extensively exploited by humanity (Reis and Brandão 2013). In addition to consumptive and recreational practices, water bodies such as wetlands have historically been degraded because they are used for the disposal and retention of effluents without proper treatment (Zhu, Ryan and Gao 2019).

Wetlands are ecosystems where the soil is saturated or continuously flooded by waters of superficial or underground origin, being thus considered as transitory because they have marine

and terrestrial characteristics (Cunha and Calijuri 2013). Swamps, floodplains, lakes and mangroves are common examples of wetlands, found in different places on the planet. The hydrological variations caused by the flooding regimes cause constant physical, chemical and biological changes in these ecosystems, making their fauna and flora fully adapted to their environmental conditions (Kadlec and Wallace 2009). Therefore, wetlands are unique, rich

and complex environments, capable of providing important ecological functions such as hydrological control, erosion control, nutrient cycling, water supply and maintenance of biodiversity as they are nurseries of exclusive specimens (Cunha and Calijuri 2013; Vymazal and Kröpfelová 2008).

With the constant use of wetlands as receiving bodies, it was observed that, after a while, the impounded effluent showed significant improvements in its quality due to the intense biological activity present in these environments (Kadlec and Wallace 2009). Thus, having as motivation both the importance of preserving these unique ecosystems and their potential for removing pollutants, so-called constructed wetlands were developed. These systems are capable of reproducing in an optimized and more controlled way the processes that occur in natural environments, targeting them for the treatment of effluents (Maziarz, Vourlitis and Kristan 2019; Wu et al. 2015).

The main biological elements of the constructed wetlands are aquatic macrophytes, plants that in their evolutionary process migrated from the terrestrial to the water environment (Cunha and Calijuri 2013). Such plants, when in contact with pollutants, tend to remove them from the water through several mechanisms, with sorption (absorption and adsorption) being one of the most important (Ting et al. 2018). Examples of macrophyte species used in constructed wetlands include *Salvinia molestia*, *Phragmites australis* and *Eichhornia crassipes*, the latter being known worldwide for their intense reproduction and good ability to remove toxic pollutants such as dyes, heavy metals and oils (Kadlec and Wallace 2009 ; Ndimele and Ndimele 2013). Constructed wetlands can be used to treat a wide variety of wastewater such as domestic sewage, rainwater, agricultural and industrial effluents (Masi, Rizzo and Regelsberger 2018).

64

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

Among industrial effluents, oily ones require one of the most effective treatments due to the great impacts caused to the environment and public health due to their harmful pollutants (Pintor et al. 2016). In the case of mineral oil, the constant use of petroleum products in all types of industries causes an important generation of oily effluents, mainly due to the leakage of oils from industrial equipment and vehicles and subsequent contact with water during cleaning or rains (Bayık and Altın 2018). Oily effluents containing plant and animal oils and greases are also generated, especially in plant oil refineries and food industries (Salama et al. 2019).

This study presents the results obtained from our research, which proposes the use of free water surface constructed wetlands (FWS-CW) populated by *Eichhornia crassipes* to remove mineral and plant oils from industrial effluents. In order to achieve a more detailed understanding of the treatment, we investigated the biosorption capacity of water hyacinth through the characterization of its biomass and bench scale tests with fresh macrophytes in contact with synthetic oily effluent. For the study of the FWS-CW, experiments were carried out with synthetic and real effluents in a prototype made from analogies with a continuous decanter. Subsequently, a scale-up was carried out for the application of the proposed FWS-CW in industries as a final step in the treatment of oily effluents.

STATE OF THE ART

Classification of Constructed Wetlands

The diversity of natural aquatic environments is reflected in the constructed wetlands, which may vary according to the species of aquatic macrophytes, the direction of flow and the hydrology. In terms of classification, hydrological criteria distributing constructed wetlands in subsurface and surface flow are commonly used (Xu et al. 2015).

65 *L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.*

Subsurface constructed wetlands are subdivided into horizontal and vertical (Xu et al. 2015). Similar to fixed bed reactors, constructed subsurface wetlands with horizontal flow (HSSF-CWs) have their reservoirs filled by a porous medium (gravel, sand, clay or soil) through which the effluent flows slowly, remaining between the roots of the macrophytes below the surface (Bonner et al. 2017). HSSF-CWs are commonly applied as primary or secondary treatment, with effluents subjected to adsorption, sedimentation, filtration, flocculation, among other mechanisms influenced by the conditions of the aerobic, anoxic and anaerobic zones existing in the system (Vymazal 2014).

However, despite the natural oxygenation around plant roots, oxygen transfer is quite limited in HSSF-CWs, thus making this type of wetland very difficult to oxidize ammonia

(Wallace and Knight 2006). In order to solve this problem, Käthe Seidel developed subsurface vertical flow wetlands (VSSF-CWs) in Europe (Kadlec and Wallace 2009). The VSSF-CWs are beds filled with cuttings, with the top formed by a layer of substrate, commonly sand, where the macrophytes are planted. The feeding of this type of constructed wetlands is carried out by flooding the sandy surface with the effluent, which subsequently continues to move vertically to the base of the reservoir, where it is drained. Thus, air always penetrates the bed after each drainage, favoring the transfer of oxygen (Rahi et al. 2020; Vymazal 2014). In addition to presenting good results in effluents with high levels of ammonia, VSSF-CWs are also indicated in the aerobic biodegradation of organic matter and in the treatment of domestic effluents and in the removal of persistent organic compounds (Masi, Rizzo and Regelsberger 2018; Rahi et al 2020).

The free water surface constructed wetlands (FWS-CWs) are composed of shallow reservoirs where the water surface remains in direct contact with the atmosphere, without any cover, thus being very similar to natural wetlands (Wang et al. 2017). In the FWS-CWs, the effluent enters one end of the reservoir, covering the entire length of the wetland until it is collected at the opposite end (Vymazal 2014). FWS-CWs are widely used as an advanced treatment in polishing effluents after being subjected to primary and/or secondary treatments (Wallace and Knight 2006; Wu et al. 2015). In addition to the removal mechanisms present in

66

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

HSSF-CWs, surface wetlands have absorption, complexation, precipitation, nitrification, denitrification and volatilization. The configuration of the FWS-CWs also favors the occurrence of processes such as photodegradation and aerobic biodegradation due to the direct contact of the water surface with the atmosphere, which promotes a greater diffusion of oxygen and the incidence of sunlight (Gorito et al. 2015; Vymazal 2014).

The cover and substrates are responsible for the main advantages and disadvantages of surface and subsurface wetlands. The existence of porous media and coverage in HSSF-CWs and VSSF-CWs reduces the dangers inherent in human contact with pollutants and pathogens, due to the minimal exposure of the effluent (Wallace and Knight 2006). However, the maintenance of these wetlands tends to be more expensive due to the constant clogging of the pipes as a result of substrate release (Wu et al. 2015). In addition to having a lower maintenance cost, the open surface to the atmosphere also benefits biodiversity in FWS-CWs due to the attraction of animals to plants and water (Masi, Rizzo and Regelsberger 2018; Wu

et al. 2015). However, despite the advantages, the absence of cover and porous medium leads to a large exposure of the effluent, causing risks to human health if the necessary precautions are not taken (Kadlec and Wallace 2009).

FWS-CWs in the Treatment of Oily Effluents

Since the publication of the first designed wetland for the treatment of effluents, patented in 1901 by Cleophas Monjeau, much research has been carried out in order to improve the dimensioning and operation of these systems (Kadlec and Wallace 2009). With technological advances in the 1990s, the constructed wetlands started to show better and better results, gaining notoriety around the globe and arousing the interest of the agricultural and industrial sectors (Wang et al. 2020).

Among the types of wetlands, those with surface flow are commonly chosen by industries because of their easy and low-cost operation, in addition to their benefits for the biodiversity and aesthetics of the place where they are installed (Dal Ferro et al. 2018; Vymazal

67

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

2014). FWS-CWs are also easily adaptable to variations in water levels, an important feature for the treatment of rainwater wastewater (Kadlec and Wallace 2009).

The treatment of surface wetlands has been shown to be efficient for various types of pollutants, including oily ones, one of the most dangerous and abundant in the industrial sector (Alley et al. 2013; Vymazal 2014; Wu et al. 2015). It is in the FWS-CWs that volatilization, biodegradation, photochemical oxidation and sorption by plants are more active, mechanisms that are the main ones in the removal of oils in wetlands (Kadlec and Wallace 2009; Wallace and Knight 2006).

Mustafa et al. (2018) investigated the performance of a pilot scale FWS-CW in the treatment of produced water, where the removal efficiencies of 93% benzene, 93% toluene, 98% ethylbenzene, 91% m and p-xylene were obtained and 87% o-xylene. It was found that biodegradation was the main mechanism for removing benzene in the proposed surface wetland.

Alley et al. (2013) evaluated the influence of the water depth of surface constructed wetland systems in the treatment of a synthetic produced water, after it passed through an oil-water separator. In the system of wetlands with 15 and 23 centimeters, the removals of oil compounds varied from 94 to 95% and 3 to 33% in the system of depths of 46 and 56 centimeters. The results reinforce the importance of using shallow reservoirs for the FWS-CWs, with a maximum water depth of 40 centimeters. Larger depths directly affect the incidence of sunlight and the exchange of oxygen with the atmosphere, impairing the main mechanisms for removing oils from surface wetlands (Alley et al. 2013; Kadlec and Wallace 2009).

Pardue et al. (2014) studied the influence of mass flow on the performance of constructed wetland systems. The FWS-CWs and HSSF-CWs systems obtained similar results, with maximum removal rates (97.3%) with a flow rate of 5 mg.min⁻¹. At flow rates around 20 mg.min⁻¹, the systems achieved the lowest efficiencies, being 67.7% in the superficial wetlands and 69.3% in the subsurface. The authors related the reduction in efficiency with the environmental changes caused by the increase in mass flow. With the increase in the oil load,

68

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

there is an intensification in the activity of aerobic microorganisms and, consequently, an increase in the consumption of dissolved oxygen, impairing important oxidation processes for the treatment (Pardue et al. 2014).

Plants in Constructed Wetlands: Aquatic Macrophytes

Aquatic plants are of paramount importance for the quality of natural and artificial marine environments (Badiou et al. 2019). In constructed wetlands, aquatic macrophytes are crucial for the success of the treatment, acting both in the pollutant sorption and in the establishment of ideal conditions for the occurrence of other removal mechanisms (Kadlec and Wallace 2009). Through photosynthesis, macrophytes produce oxygen and transfer it to the roots, favoring biodegradation through the development of aerobic microorganisms (Ng and Chan 2017).

In FWS-CWs, aquatic macrophytes play a more significant role than in other types of constructed wetlands, directly affecting the quality of effluent polishing (Guo et al. 2017).

Due to the absence of a porous medium, aquatic macrophytes act as a support medium for the development of biofilms, in addition to removing suspended solids through filtration through their roots (Shingare et al. 2019; Wallace and Knight 2006). Aquatic macrophytes also affect the internal flow of surface wetlands, changing the path and reducing the speed of water flow (Guo et al. 2017). This hydrological influence reduces the flow turbulence, improving the sedimentation process (Ng and Chan 2017).

Aquatic macrophytes can be classified according to their position in the water body and with the fixation of their roots, being divided into emergent, submerged, rooted and free-floating ones (Vymazal 2014).

Emerging macrophytes are those whose roots are fixed in submerged or soaked soils, and leaves and petioles above the water depth (Akhtar et al. 2017). Because they are rooted in water-saturated soils, emerging plants have large internal spaces that facilitate the transport of

69

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

oxygen from their leaves to the petioles to their root system (Vymazal 2014). Emerging macrophytes have a strong resemblance to terrestrial plants due to their morphological and physiological characteristics because, in addition to the fixation and extension of the root system in the soil, the cells of these macrophytes have a thick cellulosic wall, giving rigidity mainly to petioles. *Scirpus lacustris* and *Phragmites australis* are examples of emerging macrophyte species (Kadlec and Wallace 2009).

Macrophytes that remain in their entirety below the water layer, with their roots fixed in the soil, are classified as submerged, as well as emerging ones (Akhtar et al. 2017). Submerged macrophytes are found only in the photic zone of aquatic ecosystems, that is, at depths where sufficient sunlight penetrates for photosynthesis, and in waters with good oxygen availability (Vymazal 2014). To guarantee the survival of these macrophytes in totally submerged environments, the transition from the terrestrial to the aquatic environment included adaptations such as thin cell walls and low lignin content in the stems, petioles and leaves. *Potamogeton crispus* and *Littorella uniflora* are two species of submerged macrophytes (Kadlec and Wallace 2009).

Floating macrophytes are subdivided according to their fixation, classified as rooted floating, with leaves and blooms floating on the water surface and submerged petioles and roots, which are fixed in the soil whose distance to the water depth can vary between 0,5 and

3 meters (Akhtar et al. 2017). The flexible petioles, pelleted leaves (with the presence of petioles in the middle of the leaf blade) and circular of these macrophytes are due to adaptations along their transition process from the terrestrial to the aquatic environment, with the objective of reducing the impacts caused by the action of winds on the water surface (Vymazal 2014). *Nymphaea alba* and *Potamogeton gramineus* are examples of floating leaf macrophyte species with fixed roots (Kadlec and Wallace 2009).

Free floating macrophytes are classified as plants whose roots are not fixed in the soil, and with their leaves, blooms and petioles totally out of the water (Akhtar et al. 2017). For its full development, it is necessary that the aquatic environment presents a slow flow, due to the lack of fixation of the plants, and that it has a good availability of nutrients, since they only

70

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

remove substances for their survival from the water (Vymazal 2014). Free floating macrophytes have a wide variety of sizes, such as the species *Eichhornia crassipes* and *Lemna minor* (Kadlec and Wallace 2009).

Eichhornia crassipes

Popularly known as water hyacinth, *Eichhornia crassipes* is a species of floating macrophyte native to the Amazon Forest belonging to the *Pontederiaceae* family (Feng et al. 2017). Due to the beauty of its flowers and leaves, the water hyacinth was exported as a decorative plant to several countries, and is currently found in the United States, Asia, Africa and Australia (Carlini et al. 2018).

In addition to its ornamental value, *Eichhornia crassipes* is also famous for its reproduction, being considered one of the worst weeds in the world (Feng et al. 2017). Asexually and sexually, water hyacinth plants are able to double their population in approximately seven days (Mayo and Hanai 2017). With the advancement of surface coverage by *Eichhornia crassipes*, there is an increasing deterioration in water quality due to the restriction of sunlight penetration, which directly affects photosynthesis and oxygen supply in the ecosystem (Feng et al. 2017; Yu et al 2019). The overcrowding of water hyacinth plants also undermines the use of water bodies for navigation, recreation and obtaining hydroelectric energy (Mayo and Hanai 2017).

Another striking feature of *Eichhornia crassipes* is its high tolerance to pollutants and its ability to remove them from aquatic environments, mainly through biosorption associated with rhizofiltration (Priya and Selvan 2017; Ting et al. 2018). Biosorption comprises, in general, two processes between the solid and liquid phases: bioadsorption and bioabsorption. Bioadsorption corresponds only to surface interactions, which promote the mass transfer of substances present in the fluid to the solid surface until its saturation. In contrast to bioadsorption, in bioabsorption the pollutant penetrates through the pores of the biosorbent

71

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

material, culminating in the incorporation of substances (Pintor et al. 2016; Ramachandran 2018).

The biosorption process benefits from *Eichhornia crassipes* due to its structural aspects. In addition to the root system with a large surface area, water hyacinth plants have petioles with large intercellular spaces that drive the capillary rise of pollutants and, consequently, their removal (Yang et al 2014).

In the process of biosorption of oily effluents, in the first contact with the biosorbent material, the oil is transferred from the liquid phase to a boundary layer involving the outer surface of the solid. Subsequently, the oil molecules migrate from the boundary layer to the surface pores. After diffusing internally in the pores, the oil is subjected to the action of capillary forces, being retained and accumulated in the biosorbent (Doshi et al. 2017; Pintor et al. 2016).

Despite its potential, there are few records of the use of *Eichhornia crassipes* in the treatment of oily effluents, which, in turn, confirm the oil removal capacity of this species of macrophyte. Ndimele and Ndimele (2013) investigated the potential of water hyacinth in the phytoremediation of crude oil and the influence of the action of a biostimulant (urea) on the efficiency of the process. The highest removal of total petroleum hydrocarbons (TPH), 84.3%, was achieved in the tests with 60 mg.L⁻¹ initial concentration of crude oil and without addition of urea. In a comparative study on the remediation of produced water, Edaigbini et al. (2015) found that in the trial with *Eichhornia crassipes* the concentration of oils and greases was 0.453 mg.L⁻¹, lower than that observed in the control (0.552 mg.L⁻¹) and with *Pistia stratiotes* (0.505 mg.L⁻¹). Agarry et al. (2018) studied the application of a vertical

constructed wetland populated with water hyacinth in the treatment of an oily effluent from an oil refinery, obtaining a removal of 90.4% of oils and greases.

The expressive absorptive capacity coupled with high reproduction rates and adaptability in varied environments make *Eichhornia crassipes* a great choice for effluent treatments with phytoremediation, including constructed wetlands (Ting et al. 2018). Among the types of constructed wetlands, the FWS-CW is the one that best suits *Eichhornia crassipes*,

72 *L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.*

as it allows the water hyacinth' roots to fully develop along the water column, thus favoring contact with pollutants (Kadlec and Wallace 2009; Vymazal 2008).

Destination of Water Hyacinths after Use in Constructed Wetlands

After use in the treatment of effluents, aquatic plants are considered as waste, and may or may not contain pollutants aggregated throughout the process. Therefore, to reinforce the sustainability of this phytoremediation, it is vital that the reuse of aquatic plants occurs after their use in the treatment, so that their destination does not impact the environment. For this, it is necessary that the choice of destination is based not only on economic criteria, but also on the composition of the pollutant removed by the macrophytes (Feng et al. 2017).

Aquatic macrophytes of the *Eichhornia crassipes* species have great potential to be used as sources of nutrients, due to the high concentrations of nitrogen and potassium found mainly in their leaves and petioles (Feng et al. 2017). Despite the fact that fresh biomass consists predominantly of water, about 95%, the dry biomass of water hyacinth is composed of approximately 75% organic matter and contains 1.5% nitrogen, 7% phosphorus, 28.7% potassium, 1.8% sodium, 12.8% calcium and 21% chloride. This composition with significant nutritional value favors the application of water hyacinth as biofertilizers and in the production of animal feed (Apzani et al. 2017; Balasubramanian et al. 2013; Feng et al. 2017).

Balasubramanian et al. (2013) evaluated the action of *Eichhornia crassipes* on the properties of a soil in India, using the macrophyte both directly on the land and also in composting and vermicomposting with cattle manure and rice straw. The authors found that in the three forms of application of water hyacinth, the soil showed improvements in the content

of organic carbon, nitrogen, phosphorus and potassium compared to the control, without any macrophytes. The C/N ratios were 14.8/1 for the biofertilizer made only from the macrophyte, 13.3/1 for the compound and 14.7/1 for the vermicompost. Such values classify these fertilizers as good quality, since ratios less than 25/1 are more suitable for microorganisms (Feng et al. 2017).

73

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

John (2016) also studied the quality of fertilizers made from *Eichhornia crassipes* for application to soils in Kenya. The author evaluated four types of compounds, one with water hyacinth only and the others also containing microorganisms, molasses and cattle manure. Values of nitrogen, potassium and phosphorus were similar in all compounds, being 1,3 and 15%, respectively. The pH of all compounds also did not show significant variations, being all around 8. The compounds were considered of good quality and ideal for the studied soils, which had a pH equal to 5 and N, P and K contents equal to 0,08, 11 and 0.49%.

Due to its high nutritional value, *Eichhornia crassipes* is also a good alternative for feeding animals such as pigs, ducks and fish. Water hyacinth can be used as raw material in the manufacture of animal feed or served in their natural state and mixed with other vegetable residues. This application of macrophytes has been seen as a means of improving nutritional quality for animals, especially in developing countries (Jafari, 2010). Lu et al. (2008) investigated the effects of using *Eichhornia crassipes* in the feeding of ducks and the impacts on the quality of their eggs. There were increases of 9.79 and 2.36% in laying and weight of eggs, respectively, compared to birds that did not feed with water hyacinth.

However, despite its high nutritional value, the reuse of macrophytes after they have been applied in the treatment of effluents is discouraged both in the production of biofertilizers and in animal feed. If these destinations are chosen, it is necessary that the aquatic plants are previously subjected to a treatment to ensure that the pollutants impregnated are completely removed, avoiding intoxication and poisoning of animals or soil pollution. In the case of *Eichhornia crassipes*, this concern becomes even more relevant due to its known ability to retain pollutants (Jafari 2010; Feng et al. 2017).

In addition to its application as a source of nutrients, *Eichhornia crassipes* is also a viable option for energy generation. In addition to being an abundant and renewable resource, water hyacinth have high levels of cellulose and hemicellulose and a low percentage of lignin,

which is the ideal composition for biomass used in energy production, especially biogas, since the lower the lignin content the faster cellulose fermentation and the consequent generation of sugars will occur (Carlini et al. 2018; Feng et al. 2017).

74

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

Bhui et al. (2018) evaluated the production of biogas using the aquatic macrophyte species *Eichhornia crassipes* and *Salvinia molesta* as substrates in a 2-liter digester with cattle manure as an inoculum. After 30 days, maximum biogas production of 406 L.kg⁻¹ was obtained with 63% methane in the digestion of water hyacinth with an inoculum and biomass ratio of 0.5:1 and 330 L.kg⁻¹ and 60% of methane for salvinia, in a 1:1 ratio of inoculum and macrophyte.

O'Sullivan et al. (2010) carried out tests comparing the production of biogas through the digestion of the aquatic macrophytes *Eichhornia crassipes*, *Cabomba Caroliniana* and *Salvinia molesta* using cattle manure as an inoculum in reactors with a capacity of 200 liters, during 80 days of experiment. The reactor containing the water hyacinth showed a higher biogas production, being 267 L.kg⁻¹ against 221 L.kg⁻¹ of the reactor containing the cabomba and 155 L.kg⁻¹ in the salvinia. All macrophytes obtained biogas with an average of 50% methane.

Combustion is another alternative for energy production that can be used as an advantageous way of reusing *Eichhornia crassipes* with benefits that go beyond the destination of water hyacinth waste. With the increasing consumption of fossil fuels, the substitution of these by clean energy sources that emit less harmful gases to the environment is increasingly encouraged. However, despite the environmental advantages, the direct burning of biomass has a low thermal efficiency in addition to generating considerable amounts of particulate material due to incomplete combustion (Rath et al. 2018).

The making of briquettes is one of the means used to improve the performance of biomasses in direct burning. By compressing plant waste into a cylindrical shape, there is a significant improvement in its apparent density and reduction of moisture, favoring combustion. In addition, by transforming biomasses into briquettes, reducing their volume facilitates transport and storage (Rath et al. 2018; Rezanian et al. 2015). Davies and Davies (2013) investigated the production of water hyacinth and phytoplankton briquettes, obtaining

calorific values of $4281 \text{ kcal.kg}^{-1}$, a value with the potential to replace wooden briquettes, in addition to low smoke generation.

75

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

METHODS

Motivated by the wide possibilities that phytoremediation can offer, the authors of this chapter have been working for more than 10 years in the research of constructed wetlands, with the objective of achieving greater knowledge of these systems, and thus being able to offer society and, in particular, to the industrial sector, an efficient and sustainable effluent treatment option.

As they represent great dangers for the environment and human health, oily effluents were chosen to be the main type of wastewater studied by the research group. Thus, it was decided to develop constructed wetlands to act in the final stage of a treatment system totally designed to remove oily residues present in industrial effluents. As it is indicated for polishing effluents, in addition to having simple operation and maintenance, it was chosen to work with surface flow wetlands that, in turn, also demonstrate to be indicated for the treatment of oily effluents as reported in the literature (Knight et al. 1999; Vymazal 2014). *Eichhornia crassipes* was the macrophyte selected to integrate the proposed treatment system, due to its potential to remove pollutants and because it is found in abundance in northeastern Brazil (Pernambuco), the region where the research was carried out.

Conception of Free Water Surface Constructed Wetland

The constructed wetland with idealized surface flow had its dimension based on analogies with two other equipment: piston flow reactors (PFR) and free ducts. In PFRs, the fluid when entering continuously at one end follows the flow with its particles remaining in the same path for the same time until they find the outlet at the other end, so that there is no radial variation in the concentration of the compounds (Fogler 2005). Considering the analogy with a piston flow reactor, the mass balance in a section of a constructed wetland with surface flow can be described by Equation 1.

76

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

$$F_A = (F_A - F_{A0} \cdot dX_A) + (-r_A) \cdot dV \quad (1)$$

Of which: F_A , molar flow of a substance “A” in a given axial position of the wetland ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$); F_{A0} , molar flow of substance “A” ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$); dX_A , conversion of substance “A” into a volume element dV (m^3) of the wetland, that is, the ratio between the number of moles of “A” that reacted by the number of moles that entered the wetland (-); r_A , rate of consumption of substance “A” in the wetland ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$).

Integrating Equation 1, the wetland volume is obtained in Equation 2.

$$V = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (2)$$

In turn, the molar feed flow of “A” (F_{A0}) can be defined by Equation 3.

$$F_{A0} = Q_0 \cdot C_{A0} \quad (3)$$

Of which: Q_0 , flow into the wetland ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$); C_{A0} , concentration of substance “A” at the entrance to the wetland ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

Still, considering an analogy with PFR, it is possible to determine the length of a wetland built in a rectangular shape. To do this, just replace the term F_{A0} in Equation 2 by Equation 3 and perform the integration, thus obtaining Equation 4.

$$L = \frac{-Q_0}{b \cdot h \cdot k} \ln(1 - X_A) \quad (4)$$

Where: L , length of the constructed wetland (m); b , width of the constructed wetland (m); h , height of the constructed wetland (m); k , reaction kinetics constant considered to be first order (s^{-1}).

Using a second analogy, considering the wetland constructed with flow similar to a free duct, it is possible to consider that the flow in FWS-CWs can be determined by Equation 5.

$$Q = \frac{1}{n} b \cdot h \cdot R_H^{2/3} \cdot \sqrt{I} \quad (5)$$

Being: n , Manning roughness coefficient (-); b , channel width (m); h , height of the water depth in the channel (m); R_H , channel hydraulic radius (m); I , slope of the channel (m/m).

After entering and adjusting Equation 5 in Equation 4, Equation 6 is obtained, which determines the length of the rectangular shaped FWS-CW.

$$L_W = \frac{1}{k \cdot n} \left(\frac{b \cdot h}{b + 2 \cdot h} \right)^{2/3} \cdot \sqrt{I} \cdot \ln \left(1 - \frac{C_o - C}{C_o} \right) \quad (6)$$

Of which: L_W , length of the free water surface constructed wetland with rectangular shape (m); C_o , concentration of the pollutant at the entrance to the wetland (mg.L^{-1}); C , concentration of the pollutant at the exit of the wetland (mg.L^{-1}).

Therefore, from Equation 6 it is possible to design a surface constructed wetland with the desired characteristics arising from analogies with piston flow reactors and free ducts.

Simulations of the Proposed FWS-CWs and Construction of the Prototype

Computer simulations were carried out in order to investigate the applicability of Equation 6 in the dimensioning of a constructed wetland intended for the polishing step in the treatment of oily effluents. Using the Solver tool in Microsoft Excel software, it was possible to determine the value of 0.155 s^{-1} for the pollutant consumption speed constant (k) through iterations. Fixing this k value in Equation 6, the oil concentrations in the feed (C_o) were varied

between 40 and 20 mg.L⁻¹ in order to determine what length would be necessary to reach a concentration of 10 mg.L⁻¹ at the outlet of an FWS-CW made with the proposed design. The values used for this simulation are listed in Table 1.

Table 1. Parameters used to investigate the relationship between the initial concentration of the effluent and the length of the constructed wetland

Parameter	Value	References
Water depth (h)	0.4 m	Kadlec and Wallace (2009)
FWS-CW width (b)	0.8 m	U.S. EPA (2000)
Manning's roughness coefficient (n)	0.009 (for lucite)	Chaudhry (2006)
FWS-CW slope (l)	0.005 m/m	U.S. EPA (2000)
Flow rate (Q)	0.000833 m ³ .s ⁻¹	Determined by authors according to test site hydraulic availability
Inlet concentration (C ₀)	20–40 mg.L ⁻¹	-
Outlet concentration (C)	10 mg.L ⁻¹	Brazilian environmental legislation (CONAMA 2011).

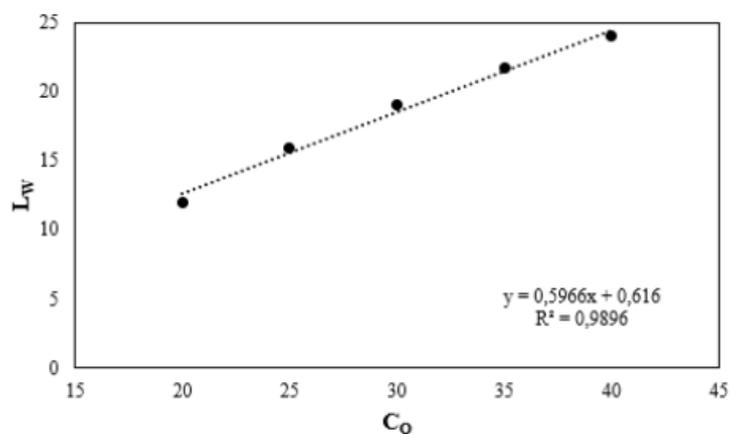


Figure 1. Relationship between the length of the constructed wetland (L_w) and the initial concentration of the effluent (C₀).

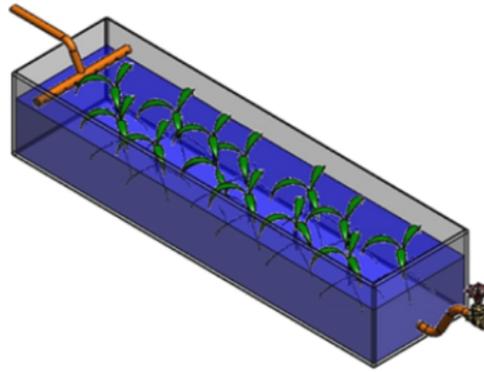


Figure 2. Virtual model of the proposed FWS-CW prototype.



Figure 3. Experimental arrangement of free water surface flow constructed wetlands populated by *Eichhornia crassipes*.

Based on the result of the simulation, it was decided to adopt the value of 12 meters in length for making a prototype of the FWS-CW. This length was chosen due to the fact that the proposed constructed wetland is a polishing step, so it should not receive an oil concentration greater than 20 mg.L⁻¹. Therefore, as shown in Figure 1, the length of 12 meters perfectly meets

80

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

the purpose of the FWS-CW. Using the SolidWorks software, the FWS-CW prototype design was simulated with the proposed design. In Figure 2 is the virtual model, with the free water surface flow constructed wetland with a rectangular shape selected to reinforce the analogy

with open channels. Instead of building a prototype 12 meters long, we opted to make an experimental arrangement containing 4 constructed wetlands of 3 meters long each, connected by 1, 1/2 inch hoses, as shown in Figure 3. Thus, each FWS-CW in the experimental arrangement had the following dimensions: 3 meters long, 0.8 meters wide, 0.6 meters high and walls 10 mm thick. In order to better visualize what happens inside the constructed wetlands, acrylic was chosen as the material to make the experimental arrangement.

Tests in the Experimental Arrangement

After the installation of the wetland prototype in an open location (Figure 3), the FWS-CW units were filled with water up to 0.4 meters high and populated with 45 macrophytes of the species *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms, collected in the weir of Apipucos (8 ° 01'12.0 "S 34 ° 56'02.9" W) located in the homonymous neighborhood of the city of Recife, State of Pernambuco, Brazil. To acclimatize the plants, the experimental arrangement was maintained only with water, with continuous recirculation, for a period of two weeks.

Experiments with Oily Effluent

To perform the tests, an aqueous solution was produced with a concentration of around 120 mg.L⁻¹ of fuel oil, donated by a thermoelectric plant. Before entering the FWS-CW prototypes, the effluent produced was subjected to a dissolved air float (DAF), corresponding to the first stage of the proposed treatment system. Thus, when leaving the DAF, the oily water went to the constructed wetlands, circulating through the experimental arrangement with a flow of 1 m³.h⁻¹ and with a residence time in each FWS-CW unit estimated at 0.96 hours. Samples were collected at the beginning (entry of the first unit) and at the end (exit of the fourth unit of FWS-CW) of each experiment to analyze the content of oils and greases, following the solvent

Destination of Water Hyacinths: Briquettes

In order to guarantee the sustainability of the treatment offered by the FWS-CWs, the destination for aquatic macrophytes was investigated after being used in the constructed wetlands. To select the best form of reuse, a test was carried out to verify whether *Eichhornia crassipes* is capable of absorbing, and retaining, mineral oil in its biomass. The test consisted of inserting water hyacinths in four containers: two containing only water and two containing synthetic effluent with 145 mg.L⁻¹ of mineral oil. After two days, the macrophytes were removed from the containers and exposed to the sun for drying. Only the leaves and petioles were sent for analysis, and the roots of the macrophytes were discarded because, as they are strong biosorbents, it became unnecessary to check oil in them. The analysis of oil in macrophytes was also performed by means of solvent extraction (American Public Health Association 1999).

The results of the analyzes indicated that the macrophytes of the species *Eichhornia crassipes* absorb mineral oil and incorporate it into their leaves and petioles. The samples in contact with the produced effluent showed high values of oils and greases (28.4 mg.kg⁻¹), diverging greatly from the concentration of 1.6 mg.kg⁻¹ of oils and greases found in macrophytes in contact with water. Due to the harmfulness of mineral oil to the environment, the above results limited the options for destination of water hyacinths after its use in the treatment of constructed wetlands. Therefore, considering the options available in the literature, experiments were carried out to analyze the feasibility of destination for direct burning of macrophytes with mineral oil concentrations.

For the direct burning tests, macrophytes of the species *Eichhornia crassipes* were grown again in four containers, two with only water and the other two containing oily water with a concentration of 150 mg.L⁻¹ mineral oil. After 24 hours, all macrophytes were removed from the buckets and exposed to the sun for 1 hour, and subsequently submitted to the oven for drying at 80°C until reaching constant mass. After drying and maceration, the biomass was introduced into a round aluminum tube with an internal diameter of 35.10 mm, where it was pressed to make the briquettes, each containing approximately 15 g. An IV2500 infrared

moisture analyzer, brand Gehaka, was used to determine the percentage of moisture in the briquettes. The feasibility of using oil-impregnated macrophytes as raw material for the production of briquettes was tested based on the quantification of the energy released during burning, by determining its Lower Calorific Power (LCP), using a Calorimeter model 1341, from Parr Instrument Company.

RESULTS

Cultivation of *Eichhornia crassipes*

During the period of acclimatization of the water hyacinth, it was noticed that the mortality rate increased as the wetlands were filled by macrophytes. In order to identify the reason for this adaptation problem, water samples were collected from the four units of the experimental arrangement for pH analysis, as it is a determining parameter for the good development of aquatic plants (Mayo and Hanai 2017). The results of the weekly pH analysis in each FWS-CW unit are shown in Figure 4.

The results indicated that with the increase in the occupation of macrophytes, the pH of all units decreased. In the first week, with wetlands containing only 45 macrophytes, a pH of around 8 was obtained. In turn, in the fifth week when the macrophytes were already completely filling the FWS-CW, the pH in the units decreased to values between 3 and 4.

83

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

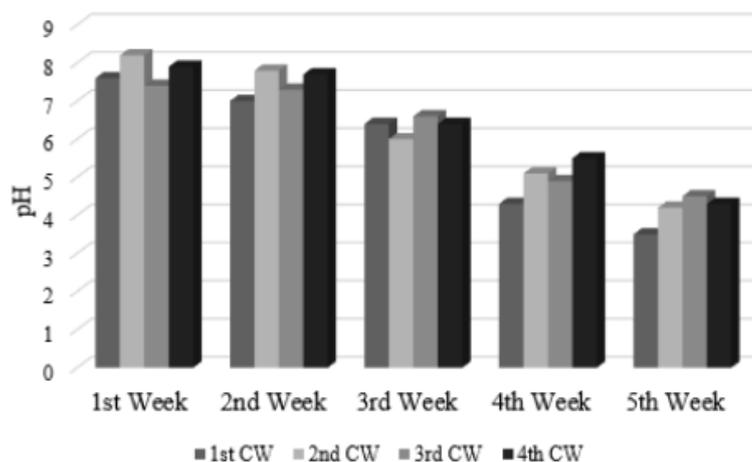


Figure 4. pH analysis in each FWS-CW unit of the experimental arrangement.

As a solution, the practice of removing macrophytes weekly from all FWS-CW units was adopted, in order to maintain a healthy level of occupation for the plants. After adopting the maintenance of a maximum occupancy rate of 75% of the surface area of the constructed wetlands, it was observed that the mortality of macrophytes has reduced dramatically. New analyses of the water of the FWS-CW also demonstrated a stability in quality, with the pH remaining in a range of 6 to 8 in all the units of the experimental arrangement.

Tests with Oily Effluent in the FWS-CW Prototype

After the macrophyte acclimatization period, tests were carried out on the prototypes that are part of the oily effluent treatment system. Table 2 lists the results obtained in the analysis of oily water at the entrance and exit of the dissolved air float (DAF) and the arrangement of FWS-CWs.

Over 4 weeks of testing, it was found that the average concentration of oils and greases in the first constructed wetland unit, after being subjected to the DAF treatment, was 43 mg.L⁻¹. Although the experimental arrangement was designed to treat oily effluents with concentrations around 20 mg.L⁻¹, a concentration of only 4 mg.L⁻¹ of oils and greases was found

84 *L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.*

at the outlet of the last constructed wetland unit. Therefore, the FWS-CWs dimensioned from the proposed analogies with PFR and free channels were able to achieve an efficiency of 90.7% of oil and grease removal. Similar results were obtained by Alley et al. (2013), Mustafa et al. (2018) and Pardue et al. (2014), who also investigated the efficiency of free water surface constructed wetlands the treatment of oily effluents.

**Table 2. Analysis of the oily effluent in the DAF
and FWS-CW prototypes**

Prototype	Oil and grease		
	Inlet concentration (mg.L ⁻¹)	Outlet concentration (mg.L ⁻¹)	Removal efficiency (%)
DAF	124	43	63.8
FWS-CWs	43	4	90.7

Performance of Briquettes Made by Water Hyacinths Soaked in Mineral Oil

Through the Parr calorimeter, it was possible to determine that Lower Calorific Power (LCP) of 4022 kcal.kg⁻¹ for briquettes made from macrophytes soaked in mineral oil. Davies and Davies (2013) obtained a calorific value of 3190 kcal.kg⁻¹ in briquettes containing only water hyacinth. The calorific value of macrophyte briquettes soaked in mineral oil was lower than other biomasses. Rath et al. (2018) obtained a calorific value of 4015.3 kcal.kg⁻¹ for briquettes produced from sawdust, peanut shell, tamarind, coffee and coconut residues. Deshannavar et al. (2018) reached a calorific value of 4469.4 kcal.kg⁻¹ with briquettes produced from rice husk.

Records in the literature of lower and higher LCP values were found in works whose briquettes of *Eichhornia crassipes* were made with the addition of binders. Carnaje et al. (2018) and Munjeri et al. (2016) made briquettes of water hyacinth and molasses, obtaining calorific values of 3967.5 kcal.kg⁻¹ and 3489.5 kcal.kg⁻¹, respectively. Davies and Davies (2013) reached a calorific value of 4281 kcal.kg⁻¹ in water hyacinth briquettes with phytoplankton as a binding agent corresponding to half of its composition.

85

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

CONCLUSION

Constructed wetlands are one of the most versatile systems in engineering for the treatment of effluents. The variety of species of aquatic macrophytes and types of flows allows the constructed wetlands to be applied to different types of industrial, agricultural and domestic effluents. In addition, unlike what happens with more conventional equipment, the design of constructed wetlands can be adapted so that better results are achieved. In this study, an artifice was used by applying analogies with piston flow reactors and open channels in the design of an FWS-CW intended as a stage for polishing oily effluents. The dimensioning proposed in this study was also idealized to favor the phytoremediation of *Eichhornia crassipes*, guaranteeing free space for the full development of its root system.

Experiments in a prototype validated the proposed design. The results showed that in the proposed FWS-CW a removal efficiency similar to, and even higher than those obtained in more conventional constructed wetlands was achieved. It is important to highlight that the constructed wetland presented in this chapter differs from the majority published in the

literature, not only due to its dimensioning, but also because of the water hyacinth. Authors commonly opt for emerging macrophyte species and it is therefore necessary to use sediments in the constructed wetlands. In turn, the FWS-CW of this work is populated by a kind of floating macrophyte, which dispenses with the use of any soil as a support medium. Therefore, this constructed wetland is not only efficient, but also cheaper and simpler than the other types due to the absence of concerns about clogging caused by substrates.

This study also obtained important information on the cultivation of the species *Eichhornia crassipes* in constructed wetlands. Unlike the natural environment, in constructed wetlands the available space is limited, so that macrophytes fill their area with impacts on important resources. In the case of the disordered population of the species *Eichhornia crassipes*, its floating leaves dramatically reduce the incidence of sunlight and the exchange of oxygen with the atmosphere, damaging the water quality and, consequently, causing the death of the macrophytes themselves. The decomposition of plants within the constructed wetlands

86

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

reduces the pH of the water, further affecting water hyacinths as they are sensitive to acidic conditions. These observations made during the acclimatization period provided the necessary data for the development of “pruning,” a technique for controlling the population of macrophytes, essential for the proper functioning of constructed wetlands populated by *Eichhornia crassipes*.

Finally, in addition to validating the dimensioning of the FWS-CW and the maintenance technique of water hyacinths, this work also presented a safe option for the disposal of macrophytes after being used in the treatment of oily effluents. Comparing with results in the literature, the briquettes produced only by water hyacinths and oily residues showed a satisfactory performance. The use of a binding agent represents an alternative to increase the calorific value and, consequently, to make briquettes made from *Eichhornia crassipes* more competitive in relation to other biomasses, since the presence of this type of substance increases the density of the briquette, improving efficiency combustion.

The results obtained during all these studies reinforced the potential of constructed wetlands in the treatment of oily effluents. With proper sizing, it is possible to achieve

expressive efficiencies in removing oils and greases, making constructed wetlands sustainable alternatives to traditional equipment.

Acknowledgments

This work is linked to the R&D Project PD-06961-0005/2016, funded by the Global Investments in Energy (GPE) and regulated by the Research and Development Program of the National Agency of Electrical Energy (ANEEL). The authors are also grateful to the laboratories of Chemical Engineering Departments of the Federal University of Pernambuco (UFPE), Advanced Institute of Technology and Innovation (IATI) and Catholic University of Pernambuco (UNICAP).

87

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

References

- Agarry, S. E., Oghenejoboh, K. M., Latinwo, G. K., and Owabor, C. N. 2018. "Biotreatment of Petroleum Refinery Wastewater in Vertical Surface-Flow Constructed Wetland Vegetated with *Eichhornia crassipes*: Lab-Scale Experimental and Kinetic Modelling." *Environmental Technology* 16:1-21. Accessed December 12, 2019. doi: 10.1080/09593330.2018.1549106.
- Akhtar, A. B. T., Yasar, A., Ali, R., and Irfan, R. 2017. "Phytoremediation using aquatic macrophytes." In *Phytoremediation*, edited by Abid A. Ansari, Sarvajeet Singh Gill, Ritu Gill, Guy R. Lanza, and Lee Newman, 259-276. Switzerland: Springer.
- Ali, M., Rousseau, D. P. L., and Ahmed, S. 2018. "A full-scale comparison of two hybrid constructed wetlands treating domestic wastewater in Pakistan." *Journal of Environmental Management* 210:349-358. Accessed November 30, 2019. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.01.040.
- Alley, B. L., Willis, B., Jr Rodgers, J., and Castle, J. W. 2013. "Water depth sand treatment performance of pilot-scale free water surface constructed wetland treatment systems for simulated fresh oilfield produced water." *Ecological Engineering* 61:190-199. Accessed September 10, 2019. doi: 10.1016/j.ecoleng.2013.09.021.
- American Public Health Association. 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Ed. Washington D.C.: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation.
- Apzani, W., Wardhana, A. W., Sunantra, I. M., Baharudin, and Arifin, Z. 2017. "Effectiveness of liquid organic fertilizer of hyacinth (*Eichhornia crassipes*) Fermented

by *Trichoderma* spp. for Growth of Lettuce (*Lactuca sativa* L.).” *International Journal of Agronomy and Agricultural Research* 11:23-31. Accessed December 12, 2019.

- Badiou, P., Page, B., and Ross, L. 2019. “A comparison of water quality and greenhouse gas emissions in constructed wetlands and conventional retention basins with and without submerged macrophyte management for storm water regulation.” *Ecological Engineering* 127:292-301. Accessed November 30, 2019. doi: 10.1016/j.ecoleng.2018.11.028.
- Balasubramanian, D., Arunachalam, K., Arunachalam, A., and Das, A. K. 2013. “Water hyacinth [*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms.] engineered soil nutrient availability in a low-land rain-fed rice farming system of north-east India.” *Ecological Engineering* 58:3-12. Accessed November 3, 2019. doi: 10.1016/j.ecoleng.2013.06.001.

88

L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.

- Bayik, G. D., and Altın, A. 2018. “Conversion of an industrial waste to an oil sorbent by coupling with functional silanes” *Journal of Cleaner Production* 196:1052-1064.
- Bhui, I., Matthew, A. K., Chaudhury, S., and Balachandran, S. 2018. “Influence of volatile fatty acids in different inoculum to substrate ratio and enhancement of biogas production using water hyacinth and salvinia” *Bioresource Technology* 270:409-415. Accessed December 13, 2019. doi: 10.1016/j.biortech.2018.09.055.
- Bonner, R., Aylward, L., Kappelmeyer, U., Sheridan, C. 2017. “A comparison of three different residence time distribution modelling methodologies for horizontal subsurface flow constructed wetlands” *Ecological Engineering* 99:99-113. Accessed November 4, 2019. doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.11.024.
- Carlini, M., Castellucci, S., and Mennuni, A. 2018. “Water hyacinth biomass: chemical and thermal pre-treatment for energetic utilization in anaerobic digestion process” *Energy Procedia* 148:431-438. Accessed December 1, 2019. doi: 10.1016/j.egypro.2018.08.106.
- Carnaje, N. P., Talagon, R. B., Peralta, J. P., Shah, K., and Paz-Ferreiro, J. 2018. “Development and characterisation of charcoal briquettes from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)-molasses blend” *PLoS ONE* 13:e0207135. Accessed December 20, 2019. doi: 10.1371/journal.pone.0207135.
- Chaudhry, M. H. 2006. *Open-channel flow*. 2nd Ed. New York: Springer Science+Business Media, LLC.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 2011. “Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011.” Accessed December 17, 19. <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.
- Cunha, D. G. F., and Calijuri, M. C. 2013. “Sistemas aquáticos continentais.” In *Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão*, edited by Maria C. Calijuri and Davi G. F. Cunha, 161-177. Rio de Janeiro: Elsevier.

- Dal Ferro, N., Ibrahim, H. M. S., and Borin, M. 2018. “Newly-established free water-surface constructed wetland to treat agricultural waters in the low-lying Venetian plain: Performance on nitrogen and phosphorus removal.” *Science of the Total Environment* 639:852-859. Accessed November 29, 2019. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.193.
- Davies, R. M., and Davies, O. A. 2013. “Physical and Combustion Characteristics of Briquettes Made from Water Hyacinth and Phytoplankton Scum as Binder.” *Journal of Combustion* 2013:1-7. Accessed November 20, 2019. doi: 10.1155/2013/549894.
- Deshanavar, U. B., Hegde, P. G., Dhalayat, Z., Patil, V., and Gavas, S. 2018. “Production and characterization of agro-based briquettes and estimation of calorific value by regression analysis: An energy application.” *Materials Science for Energy Technologies* 1:175-181. Accessed December 20, 2019. doi: 10.1016/j.mset.2018.07.003.
- Doshi, B., Sillanpää, M., and Kalliola, S. 2018. “A review of bio-based materials for oil spill treatment.” *Water Research* 135:262-277. Accessed December 5, 2019. doi: 10.1016/j.watres.2018.02.034.
- Edaigbini, P. I., Ogbeide, S. E., and Olafuyi, O. A. 2015. “A Comparative Study of the Performance of Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*) and Water Lettuce (*Pistia Stratiotes*) in the Remediation of Produced Water.” *Journal of Energy Technologies and Policy* 5:1-9. Accessed December 12, 2019.
- Feng, W., Xiao, K., Zhou, W., Zhu, D., Zhou, Y., Yuan, Y., Xiao, N., Wan, X., Hua, Y., and Zhao, J. 2017. “Analysis of utilization technologies for *Eichhornia crassipes* biomass harvested after restoration of wastewater.” *Bioresource Technology* 223:287-295. Accessed December 3, 2019. doi: 10.1016/j.biortech.2016.10.047.
- Fogler, S. H. 2005. *Elements of chemical reaction engineering*. 4th Ed. New Jersey: Prentice Hall.
- Gorito, A. M., Ribeiro, A. R., Almeida, C. M. R., and Silva, A. M. T. 2017. “A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation.” *Environmental Pollution* 227:428-443. Accessed November 5, 2019. doi: 10.1016/j.envpol.2017.04.060.
- Guo, C., Cui, Y., Dong, B., and Liu, F. 2017. “Tracer study of the hydraulic performance of constructed wetlands planted with three different aquatic plant species.” *Ecological Engineering* 102:433-442. Accessed November 29, 2019. doi: 10.1016/j.ecoleng.2017.02.040.
- Jafari, N. 2010. “Ecological and socio-economic utilization of water hyacinth (*Eichhornia crassipes* Mart Solms).” *Journal of Applied Science and Environmental Management* 14:43-49. Accessed December 13, 2019. doi: 10.4314/jasem.v14i2.57834.
- John, M. 2016. “Production of Organic Compost from Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes* [Mart.] Solms) in the Lake Victoria Basin: A Lake Victoria Research Initiative (VicRes).”

Research & Reviews: Journal of Agriculture and Allied Sciences 5:55-62. Accessed November 4, 2019.

Kadlec, R. H., and Wallace, S. D. 2009. *Treatment wetlands*. 2nd Ed. Boca Raton: CRC Press.

90 *L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.*

Knight, R. L., Kadlec, R. H., and Ohlendorf, H. M. 1999. "The Use of Treatment Wetlands for Petroleum Industry Effluents" *Environmental Science & Technology* 33:973-980. Accessed December 16, 2019. doi: 10.1021/es980740w.

Liang, Y., Zhu, H., Bañuelos, G., Yan, B., Zhou, G., Yu, X., and Cheng, X. 2017. "Constructed wetlands for saline wastewater treatment: A review." *Ecological Engineering* 98:275-285. Accessed November 5, 2019. doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.11.005.

Lopes, A., and Piedade, M. T. F. 2014. "Experimental study on the survival of the water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms-Pontederiaceae) under different oil doses and times of exposure." *Environmental Science and Pollution Research* 21:13503-13511. Accessed December 5, 2019. doi: 10.1007/s11356-014-3307-8.

Lu, J., Fu, Z., and Yin, Z. 2008. "Performance of a water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) system in the treatment of wastewater from a duck farm and the effects of using water hyacinth as duck feed." *Journal of Environmental Sciences* 20:513-519. Accessed December 10, 2019. doi: 10.1016/S1001-0742(08)62088-4.

Masi, F., Rizzo, A., and Regelsberger, M. 2018. "The role of constructed wetlands in a new circular economy, resource oriented, and ecosystem services paradigm." *Journal of Environmental Management* 216:275-284. Accessed December 2, 2019. doi: 10.1016/j.jenvman.2017. 11.086.

Mayo, A. W., and Hanai, E. E. 2017. "Modeling phytoremediation of nitrogen-polluted water using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*)." *Physics and Chemistry of the Earth* 100:170-180. Accessed December 4, 2019. doi: 10.1016/j.pce.2016.10.016.

Maziarz, J., Vourlitis, G. L., and Kristan, W. 2019. "Carbon and nitrogen storage of constructed and natural freshwater wetlands in southern California." *Ecological Engineering: X* 2:1-8. Accessed November 6, 2019. doi: 10.1016/j.ecoena.2019.100008.

Munjeri, K., Ziuku, S., Maganga, H., Siachingoma, B., and Ndlovu, S. 2016. "On the potential of water hyacinth as a biomass briquette for heating applications." *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 7:37-43. Accessed December 20, 2019. doi: 10.1007/s40095-015-0195-8.

Mustafa, A., Azim, M. K., Raza, Z., and Kori, J. A. 2018. "BTEX removal in a modified free water surface wetland." *Chemical Engineering Journal* 333:451-455. Accessed September 20, 2019. doi: 10.1016/j.cej.2017.09.168.

Ndimele, P. E., and Ndimele, C. C. 2013. “Comparative effects of biostimulation and phytoremediation on crude oil degradation and absorption by water hyacinth (*Eichhornia*

91 *L. A. Nascimento, M. Benachour, M. N. Carvalho et al.*

crassipes [Mart.] Solms).” *International Journal of Environmental Studies* 70:241-258. Accessed November 1, 2019. doi: 10.1080/00207233.2013.771503.

Ng, Y. S., and Chan, D. J. C. 2017. “Wastewater phytoremediation by *Salvinia molesta*.” *Journal of Water Process Engineering* 15:107-115. Accessed September 30, 2019. doi: 10.1016/j.jwpe.2016.08.006.

O’Sullivan, C., Rounsefell, B., Grinham, A., Clarke, W., and Udy, J. 2010. “Anaerobic digestion of harvested aquatic weeds: water hyacinth (*Eichhornia crassipes*), cabomba (*Cabomba Caroliniana*) and salvinia (*Salvinia molesta*).” *Ecological Engineering* 36:1459-1468. Accessed December 1, 2019. doi: 10.1016/j.ecoleng.2010.06.027.

Pardue, M. J., Castle, J. W., Rodgers Jr, J. H., and Huddleston III, G. M. 2014. “Treatment of oil and grease in produced water by a pilot-scale constructed wetland system using biogeochemical processes.” *Chemosphere* 103:67-73. Accessed September 8, 2019. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.027.

Pintor, A. M. A., Vilar, J. P., Botelho, C. M. S., and Boaventura, R. A. R. 2016. “Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review.” *Chemical Engineering Journal* 297:229-255.

Priya, E. S., and Selvan, P. S. 2017. “Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) – An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – A review.” *Arabian Journal of Chemistry* 10:S3548-S3558. Accessed December 4, 2019. doi: 10.1016/j.arabjc.2014.03.002.

Rahi, M. A., Faisal, A. A. H., Naji, L. A., Almuktar, S. A., Abed, S. N., Scholz, M. 2020. “Biochemical performance modelling of non-vegetated and vegetated vertical subsurface-flow constructed wetlands treating municipal wastewater in hot and dry climate.” *Journal of water process engineering* 33:101003. Accessed September 5, 2019. doi: 10.1016/j.jwpe.2019.101003.

Ramachandran, P. A. 2018. *Mass Transfer Processes: modeling, computations and design*. Nova Jersey: Prentice Hall.

Rath, S. S., Rao, D. S., Tripathy, A., and Biswal, S. K. 2018. “Biomass briquette as an alternative reductant for low grade iron ore resources.” *Biomass and Bioenergy* 108:447-454. Accessed December 13, 2019. doi: 10.1016/j.biombioe.2017.10.045.

Reis, L. F. R., and Brandão, J. L. B. 2013. “Impactos ambientais sobre rios e reservatórios.” In *Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão*, edited by Maria C. Calijuri and Davi G. F. Cunha, 247-267. Rio de Janeiro: Elsevier.

Rezania, S., Ponraj, M., Din, M. F. M., Songip, A. R., Sairan, F. M., and Chelliapan, S. 2015. “The diverse applications of water hyacinth with main focus on sustainable energy and

- production for new era: An overview.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41:943-954. Accessed November 9, 2019. doi: 10.1016/j.rser.2014.09.006.
- Salama, E. S., Saha, S., Kurade, M. B., Dev, S., Chang, S. W., and Jeon, B. H. 2019. “Recent trends in anaerobic co-digestion: Fat, oil, and grease (FOG) for enhanced biomethanation.” *Progress in Energy and Combustion Science* 70:22-42. Accessed September 10, 2019. doi: 10.1016/j.peccs.2018.08.002.
- Shingare, R. P., Thawale, P. R., Raghunathan, K., Mishra, A., and Kumar, S. 2019. “Constructed wetland for wastewater reuse: Role and efficiency in removing enteric pathogens.” *Journal of Environmental Management* 246:444-461. Accessed November 30, 2019. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.05.157.
- Stefan, D. S., and Stefan, M. 2016. “Water Stress Induced by Enrichment of Nutrient and Climate Change Factors” In *Water Stress in Plants*, edited by Ismail Md. Mofizur Rahman, Zinnat Ara Begum and Hiroshi Hasegawa, 15-42. London: IntechOpen.
- Téllez, T. R., López, E. M. R., Granado, G. L., Pérez, E. A., López, R. M., and Guzmán, J. M. S. 2008. “The Water Hyacinth, *Eichhornia crassipes*: an invasive plant in the Guadiana River Basin (Spain).” *Aquatic Invasions* 3:42-53. Accessed December 20, 2019. doi: 10.3391/ai.2008.3.1.8.
- Ting, W. H. T., Tan, I. A. W., Salleh, S. F., and Wahab, N. A. 2018. “Application of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) for phytoremediation of ammoniacal nitrogen: A review.” *Journal of Water Process Engineering* 22:239-249. Accessed November 23, 2019. doi: 10.1016/j.jwpe.2018.02.011.
- United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). 2000. *Manual - Constructed wetlands treatment of municipal wastewaters*. Washington D.C.: United States Environmental Protection Agency Office of Research and Development. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=30004TBD.TXT>.
- Vymazal, J. 2008. “Constructed wetlands, Surface Flow” In *Encyclopedia of Ecology*, edited by Sven E. Jørgensen and Brian D. Fath, 765-776. Amsterdam: Elsevier.
- Vymazal, J. 2014. “Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review.” *Ecological Engineering* 73:724-751. Accessed September 13, 2019. doi: 10.1016/j.ecoleng.2014.09.034.
- Vymazal, J., and Kröpfelová, L. 2008. *Wastewater treatment in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow*. Dordrecht: Springer.
- Wallace, S. D., and Knight, R. L. 2006. *Small-scale constructed wetland treatment systems: feasibility, design criteria, and o&m requirements*. London: IWA Publishing.

- Wang, M., Zhang, D. Q., Dong, J. W., Tan, S. K. 2017. "Constructed wetlands for wastewater treatment in cold climate — A review." *Journal of Environmental Science* 57:293-311. Accessed November 3, 2019. doi: 10.1016/j.jes.2016.12.019.
- Wang, Y., Zhengqing, C., Sheng, S., Pan, F., Chen, F., and Fu, J. 2020. "Comprehensive evaluation of substrate materials for contaminants removal in constructed wetlands." *Science of the Total Environment* 701:134736. Accessed November 19, 2019. doi: 10.1016/j.scitotenv. 2019.134736.
- Wu, S., Wallace, S., Brix, H., Kuschik, P., Kirui, W. K., Masi, F., and Dong, R. 2015. "Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance." *Environmental Pollution* 201:107-120. Accessed October 13, 2019. doi: 10.1016/j.envpol.2015.03.006.
- Xu, Q., Hunag, Z., Wang, X., and Cui, L. 2015. "Pennisetum sinense Roxb and Pennisetum purpureum Schum. As vertical-flow constructed wetland vegetation for removal of N and P from domestic sewage." *Ecological Engineering* 83:120-124. Accessed September 29, 2019. doi: 10.1016/j.ecoleng.2015.06.011.
- Yang, X., Chen, S., and Zhang, R. 2014. "Utilization of two invasive free-floating aquatic plants (*Pistia stratiotes* and *Eichhornia crassipes*) as sorbents for oil removal." *Environmental Science and Pollution Research* 21:781-786. Accessed December 5, 2019. doi: 10.1007/s11356-013-2232-6.
- Yu, H., Shen, N., Yu, D., and Liu, C. 2019. "Clonal integration increases growth performance and expansion of *Eichhornia crassipes* in littoral zones: A simulation study." Accessed December 4, 2019. doi: 10.1016/j.envexpbot.2018.12.008.
- Zhi, W., and Ji, G. 2012. "Constructed wetlands, 1991–2011: A review of research development, current trends, and future directions." *Science of the Total Environment* 441:19-27. Accessed November 2, 2019. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.09.064.
- Zhu, D., Ryan, M. C., and Gao, H. 2019. "The role of water and mass balances in treatment assessment of a flooded natural wetland receiving wastewater effluent (Frank Lake, Alberta, Canada)." *Ecological Engineering* 137:34-45. Accessed December 2, 2019. doi: 10.1016/j.ecoleng.2019.01.010.

APÊNDICE D - APÊNDICE D - ARTIGO: BIOSORPTION OF HEAVY FUEL OIL FROM AQUEOUS SOLUTION BY *Eichhornia crassipes* (Mart.) SOLMS IN NATURA

(<https://doi.org/10.1007/s11356-021-14067-2>)

Environmental Science and Pollution Research
<https://doi.org/10.1007/s11356-021-14067-2>

RESEARCH ARTICLE



Biosorption of heavy fuel oil from aqueous solution by *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms in natura

Lais A. Nascimento^{1,2} · Marilda N. Carvalho¹ · Mohand Benachour^{1,2} · Valdemir A. Santos^{2,3} · Leonie A. Sarubbo^{2,3} · Elaine L. S. Albuquerque⁴ · Eleonora M. P. L. Freire¹ · Elton F. T. Lima¹

Received: 10 June 2020 / Accepted: 19 April 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract

This work investigated the efficiency of bioremediation of heavy fuel oil (HFO) in aqueous solutions by living *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms, also known as water hyacinth. Possibility of using post-biosorption macrophytes to produce briquettes was also studied. HFO was characterized by its density, viscosity, and Fourier-transform infrared spectroscopy. Water hyacinth was characterized by scanning electron microscope, pH of zero point of charge, buoyancy, and wettability. Experiments were performed to evaluate effects of contact time and initial oil concentration on biosorption. *E. crassipes* presented a hydrophobic nature, ideal for the treatment of oily effluents. Hollow structures in macrophytes were also identified, which favor capillary rise and retention of oils of high density and viscosity. Biosorption efficiency of HFO reached 94.8% in tests with initial concentration of 160 mg.L⁻¹. A calorific value of 4022 kcal.kg⁻¹ was obtained in briquettes made of water hyacinth post-biosorption. These results reinforce the great potential of *E. crassipes* as a sustainable and efficient alternative for treatment of oily effluents.

Keywords Water hyacinth · Oily wastewater · Reuse of waste · Phytoremediation · Effluent treatment · Sorption

Introduction

Anthropogenic activities, especially industrial, severely affect the environment due to the capture of natural resources as well as pollution caused by the release of untreated substances and materials into water bodies (Bayık and Altın 2018). Oils and greases stand out among these pollutants, generally present in industrial wastewater (Pintor et al. 2016). In order to meet the demand for industrialization, petroleum products are now part of the daily life of mills and factories, thus causing a constant

generation of lubricating oily effluents, cutting fluids, and both light and heavy hydrocarbons (Nikkhah et al. 2015). Also known as bunker oil, heavy fuel oil (HFO) is the result of a blended mixture of crude oil distillation residues with lighter oils to reduce its viscosity. Because it is of low quality, HFO tends to be cheaper than more distilled oils, causing it to be widely used as the main fuel source in various plants and in marine transport (Garanyia et al. 2018). The complex and toxic composition of HFO makes it harmful to health, being labeled as carcinogenic to humans (Cheng et al. 2018). Effluents containing heavy oils represent difficulty of treatment due to their high viscosity, density, and adhesion capacity, which exacerbates their detrimental effects on the environment (Martin et al. 2014).

Good management practices require industries to comply with local environmental legislation (Tian et al. 2018). The use of aquatic macrophytes in wastewater treatment is becoming increasingly common because it is a low cost, efficient, and sustainable method. The plants are abundantly available and usually considered as waste (Rani et al. 2014). The *E. crassipes* macrophyte species is one of the most widely used in domestic and industrial wastewater treatment due to its high capacity to remove Biochemical Oxygen Demand (BOD), Chemical Oxygen Demand (COD), dyes, heavy

Responsible Editor: Elena Maestri

✉ Lais A. Nascimento
lais.an@yahoo.com.br

¹ Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco, Recife 50670-901, Brazil

² Advanced Institute of Technology and Innovation, Recife 50070-280, Brazil

³ Department of Chemical Engineering, Catholic University of Pernambuco, Recife 50050-900, Brazil

⁴ Department of Chemistry, Federal Rural University of Pernambuco, Recife 52171-900, Brazil

metals, oils, and grease among other pollutants (Feng et al. 2017). The water hyacinth can be applied in the treatment of oily effluents in different ways due to its structural characteristics (Yin et al. 2017a). The hydrophobicity and porosity of *E. crassipes* petioles make them a good choice for making sorbent materials for oil removal in aqueous media, being more efficient than other biomass such as sugarcane bagasse, sawdust, and wheat straw (Yin et al. 2017a, b; Yang et al. 2014). Excellent results have also been obtained by the application of living water hyacinth, mainly due to its vast root system. The roots of *E. crassipes* provide conditions for the development of microorganisms responsible for the biodegradation of oils. In addition, they also remove pollutants through phytoextraction and rhizofiltration, natural mechanisms through which biosorption and contaminant accumulation occur in plants (Ndimele and Ndimele 2013; Ting et al. 2018). Biosorption is the physical-chemical sorption process (adsorption and absorption) capable of removing substances through biological materials (Fomina and Gadd 2014).

To ensure the viability of the use of aquatic macrophytes in wastewater treatments, it is essential to plan their destination after phytoremediation. In the literature, there are several examples of using the nutritional and energetic properties of *E. crassipes* to generate products such as biofertilizers, biogas, and animal feed (Feng et al. 2017; Lu et al. 2008; Bhui et al. 2018). Among available reuse methodologies, those for energy generation (e.g., the production of briquettes) are indicated for macrophytes impregnated with mineral oils, making their application in wastewater treatment more sustainable (Feng et al. 2017; Munjeri et al. 2016).

There are few reports in the literature that have detailed the role of biosorption in the treatment performed by living macrophytes, despite being one of the main mechanisms of aquatic plants for pollutant removal. Therefore, this study aimed to evaluate the application of the aquatic macrophyte *E. crassipes in natura* in the treatment of a synthetic oily effluent containing HFO as a model pollutant. The potential of fuel oil biosorption by macrophyte was verified by surface analysis, zero charge point pH, buoyancy, and wettability, which are the main attributes of *E. crassipes* influencing pollutant removal (Rani et al. 2014; Yin et al. 2017b; Yang et al. 2014). Experimental tests were performed to identify the best conditions under which the water hyacinth *in natura* can absorb HFO most efficiently. The possibility of reuse macrophytes impregnated with HFO as briquettes was also investigated.

Materials and methods

Materials

The fuel oil used in the experiments was donated by Centrais Elétricas da Paraíba S.A. (EPASA), an energy group located

in Paraíba, a northeastern state of Brazil. Hydrochloric acid, sodium hydroxide, and n-hexane (reagents) were obtained by Dinâmica Química Contemporânea LTDA®. The aqueous solutions were synthesized using varying masses of fuel oil in each volume of distilled water.

The aquatic macrophytes of the species *E. crassipes* were collected from the Apipucos reservoir (8° 01' 12.0" S, 34° 56' 02.9" W) located in the homonymous neighborhood in Recife, Pernambuco State, Brazil.

Characterization of *E. crassipes* as biosorbent material

Due to the requirements of the methodologies, for the execution of the characterization tests, it was necessary to prepare the macrophyte biomass. After being washed with distilled, potable water, the plants were acclimated for 1 week in buckets containing only tap water. The macrophytes were submitted to 1 week of shade drying and then to 48 h at 60 ± 5 °C in the greenhouse for the preparation of the dry biomass. The dried plants were separated into roots, petioles, and leaves. They were then ground in a Fritsch knife mill Pulverisette 14. The crushed material was sieved manually for 50-mesh size particles (Rani et al. 2014; Romero-Guzmán et al. 2013; Yang et al. 2014).

E. crassipes ground and dried was characterized by scanning electron microscopy, point of zero charge pH (pH_{PZC}), buoyancy, and wettability.

The morphology of the dry sorbent material was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) using a Zeiss LEO SRV-32 scanning electron microscope with samples fixed on a carbon strip at room temperature. The micrographs provided by SEM presented information on the surface structure of the water hyacinth biomass (Sarkar et al. 2017).

The pH_{PZC} was determined separately for *E. crassipes* leaves, petioles, and roots. For the experiment, there were 11 duplicate assays, all containing 0.05 g of each macrophyte fraction, in contact with 50 mL of distilled water, and the initial pH varying from 1 to 11 using hydrochloric acid (0.1 mol.L^{-1}) and sodium (0.1 mol.L^{-1}). The assays had their pH checked again after 24 h under 150 rpm agitation by a Marconi MA-420 shaker. After pH_{final} reached a constant value, a pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{initial}}$ plot was drawn, through which it was possible to determine the pH_{PZC} (Romero-Guzmán et al. 2013).

The method used to evaluate the buoyancy of *E. crassipes* was based on that presented by Rani et al. (2014). It consisted of drying and crushing separately 1 g each of roots, petioles, and leaves. Each part was subsequently added to 250 mL of distilled water in a beaker and then left to rest. After 15 min, the floating material from each *E. crassipes* fraction was oven dried at 40 °C until all moisture was removed (in almost 5 min) and then weighed. The mass of dry floating material was compared with that initially placed in each beaker. The assay was performed in triplicate.

Wettability was measured by capillary rise using the Washburn method (Yang et al. 2014; Jaïne and Mucalo 2015). Glass tubes 40 cm long and 1 cm in diameter were filled with 50-mesh crushed of *E. crassipes* leaves, petioles, and roots. The tubes had their lower ends sealed by glass wool. They were inserted into beakers containing either hexane or water. Point zero for time and height was determined from the moment the liquid levels within the tubes and beakers were equal. Capillary rise was verified every 30 s during 10 min by the height of the liquid in the packaged glass tube.

Heavy fuel oil characterization

The physical characterization of the oil was performed in order to determine its viscosity and density, properties that influence the biosorption process (Bayık and Altın 2018; Yin et al. 2017a, b). A Sigma 702 tensiometer (Biolin Scientific) was used to determine oil density. Viscosity was determined by a Ford No. 4 cup viscometer (Instrusul). The characterization of the fuel oil included the identification of its functional groups by Fourier transform infrared (FTIR), using an IFS 125 (Bruker) spectrometer, with sample readings ranging from 3500 to 500 cm^{-1} .

Important factors for HFO biosorption

The biosorption assays were performed in a bench arrangement containing 1 L glass funnels large enough to hold live and whole *E. crassipes*, with taps installed on rods for volume and drainage control. The aquatic macrophytes were washed with running and distilled water to remove solids. Later, the plants were dried in the dark to reduce excess moisture and weighed. Only plants with a standard mass of 80 ± 5 g were selected. The apparatus used in the biosorption experiment is shown in Fig. 1.

The investigation of HFO biosorption by *E. crassipes* *in natura* was carried out through kinetic and equilibrium assays, which determined the influence of contact time and initial oil concentration on bioremediation efficiency. The aqueous solutions were produced with 500 mL of distilled water and variable masses of HFO, and their pH determined before each assay. In Fig. 2, a diagram illustrates the procedure for execution of contact time and initial effluent concentration tests.

A 500 mL aqueous solution containing 80 mg.L^{-1} HFO was added to the funnels for biosorption over time assays. The macrophytes remained in contact with the oily water for 5, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 300, and 360 min. For evaluating the impact of the initial concentration variation on macrophyte HFO removal, biosorption equilibrium experiments were run. The plants remained in funnels with 80, 160, 240, 320, 400, and 480 mg.L^{-1} oily waters for 2 h. That time was previously determined in the kinetic assays. All tests in both experiments were conducted in five replicates.



Fig. 1 Experimental apparatus used for biosorption studies with 80 ± 5 g of *E. crassipes* and 500 mL of synthetic oily effluent

At the end of the kinetic and equilibrium tests, the plants were suspended until the water had completely stopped dripping from their roots. After roughly 1 min, the aqueous phase was drained, and the remaining oily water in the funnel was transferred to a separating flask. After removal of the aqueous content, the funnels were washed with 30 mL of hexane to remove the residual oil completely. The hexane and oil removed in the wash were transferred to the same separating flask containing the drained oily water and 1 drop of 1 M HCl was added to the separating flask in order to acidify the sample and facilitate extraction.

HFO concentration after biosorption was determined using a UV-VIS Pharo 300 spectrophotometer at 280 nm wavelength through a spectral scan using an analytical curve previously prepared in concentrations ranging from 5 to 150 mg.L^{-1} using the standard external method with hexane (Supplementary Figures 1 and 2) (Kich and Böckel 2017).

The efficiency of oil removal by macrophytes ($R\%$) in all sorption assays was determined by Eq. 1.

$$R\% = [(C_o - C_f) / (C_o)] \times 100 \quad (1)$$

where C_o is the initial oil concentration (mg.L^{-1}) and C_f is the final oil concentration (mg.L^{-1}).

Water hyacinth destination after oily effluent treatment: briquettes

The inappropriate disposal or reuse of aquatic plants used in wastewater treatments is dangerous for the

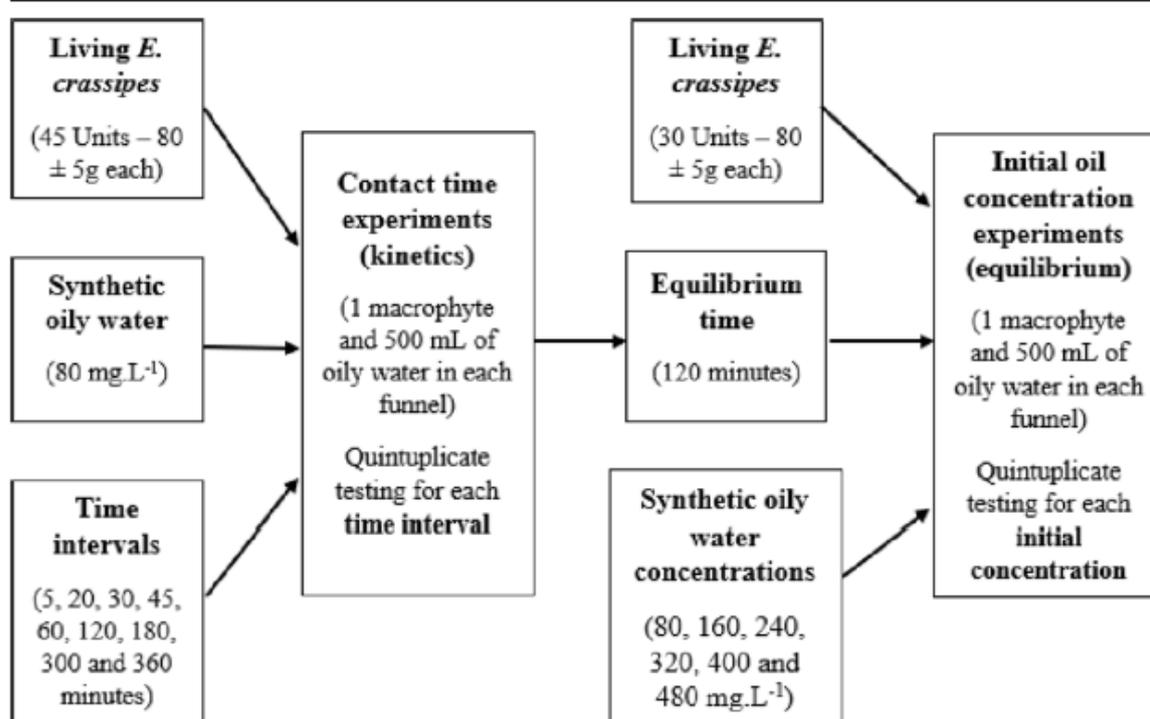


Fig. 2 Schematic description of the methodology steps used for kinetics and equilibrium studies of HFO biosorption by living *E. crassipes*

environment and, consequently, for human health, due to the toxicity of the pollutants impregnated in their biomass. Therefore, it was essential to investigate the best destination for aquatic macrophytes after sorption tests with heavy mineral oil, in order to guarantee the sustainability of the treatment for oily effluents proposed in this work.

Among the options cited in the literature, combustion proved to be the most attractive method for the disposal of aquatic macrophytes impregnated with HFO, since this oil could give biomass a possible improvement in energy potential. After 1 week of acclimatization, specimens of *E. crassipes* were cultivated in two series of containers: one containing only water and the other with synthetic oily effluent (150 mg.L^{-1}). After 24 h, all macrophytes were dried in the sun for 1 h and subsequently submitted to the oven for drying at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ until reaching constant mass. Water hyacinth dry biomass was grinded and passed through a 50-mesh sieve. Subsequently, the biomass was compressed in an aluminum tube (1.38 in) until obtaining briquettes with 15 g each. The quantification of the energy released in the burning of the briquettes was determined by its calorific value, using a Calorimeter model 1341 (Parr Instrument Company).

Results and discussion

E. crassipes biomass characterization

SEM

The leaf, petiole, and root structures of *E. crassipes* obtained by SEM analysis are shown in Fig. 3.

The micrograph of the leaves (Fig. 3a and Supplementary Figure 3) shows stomata and epidermal cells limited by a cuticle layer as indicates the presence of a vegetable wax in the whitish regions. In the petioles (Fig. 3b and Supplementary Figure 4), intercellular spaces of varying sizes are identified, associated with the parenchyma and aerenchyma. The root micrograph (Fig. 3c and Supplementary Figure 5) showed a rough, coarse-looking epidermis at the outermost part of the cell layer overlap. Gaps can be observed below the surface, associated to the presence of air commonly found in the roots.

The cavities found in the leaves, petiole, and roots have also been identified in other works in the literature (Li et al. 2016; Rani et al. 2014; Xiao et al. 2017; Yang et al. 2014). These structures, called aerenchymes, are plant tissues composed of large intercellular spaces, important in the transportation of gases (Ting et al. 2018). These hollow spaces

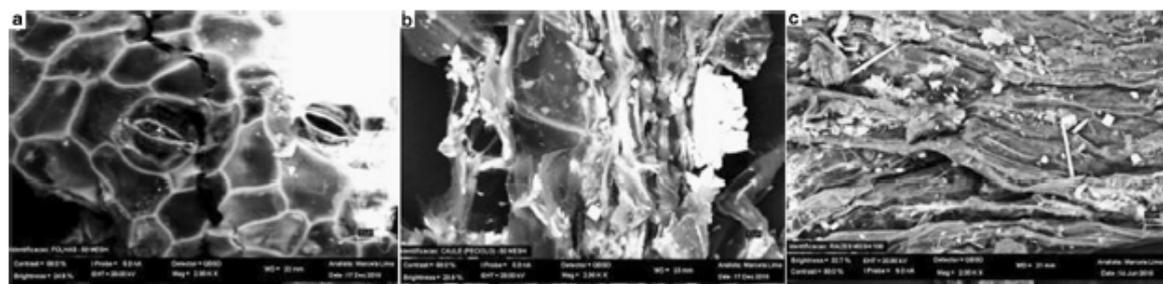


Fig. 3 SEM illustrations of *E. crassipes* dry and grinded leaves (a), petioles (b), and roots (c). All biomass used was dried at 60 °C and sieved on a 50-mesh screen. All images are presented with $\times 2000$ magnification

observed in the micrographs reinforce the feasibility of using *E. crassipes* in the treatment of oily effluents, as they are likely to retain oil molecules. In addition, these cavities also stimulate the sorption mechanisms because they provide a larger surface area and act as capillary tubes, favoring capillary rise (Dong et al. 2017; Wahi et al. 2014; Xiao et al. 2017; Yang et al. 2014).

Point of zero charge

The graphics of pH at the point of zero charge of *E. crassipes* biomass are in Fig. 4. The values obtained were 6.8 for leaves (Fig. 4a), 7 for petioles (Fig. 4b), and 7.4 for the roots (Fig. 4c).

These values were close to pH_{PZC} . Similar results were found for sorbent materials prepared with the water hyacinth (Dave et al. 2010; Holanda et al. 2015; Roy and Mondal 2017). The values of zero load points close to the neutrality of macrophyte roots and shoots enable prediction of the sorption behavior with these materials. The pH documented in all oily waters used in sorption experiments was around 5.5. Consequently, since the pH in these solutions is lower than the pH_{PZC} of the root, petiole, and leaf surfaces, upon contact with the effluent produced, the macrophyte surface is subjected to a positive electric charge, favoring interaction with negative species (Roy and Mondal 2017; Yang et al. 2019).

Buoyancy and wettability

The buoyancy of leaves, stalks, and roots of *E. crassipes* was observed from the behavior of macrophyte parts added to the surface of a distilled water volume. Throughout the experiment, it was noted that the petioles had the highest buoyancy among the three fractions, followed by the leaves. About 49.7% of petioles and 19.3% of leaves still remained floating in the water after 15 min. The roots, in turn, demonstrated low buoyancy and sank rapidly. Similar results were found by Rani et al. (2014) that recorded 40.1% buoyancy for petioles and 12.5% for leaves. The result proves what was observed in the SEM analysis (Fig. 3) and in behavior of the living aquatic

plant in its natural environment. Petioles are responsible for the fluctuation of *E. crassipes* on the water surface due to the predominant presence of aerenchyma, a tissue with a lot of intercellular spaces which in addition to promoting the plant's buoyancy also favors the biosorption and storage of oils (Mahmood et al. 2005; Raja et al. 2017).

Figure 5 shows the wettability related to the capillary rise of water and hexane on the leaves, stalks, and roots of *E. crassipes*. In tests with water (Fig. 5a), the most water was absorbed by the roots, indicating a more hydrophilic behavior than the leaves and stalks. The curves in Fig. 5b showed that the stalks had a higher wettability with hexane. Although the roots had the highest capillary rise at the beginning of the experiment, the capillary rise of hexane began to stabilize after 200 s; nevertheless, the stalks continued increasing their absorption. The affinity of the stalk with hexane, as seen in the wettability tests, indicated that this fraction of *E. crassipes* is more hydrophobic than leaves and roots. Figure 5 shows that the rate of wetness due to capillary rise occurred more slowly than in the hexane experiments in all parts of the macrophyte. Evaluating the total plant, this behavior indicates that oil sorption is favored in *E. crassipes*, since the roots, stalks, and leaves showed a higher affinity with hexane than with water, demonstrated by the speed and heights by the capillary rise (Yin et al. 2017a, b; Yang et al. 2014).

Heavy fuel oil description

The oil had density $0.955 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and viscosity 2854.79 cP. The values found are common to heavy fuel oils (ASTM 2017) facilitating treatment because both density and viscosity favor oil biosorption (Wang and Geng 2015; Doshi et al. 2018). Oil tends to move slowly through macrophyte fibers and to have a high fixation with the biomass due to the high density and viscosity, ensuring an excellent biosorption capacity (Bayk and Altın 2018; Pintor et al. 2016; Yin et al. 2017b).

Figure 6 shows that most of the absorption bands in the infrared spectrum are associated with C-H type vibrations. The low intensity band 722.60 cm^{-1} and the medium intensity

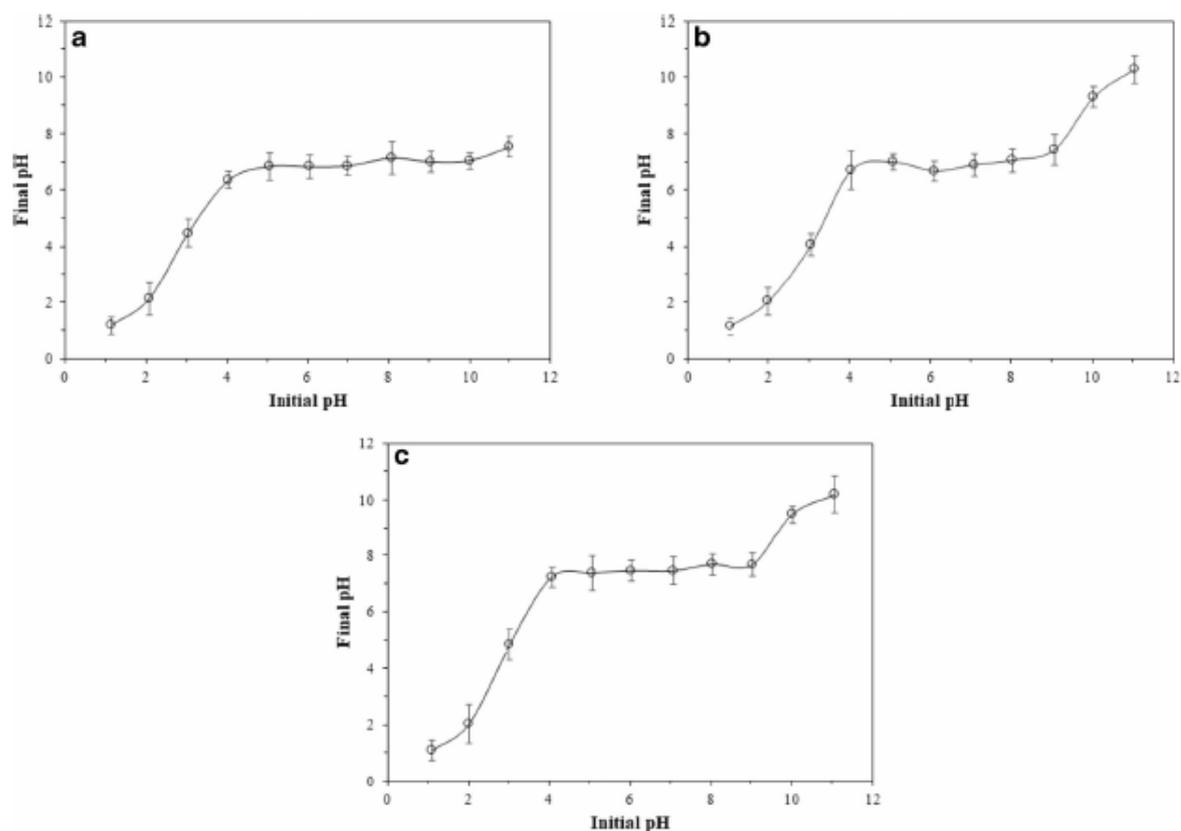


Fig. 4 pH graphics for determination of point of zero charge (pH_{PZC}) of *E. crassipes* dry and grinded leaves (a), petioles (b), and roots (c), using in each assay: 0.05 g of biomass, 50 mL of distilled water, 150 rpm agitation, and pH range 1 to 11 (adjusted with 0.1 mol.L^{-1} HCl and 0.1 mol.L^{-1} NaOH)

bands 1377.22 and 1463.05 cm^{-1} correspond to the deformation vibrations of the aliphatic groups $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2$. The high intensity bands 2853.94 and 2924.09 cm^{-1} can be

assigned to the stretching vibrations of $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, and $-\text{CH}$. The 3450 cm^{-1} band indicated a high concentration of O-H due to its intense, broad peak, typical of water samples.

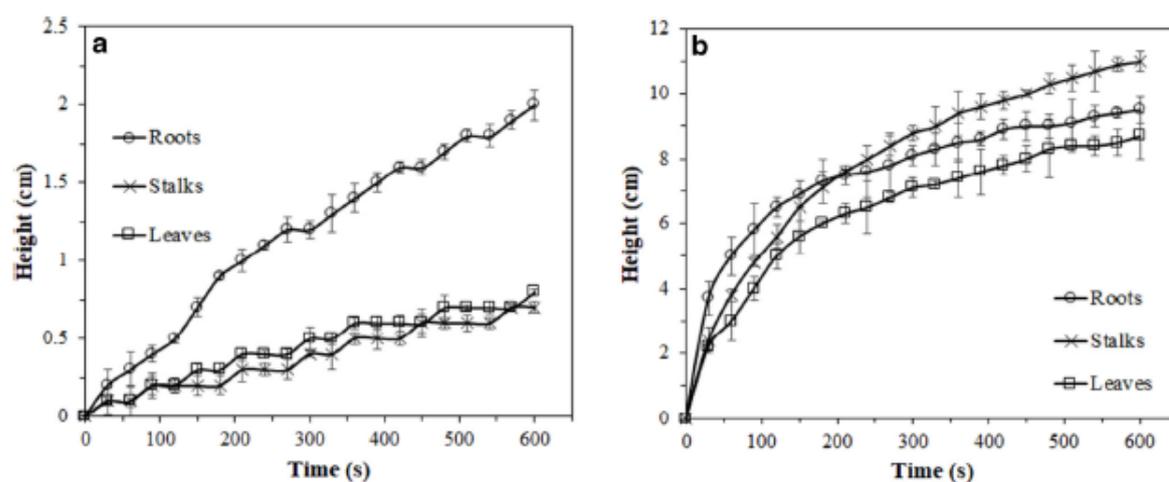


Fig. 5 Capillary wettability results of water (a) and hexane (b) on dry biomass of *E. crassipes* after 10 min. Roots, stalks, and leaves were dried at 60°C and sieved on a 50-mesh screen

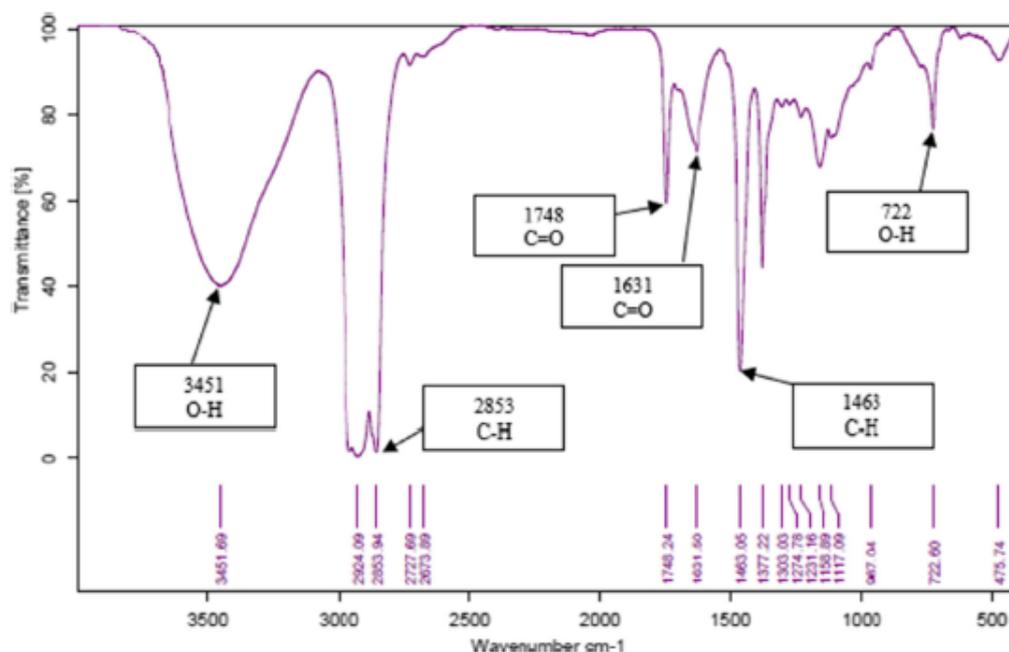


Fig. 6 FTIR spectrum of the HFO used in biosorption studies of oily water by *E. crassipes*. Wavenumber range 3500 to 500 cm^{-1} . Arrows show the highlighted bands

Records were also observed in the range of 1600–2000 cm^{-1} , known as the Double Binding Stretch Region, in the alken-related bands 1631.50, and 1748.24 cm^{-1} assigned to the group C = O present in esters. The possible presence of esters was also observed in the bands 1158.89 and 1231.16 cm^{-1} attributed to the C-O vibration. Similar results have been described in several heavy oil studies found in the literature (Gawel et al. 2014; Li et al. 2019; Taheri-Shakib et al. 2018; Popovicheva et al. 2017).

Determinant factors for biosorption efficiency

The kinetic study of HFO biosorption by *E. crassipes* was performed by varying the contact time of the macrophyte with a synthetic oily effluent at a concentration of 80 mg.L^{-1} . Figure 7 presents the evolution of oil removal by water hyacinth *in natura* at 5, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 300, and 360 min of experiment.

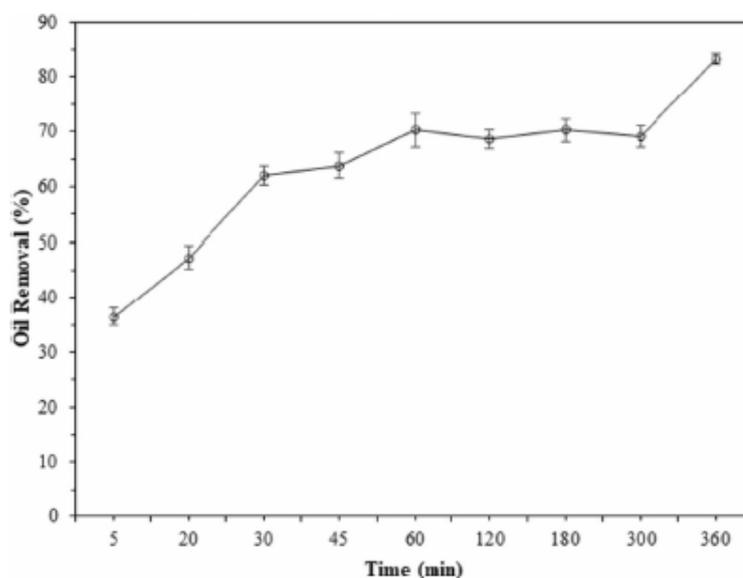
Maximum HFO removal ($83.4 \pm 1.1\%$) was achieved 360 min after the start of the experiment, reducing the final oil concentration to 13.3 mg.L^{-1} . The maximum limit established by Brazilian environmental legislation (CONAMA Resolution 430/2011) for mineral oils in effluents is 20 mg.L^{-1} (CONAMA 2011). Figure 7 shows that HFO began to be rapidly removed by *E. crassipes*, with its concentration reduced by $36.9 \pm 1.8\%$ after 5 min of experiment. The removal of oil increased over the first 60 min and later showed a relatively stable behavior up to 300 min. Oscillations

presented in the graph were mainly attributed to the use of macrophytes, which is a natural biomass, with slight variations in size and weight, despite the selection criteria adopted and the repetition of the tests.

The results shown in Figure 7 highlight the superiority of *E. crassipes* in the treatment of oily effluents compared to other living biomass because of the speed which the mineral oil concentrations were reduced. Al-Baldawi et al. (2015) evaluated the phytodegradation of diesel oil present in a synthetic effluent with an initial concentration of 0.4 mg.L^{-1} by the aquatic macrophyte *Scirpus grossus* L.f., reaching reductions of 50% and 81.5% after 14 and 72 days of treatment, respectively. Sanusi et al. (2016) reported 52% removal of diesel oil using the *Paspalum scrobiculatum* L. plant after 72 days of treatment in a synthetic effluent with an initial concentration of 3%. Effendi et al. (2017) analyzed the performance of *Vetiveria zizanioides* (L.) Nash grass in the treatment of oily water, obtaining a 62.5% reduction in crude oil concentration in a synthetic effluent after a contact time of 2 weeks.

After evaluating the results obtained in the preliminary kinetic study, it was noted that removals presented little variation in behavior between 60 and 300 min. Therefore, in order to have stable conditions, 120 min was chosen as the duration of the experiments to investigate the effect of concentration on mineral oil biosorption by *E. crassipes*. Figure 8 presents the results of the variation of the initial concentration in 80, 160, 240, 320, 400, and 480 mg.L^{-1} of the synthetic effluent in the efficiency of HFO removal by the water hyacinth.

Fig. 7 Results of kinetic study of HFO biosorption by *E. crassipes* *in natura*, using living water hyacinths (80 ± 5 g), 500 mL oily synthetic effluent (80 mg.L^{-1}), and contact times of 5, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 300, and 360 min



The equilibrium assays showed that the maximum removal efficiency ($94.8 \pm 0.7\%$) was reached with initial concentration of 160 mg.L^{-1} . Figure 7 demonstrates that the initial concentration did not have a linear effect on oil removal by live water hyacinth plants. As in kinetic experiments, this behavior is strongly associated with the use of different macrophytes, even with the maximum control adopted to standardize plant selection. The decrease in removal efficiency for concentrations higher than 160 mg.L^{-1} indicates that the excess of HFO causes gradual inhibition of aquatic macrophyte metabolic activities due to its direct toxicity to aquatic plants and associated microorganisms, in addition to changes caused in water, such as reduced exchange of gas (Garanyia et al. 2018; Sanusi et al. 2016). According to reports in the literature, the initial concentration of oil may have variable

effects on macrophytes. In an experiment that evaluated phytodegradation of crude oil by water hyacinth, Ndimele and Ndimele (2013) revealed removal efficiencies of 75.5, 72.5, and 84.3% in effluents with initial concentrations of 20, 40, and 60 mg.L^{-1} , respectively. In experiments with *S. grossus* macrophytes, Al-Baldawi et al. (2015) obtained removals of 81.5, 71.4, and 66.6% in effluents with initial concentrations of 0.1, 0.175, and 0.25% of diesel oil.

Post-biosorption destination: briquettes

A summary of the calorific values of *E. crassipes* briquettes obtained in this work and results disclosed in literature of another biomass briquettes are presented in Table 1. The briquettes made of macrophytes post HFO biosorption showed a

Fig. 8 Studies results of HFO initial concentration effect on oily water removal by biosorption with *E. crassipes* *in natura*, using living water hyacinths (80 ± 5 g), 2 h of contact time, and 500 mL oily synthetic effluent oily effluents with different concentrations of 80, 160, 240, 320, 400, and 480 mg.L^{-1}

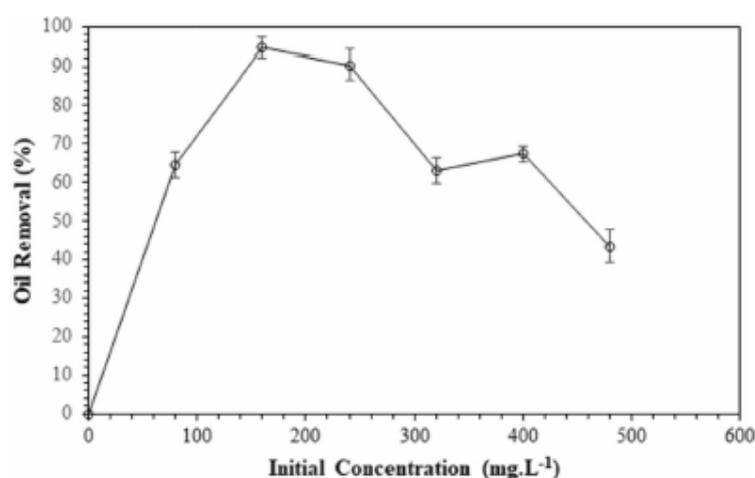


Table 1 Calorific values of *E. crassipes* (with and without HFO) and another biomass briquettes

Biomass	Additional	Calorific value (kcal.kg ⁻¹)	Reference
<i>E. crassipes</i>	-	3371	This work
	HFO (post-biosorption)	4022	This work
	-	3190	Davies and Davies (2013)
	Phytoplankton scum (50%)	4281	Davies and Davies (2013)
	-	3475.2	Munjeri et al. (2016)
	-	3033.3	Sricoth et al. (2017)
Rice husk	-	4468.8	Deshannavar et al. (2018)
	Groundnut shell (30%)	3964.8	Lubwama et al. (2020)
Rice straw	Com starch (20%)	5376.4	Guo et al. (2020)
Paper pulp	-	4075	Bote et al. (2020)

19.3% higher calorific value than briquettes of macrophytes cultivated in water.

Analyzing the use of binders or briquettes made with other biomasses (Table 1), the calorific value obtained with post-biosorption macrophytes is lower than the presented by briquettes made with other more traditional agro-industrial residues, such as paper pulp, rice husk, and straw (Bote et al. 2020; Deshannavar et al. 2018; Guo et al. 2020; Lubwama et al. 2020).

Even discreet, the results were positive. The calorific value of the briquettes made with post-biosorption macrophytes was higher than the briquettes made with *E. crassipes* only, both in this work and in the results published in the literature as shown in Table 1 (Davies and Davies 2013; Munjeri et al. 2016; Sricoth et al. 2017). Therefore, the presence of HFO can be considered an additive for briquettes made from water hyacinth, improving their performance without using other biomasses such as binders. Thus, briquetting can be considered a good destination for macrophytes after treating effluents with mineral oils.

Conclusions

Application of living *E. crassipes* in oily effluent treatment was investigated. Characterization revealed that water hyacinth has properties that favor the biosorption of mineral oils. In optimized conditions, 94.8% HFO removal was achieved, demonstrating that *E. crassipes* were more efficient than other macrophytes and biosorbents. Briquettes made by post-biosorption macrophytes showed a good calorific value, indicating that briquetting is a viable destination option. The results obtained in this work demonstrated the excellent capacity of *E. crassipes* in the biosorption of oils, reinforcing the use of this macrophyte as a simple, efficient, and sustainable alternative in the treatment of oily effluents.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14067-2>.

Acknowledgements The authors are grateful to the funders ANEEL and GPE and also to the laboratories of Chemical Engineering Departments of the Federal University of Pernambuco (UFPE), Advanced Institute of Technology and Innovation (IATI), and Catholic University of Pernambuco (UNICAP).

Author contribution LN, MC, and MB conducted, performed, and interpreted all *E. crassipes* characterization analyzes and experiments of oil biosorption by water hyacinth. EA and EF participated in the execution of all *E. crassipes* characterization and biosorption experiments. VS, LS, and EL contributed to the interpretation of *E. crassipes* characterization analyzes and results of the biosorption experiments. All authors read and approved the final manuscript.

Funding This work was developed in R&D Project PD-06961-0005/2016 funded by the Research and Development Program of the National Agency of Electrical Energy (ANEEL) and Global Investments in Energy (GPE).

Data availability All data generated or analyzed during this study are included in this published article (and its supplementary files).

Declarations

Ethics approval Not applicable.

Consent to participate Not applicable.

Consent for publication Not applicable.

Competing interests The authors declare no competing interests.

References

- Al-Baklawi IA, Abdullah SRS, Anuar N, Suja F, Mushrifah I (2015) Phytodegradation of total petroleum hydrocarbon (TPH) in diesel-contaminated water using *Scirpus grossus*. *Ecol Eng* 74:463–473. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.11.007>

- ASTM (2017) F726-15 standard test method for sorbent performance of adsorbents for use on crude oil and related spills. ASTM, West Conshohocken
- Bayk GD, Altın A (2018) Conversion of an industrial waste to an oil sorbent by coupling with functional silanes. *J Clean Prod* 196:1052–1064. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.076>
- Bhui I, Mathew AK, Chaudhury S, Balachandran S (2018) Influence of volatile fatty acids in different inoculum to substrate ratio and enhancement of biogas production using water hyacinth and salvinia. *Bioresour Technol* 270:409–415. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.055>
- Bote MA, Naik VR, Jagdeeshgouda KB (2020) Production of biogas with aquatic weed water hyacinth and development of briquette making machine. *Mater Sci Energy Technol* 3:64–71. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.09.001>
- Cheng LH, Yeh CF, Tsai KC, Lee PF, Tseng TP, Huang LJ, Yeh SH, Hsu HT, Lin CH, Lai CH, Brimblecombe P, Chen MJ (2018) Effect of pool fire scale of heavy fuel oil on the characteristics of PAH emissions. *Fuel*. 235:933–943. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.022>
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente (2011) Resolução n. 430. Brazil. (URL: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>). Accessed 10 Jun 2020
- Dave S, Damani M, Tipre D (2010) Copper remediation by *Eichhornia* spp. and sulphate-reducing bacteria. *J Hazard Mater* 173:231–235. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.073>
- Davies RM, Davies OA (2013) Physical and combustion characteristics of briquettes made from water hyacinth and phytoplankton scum as binder. *J Comb Des* 2013:1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/549894>
- Deshmavkar UB, Hegde PG, Dhalayar Z, Patil V, Gavas S (2018) Production and characterization of agro-based briquettes and estimation of calorific value by regression analysis: an energy application. *Mater Sci Energy Technol* 1:175–181. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.07.003>
- Dong T, Cao S, Xu G (2017) Highly efficient and recyclable depth filtering system using structured kapok filters for oil removal and recovery from wastewater. *J Hazard Mater* 321:859–867. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.005>
- Doshi B, Sillanpää M, Kalliola S (2018) A review of bio-based materials for oil spill treatment. *Water Res* 135:262–277. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.034>
- Effendi H, Munawaroh A, Ayu IP (2017) Crude oil spilled water treatment with *Veveveria zizanioides* in floating wetland. *Egypt J Aquat Res* 43:185–193. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2017.08.003>
- Feng W, Xiao K, Zhou W, Zhu D, Zhou Y, Yuan Y, Xiao N, Wan X, Hua Y, Zhao J (2017) Analysis of utilization technologies for *Eichhornia crassipes* biomass harvested after restoration of wastewater. *Bioresour Technol* 223:287–295. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.047>
- Fomina M, Gadd GM (2014) Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresour Technol* 160:3–14. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.102>
- Garanyia V, McWilliam D, Goldworthy L, Ghiji M (2018) Extensive chemical characterization of a heavy fuel oil. *Fuel*. 227:67–78. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.094>
- Gawel B, Eftekhardkhan M, Øye G (2014) Elemental composition and Fourier transform infrared spectroscopy analysis of crude oils and their fractions. *Energy Fuel* 28(2):997–1003. <https://doi.org/10.1021/ef402286y>
- Guo Z, Wu J, Zhang Y, Wang F, Guo Y, Chen K, Liu H (2020) Characteristics of biomass charcoal briquettes and pollutant emission reduction for sulfur and nitrogen during combustion. *Fuel*. 272:117632. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117632>
- Holanda CA, Souza JL, Santos CC, Silva HAS, Santana SAA, Costa MCP, Schultz MS, Bezerra CWB (2015) Remoção do Corante Têxtil Turquesa de Remazol Empregando Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como Adsorbente. *Orbita: Electron J Chem* 7(2):141–154. <https://doi.org/10.17807/orbita.v7i2.622>
- Jaine JE, Mucalo MR (2015) Measurements of wettability of catalyst support materials using the Washburn capillary rise technique. *Powder Technol* 276:123–128. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.02.026>
- Kich M, Böckel WJ (2017) Análise de óleos e graxas em efluentes por espectrofotometria. *Est Cient (UNIFAP)* 7(3):61–69. <https://doi.org/10.18468/estcien.2017v7n3.p61-69>
- Li Q, Zhan J, Chen B, Meng X, Pan X (2016) Removal of Pb, Zn, Cu, and Cd by two types of *Eichhornia crassipes*. *Environ Eng Sci* 33(2):88–97. <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0091>
- Li F, Wang X, Pan H, Li Q, Yang J (2019) Preparation of disk-like α -Fe₂O₃ nanoparticles and their catalytic effect on extra heavy crude oil upgrading. *Fuel*. 251:644–650. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.048>
- Lu J, Fu Z, Yin Z (2008) Performance of a water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) system in the treatment of wastewater from a duck farm and the effects of using water hyacinth as duck feed. *J Environ Sci* 20:513–519. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62088-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62088-4)
- Lubwama M, Yiga VA, Muhairwe F, Kihedu J (2020) Physical and combustion properties of agricultural residue bio-char bio composite briquettes as sustainable domestic energy sources. *Renew Energy* 148:1002–1016. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.085>
- Mahmood Q, Ping Z, Rehan A, Islam EU, Azim MR, Hayat Y (2005) Anatomical studies on water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) under the influence of textile wastewater. *J Zhejiang Univ Sci B* 6:991–998. <https://doi.org/10.1631/jzus.2005.B0991>
- Martin JD, Adams J, Hollebone B, King T, Brown RS, Hodson PV (2014) Chronic toxicity of heavy fuel oils to fish embryos using multiple exposure scenarios. *Environ Toxicol Chem* 33(3):677–687. <https://doi.org/10.1002/etc.2486>
- Munjeri K, Ziuku S, Maganga H, Siachingoma B, Ndlovu S (2016) On the potential of water hyacinth as a biomass briquette for heating applications. *Int J Energy Environ Eng* 7:37–47. <https://doi.org/10.1007/s40095-015-0195-8>
- Ndimele PE, Ndimele CC (2013) Comparative effects of biostimulation and phytoremediation on crude oil degradation and absorption by water hyacinth (*Eichhornia crassipes* [Mart.] Solms). *Int J Environ Stud* 70(2):241–258. <https://doi.org/10.1080/00207233.2013.771503>
- Nikkhah AA, Zikouei H, Asadinezhad A, Keshavarz A (2015) Removal of oil from water using polyurethane foam modified with nanoclay. *Chem Eng J* 262:278–285. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.077>
- Pintor AMA, Vilar JP, Botelho CMS, Boaventura RAR (2016) Oil and grease removal from wastewaters: sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chem Eng J* 297:229–255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.121>
- Popovichova OB, Irimiea C, Carpentier Y, Ortega IK, Kireeva ED, Shonija NK, Schwarz J, Vojtišek-Lom M, Focsa C (2017) Chemical composition of diesel/biodiesel particulate exhaust by FTIR spectroscopy and mass spectrometry: impact of fuel and driving cycle. *Aerosol Air Qual Res* 17:1717–1734. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.04.0127>
- Raja MW, Islam QA, Basu RN (2017) Oxygen separation membrane derived from aquatic weed: a novel bio-inspired approach to synthesize BaBi_{0.2}Co_{0.35}Fe_{0.45}O_{3-δ} perovskite from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *J Membr Sci* 522:168–174. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.017>
- Rani MJ, Murugan M, Subramaniam P, Subramanian E (2014) A study on water hyacinth *Eichhornia crassipes* as oil sorbent. *J Appl Nat Sci* 6(1):134–138. <https://doi.org/10.31018/jans.v6i1.389>
- Romero-Guzmán ET, Reyes-Gutiérrez LR, Marín-Allende MJ, González-Acevedo ZI, Olguín-Gutiérrez MT (2013) *Chem Ecol* 459–475. <https://doi.org/10.1080/02757540.2013.772589>

- Roy TK, Mondal NK (2017) Biosorption of Congo Red from aqueous solution onto burned root of *Eichhornia crassipes* biomass. *Appl Water Sci* 7:1841–1854. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0358-z>
- Sanusi SNA, Halmi MIE, Abdullah SRS, Hassan HA, Hamzah FM, Idris M (2016) Comparative process optimization of pilot-scale total petroleum hydrocarbon (TPH) degradation by *Paspalum scrobiculatum* L. *Hack* using response surface methodology (RSM) and artificial neural networks (ANNs). *Ecol Eng* 97:524–534. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.10.044>
- Sarkar M, Rahman AKML, Bhoumik NC (2017) Remediation of chromium and copper on water hyacinth (*E. crassipes*) shoot powder. *Water Resour Ind* 17:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.12.003>
- Sricoth T, Meeinkuit W, Pichtel J, Taepayoon P, Saengwilai P (2017) Synergistic phytoremediation of wastewater by two aquatic plants (*Typha angustifolia* and *Eichhornia crassipes*) and potential as biomass fuel. *Environ Sci Pollut Res* 25:5344–5358. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0813-5>
- Taheri-Shakib J, Shekari-fard A, Naderi H (2018) Heavy crude oil upgrading using nanoparticles by applying electromagnetic technique. *Fuel* 232:704–711. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.023>
- Tian X, Yin C, Lv D, Wang P, Liu G (2018) Effect of catalyst deactivation on the energy consumption of gasoline–diesel hydrotreating process. *Energy Fuel* 32:10879–10890. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02442>
- Ting WHI, Tan IAW, Salleh SF, Wahab NA (2018) Application of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) for phytoremediation of ammoniacal nitrogen: a review. *J Water Process Eng* 22:239–249. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.011>
- Wahi R, Chuah LA, Ngaini Z, Nourouzi MM, Choong TSY (2014) Esterification of *M. sagu* bark as an adsorbent for removal of emulsified oil. *J Environ Chem Eng* 2:324–331. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.010>
- Wang J, Geng G (2015) Highly recyclable superhydrophobic sponge suitable for the selective sorption of high viscosity oil from water. *Mar Pollut Bull* 97:118–124. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.026>
- Xiao K, Yuan Y, Xiao N, Zhou W, Yang Q, Feng W, Zhu D (2017) Enzymatic saccharification responses of *Eichhornia crassipes*, sugarcane bagasse and *Metasquoia glyptostroboides* to two oxidation pretreatments for biofuel production. *Ind Crop Prod* 107:22–29. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.05.017>
- Yang X, Chen S, Zhang R (2014) Utilization of two invasive free-floating aquatic plants (*Pistia stratiotes* and *Eichhornia crassipes*) as sorbents for oil removal. *Environ Sci Pollut Res* 21:781–786. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2232-6>
- Yang S, Wang F, Tang Q, Wang P, Xu Z, Liang J (2019) Utilization of ultra-light carbon foams for the purification of emulsified oil wastewater and their adsorption kinetics. *Chem Phys* 516:139–146. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.08.051>
- Yin T, Zhang X, Liu X, Chai W, Li B, Wang C (2017a) Spilled-oil sorbents prepared by recycling of eutrophicated aquatic plants. *Chem Eng Technol* 40(1):170–176. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600051>
- Yin T, Zhang X, Liu X, Wang C (2017b) Resource recovery of *Eichhornia crassipes* as oil superabsorbent. *Mar Pollut Bull* 118:267–274. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.064>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.