



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

MIGUEL ANTÔNIO PIRES KELM

**APLICAÇÃO DA COAGULAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO PARA
LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO SEGUIDO DE FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA E ADSORÇÃO DE CORANTE AZO POR BIOCARVÃO DE
RESÍDUOS DE MADEIRA**

Recife

2019

MIGUEL ANTÔNIO PIRES KELM

**APLICAÇÃO DA COAGULAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO PARA
LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO SEGUIDO DE FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA E ADSORÇÃO DE CORANTE AZO POR BIOCÁRVÃO DE
RESÍDUOS DE MADEIRA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Geotecnia.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Coorientador: Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales

Recife

2019

Catálogo da fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4/1198

K29a

Kelm, Miguel Antônio Pires.

Aplicação da coagulação como pré-tratamento para lixiviados de aterro sanitário seguido de fotocatalise heterogênea e adsorção de corante azo por biocarvão de resíduos de madeira / Miguel Antônio Pires Kelm. – 2019.

127 folhas, fig., tabs., abrev. simb.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Coorientador: Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2019.

Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Poluição. 3. Tratamento físico-químico. 4. Processos oxidativos avançados. 5. Tecnologia ambiental. 6. Corante têxtil. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da. (Orientador). II. Sales, Deivson Cesar Silva. (Coorientador). III. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-201

MIGUEL ANTÔNIO PIRES KELM

**APLICAÇÃO DA COAGULAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO PARA
LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO SEGUIDO DE FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA E ADSORÇÃO DE CORANTE AZO POR BIOCARVÃO DE
RESÍDUOS DE MADEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Aprovada em: 21/02/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho - UFPE
(orientador)

Prof. Dr. Luciano Matos Queiroz – UFBA
(examinador externo)

Prof.^a Dr.^a Yana Batista Brandão – UFRPE
(examinadora externa)

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti – UFPE
(examinador externo)

Dedico este trabalho à minha família, especialmente à minha mãe, Dra. Sandra Kelm, e à minha falecida avó, dona Maria Elizabeth Vidal Torreão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, fonte de força e perseverança.

Agradeço a minha mãe, Sandra Maria T. Pires Kelm por todo amor e dedicação a nossa família e a sua vida profissional. A senhora é com certeza minha maior inspiração. À Haiana Nicole Cavalcanti, pelo seu amor, carinho e companheirismo. Obrigado por estar ao meu lado. Agradeço à minha família: à minha avó Maria Elizabeth Vidal (“in memoriam”), aos meus irmãos Rafael T. P. Kelm e Romeu Claudio Kelm Júnior, ao meu pai, Romeu Claudio Kelm e ao meu tio Marcelo Torreão.

Agradeço ao meu orientador professor Maurício Motta por ter me aceitado como aluno, pela paciência com minhas dificuldades e pela contribuição na minha formação acadêmica. Ao meu co-orientador professor Deivson Cesar pela amizade, paciência e contribuição.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

Agradeço à Universidade Federal de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. À equipe da secretaria do programa Andrea Negromonte, Claudiana Araújo e Jecicleide Marques: muito obrigado por resolverem os problemas e pela disposição em informar e ajudar.

Agradeço ao professor Dr. Emerson Jaguaribe, da Universidade Federal da Paraíba, e a sua equipe por ceder o biocarvão utilizado em parte desse trabalho.

Agradeço aos meus amigos e parceiros de apartamento: Igor Fellipe Batista Vieira e Mário José da Silva Júnior. Agradeço também a Joelithon Costa pela amizade e ajuda.

Aos amigos que fiz durante as disciplinas da pós-graduação: Antonio Italcy, Laís Guilherme, Nicholas Guilbert, entre outros. Obrigado pelos bons momentos, pelas confraternizações e palavras de incentivo.

Agradeço ao Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais (GPTA). Às pessoas geniais que conheci durante essa trajetória, especialmente a Caroline Maria Bezerra de Araújo, por sua parceria, que, sem sombra de dúvidas, foi fundamental para grande parte deste trabalho, sem a qual não teria sido possível. Agradeço também a Daiany Schodermayr, Romero de Assis, Monize Morais, Tiago Fraga, Ana Maria Baptistella, Luiz Martins, Luiz Zoby, Geysiane Morais, Lara Menezes, Bruna Figueiredo, entre outros.

Agradeço ao engenheiro civil Glauber, responsável pelo aterro sanitário de Caruaru, por possibilitar a coleta do lixiviado necessário ao trabalho.

Agradeço à professora Dra. Luiza Feitosa Cordeiro de Souza por seus ensinamentos que sempre serão fundamentais para mim.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Na primeira etapa deste trabalho foram utilizados um biocoagulante a base de *Moringa oleifera* e o coagulante inorgânico policloreto de alumínio aplicados ao tratamento do lixiviado de aterro sanitário. Para determinar a melhor condição de uso dos coagulantes, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 em duplicata com ponto central, em que as variáveis independentes foram: dosagem, pH e velocidade de mistura rápida. As variáveis dependentes avaliadas foram a remoção de cor, de turbidez e de DQO. Com o uso do biocoagulante, na condição ótima determinada pelo planejamento: dosagem de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, pH 5 e velocidade 180 rpm, obteve-se remoção média de cor de até 67%. Para a turbidez e DQO houve remoção média de 77% e 48%, respectivamente. Já o policloreto de alumínio teve a sua condição ótima em dosagem 3 g.L^{-1} , pH 9, e velocidade 120 rpm, obtendo-se 77%, 89% e 42% de remoção de cor, turbidez e DQO, respectivamente. As melhores condições de tratamento para cada coagulante foram repetidas e o lixiviado pré-tratado foi submetido à fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV) em um reator de plano inclinado por 3,5 horas em pH 4. A melhor associação foi entre o policloreto de alumínio e o processo oxidativo, em que foram obtidas remoções globais de até 60% de DQO em lixiviados pré-tratados. Testes de germinação foram realizados, contudo o lixiviado após o tratamento proposto se mostrou mais tóxico do que antes do tratamento, possivelmente devido à subprodutos da degradação. Na segunda etapa dessa dissertação, realizou-se o estudo de adsorção do corante azo aniônico indosol black NF 1200 através de um biocarvão obtido por gaseificação de resíduos de madeira. Realizou-se um planejamento fatorial 2^2 , tendo como variáveis de controle: pH e granulometria de adsorvente. Testes em batelada foram executados a 200 rpm por 3 horas (28°C). Como variável dependente, foi determinada a remoção da concentração do corante. A melhor condição operacional foi em $\text{pH}=2$ e granulometria de 100 mesh. Também, foram realizadas a determinação do pH_{pcz} da dosagem do adsorvente, bem como o estudo de equilíbrio e cinética de adsorção. Ambos estudos foram conduzidos em meio ácido e básico. Para $\text{pH}=12$, concluiu-se que o equilíbrio foi atingido em 3 horas de experimento, o $q_{\text{máx}}$ experimental foi de aproximadamente de 12 mg.g^{-1} , e os dados de equilíbrio ajustaram-se ao modelo de Langmuir. Por outro lado, para testes em $\text{pH}=2$, o equilíbrio foi atingido em 5 minutos de experimento, o $q_{\text{máx}}$ superou o valor de 185 mg.g^{-1} e os dados de equilíbrio ajustaram-se aos modelos de Langmuir e Freundlich. Portanto, o carvão produzido através da gaseificação de resíduos de madeira parece um promissor adsorvente para remoção de corantes azo em efluentes têxteis, em especial quando em valores baixos de pH. Também, para um consumo

de $10\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de resíduos de madeira, aproximadamente 10 kw são produzidos e 1 kg de adsorvente é gerado, o que representa uma vantagem do ponto de vista ambiental.

Palavras-chave: Poluição. Tratamento físico-químico. Processos oxidativos avançados. Tecnologia ambiental. Corante têxtil.

ABSTRACT

In the first stage of this work, a biocoagulant based on *Moringa oleifera* and the inorganic coagulant aluminium polychloride was used in the landfill leachate treatment. In order to determine the best condition of coagulant use, a 2^3 factorial design was performed in double with a central point, in which the independent variables were dosage, pH and rapid mixing speed. The response variables evaluated were color removal, turbidity removal and COD removal. Using the biocoagulant in the optimum condition determined by the planning, with a dosage of $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, pH 5 and mixing speed 180 rpm, it was obtained mean color removal of up to 67%, while for turbidity and cod, there was mean removal of 77% and 48%, respectively. For aluminum polychloride, at pH 9, dosage of 3g.L^{-1} and speed 120 rpm, were obtained 77%, 89% and 42% of color removal, turbidity and COD, respectively. The best treatment conditions for each coagulant were repeated and the pre-treated leachate was subjected to heterogeneous photocatalysis (TiO_2/UV) in a plane reactor inclined for 3.5 hours at pH 4. The best association was between the aluminum polychloride and the oxidative process, in which global removals of up to 60% of COD were obtained in treated leachate. Germination tests were performed, but the leachate after the proposed treatment was more toxic than before treatment. In the second stage of this dissertation, the study of adsorption of the azo anionic dye Indosol Black NF 1200 was carried out through a biochar obtained by the gasification of wood residues. A 2^2 factorial design was performed, having as control variables: pH and granulometry of adsorbent. Batch tests were performed at 200 rpm for 3 hours ($28 \text{ }^\circ\text{C}$). As an dependent variable, the removal of the dye concentration was determined. The best operating condition was pH = 2 and 100 mesh granulometry. Also, the determination of adsorbent dosage was performed, as well as the study of equilibrium and adsorption kinetics. Both studies were conducted in acidic and basic medium. For pH=12 it was concluded that the balance was reached in 3 hours of test, the experimental Q_{max} was approximately to 12 mg.g^{-1} , and the equilibrium data were adjusted to the Langmuir model. On the other hand, for pH=2, the balance was reached in 5 minutes of experiment, the Q_{max} exceeded the value of 185 mg.g^{-1} and the equilibrium data were adjusted to the Langmuir and Freundlich models. Therefore, the charcoal produced by gasification of wood residues seems a promising adsorbent for removal of azo dyes in textile effluents, especially when at low pH values. For a consumption of 10kg.h^{-1} of wood residues, approximately 10kw are produced and 1kg of adsorbent is generated, which represents an advantage from the environmental point of view.

Keywords: Pollution. Physicochemical treatment. Advanced oxidative processes.
Environmental technology. Textile dyes.

LISTA DE FIGURAS

FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE

Figura 1 - Carga superficial de uma partícula dispersa na água.....	25
Figura 2 - Representação das reações ocorridas na partícula de um semiconductor.	29
Figura 3 - Tipos mais comuns de isotermas de adsorção.	37

APLICAÇÃO DE COAGULAÇÃO PARA O PRÉ-TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO SEGUIDO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Figura 1 - Lagoa de acumulação de lixiviados do Aterro Sanitário de Caruaru/PE, onde a coleta foi realizada.	48
Figura 2 - Reator fotocatalítico semiaberto de plano inclinado (esquerda) e esquema de funcionamento do mesmo (direita)	51
Figura 3 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para remoção de cor (%).	56
Figura 4 - Diagrama cúbico representando a influência dos fatores estudados sobre a remoção de cor.	57
Figura 5 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) relacionando dosagem e pH com a remoção de cor (%).	58
Figura 6 - Diagrama de Pareto para remoção de turbidez (%).	59
Figura 7 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da remoção de turbidez em função da dosagem e do pH.	60
Figura 8 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para remoção de DQO.	61
Figura 9 - Diagrama cúbico dos efeitos das variáveis sobre a remoção de DQO.	62
Figura 10 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) relacionando dosagem e pH com a remoção de cor (%).	63
Figura 11 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para remoção de cor.	65
Figura 12 - Superfície (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de cor em função da dosagem e pH, considerando $v = 120$ rpm (nível -1).	66
Figura 13 - Superfície (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de cor em função da dosagem e pH, considerando $v = 150$ rpm (nível 0).	67
Figure 14 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de cor em função da dosagem e pH, considerando $v = 180$ rpm (nível +1).	67
Figura 15 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para remoção de turbidez.	68
Figura 16 - Superfície de resposta (a) e curva contorno (b) da variável remoção de turbidez em função da dosagem e pH, considerando $v = 120$ rpm (nível -1).	69
Figura 17 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função da dosagem e pH, considerando $v = 150$ rpm (nível 0).	70
Figure 18 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função da dosagem e pH, considerando $v = 180$ rpm (nível +1).	70
Figura 19 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função de v e pH, considerando dosagem = 1 g.L^{-1} (nível -1).	71
Figura 20 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função de v e pH, considerando dosagem = 2 g.L^{-1} (nível 0).	71
Figura 21 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função de v e pH, considerando dosagem = 3 g.L^{-1} (nível +1).	71

Figura 22 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de turbidez em função de v e dosagem, considerando pH =5 (nível -1).	72
Figura 23 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de turbidez em função de v e dosagem, considerando pH=7 (nível 0).....	72
Figura 24 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função de v e dosagem, considerando pH =9 (nível +1).	73
Figura 25 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para remoção de DQO.	74
Figura 26 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de DQO em função da dosagem e do pH, considerando v = 120 rpm (nível -1).	75
Figura 27 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de DQO em função da dosagem e do pH, considerando v =150 rpm (nível 0).	75
Figura 28 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de DQO em função da dosagem e do pH, considerando v =180 rpm (nível +1).	76
Figura 29 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de DQO em função da v e do pH, considerando dosagem =1 g.L ⁻¹ (nível -1).....	76
Figura 30 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de DQO em função da v e do pH, considerando dosagem =2 g.L ⁻¹ (nível 0).	77
Figura 31 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de DQO em função da v e do pH, considerando dosagem = 3 g.L ⁻¹ (nível +1).	77
Figura 32 - Cinética de remoção de cor, turbidez e DQO durante a fotocatalise heterogênea sobre o lixiviado bruto.	78
Figura 33 - Cinética de remoção de cor, turbidez e DQO durante a fotocatalise sobre lixiviado pré-tratado por biocagulante.	80
Figura 34 - Cinética de remoção de cor, turbidez e DQO durante a fotocatalise sobre lixiviado pré-tratado com policloreto de alumínio.....	81

REMOÇÃO DE CORANTE AZO VIA ADSORÇÃO POR BIOCÁRVÃO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DE MADEIRA

Figura 1 - Esquema geral da metodologia utilizada neste trabalho.....	92
Figura 2 - Estudo do Ponto de Carga Zero (PCZ) para biocarvão obtido a partir de resíduos de madeira.	95
Figura 3 - Imagem da MEV do biocarvão derivado de resíduos de madeira.	96
Figura 4 - Espectro Infravermelho do biocarvão produzido.	97
Figura 5 - Resultados da análise BET: (a) isoterma de adsorção, (b) distribuição de poros.	98
Figura 6 - Análise termal do biocarvão derivado de resíduos de madeira.	99
Figura 7 - Influência da massa do adsorvente no processo de remoção do corante utilizando o biocarvão de restos de madeira como adsorvente.	99
Figura 8 - Diagrama de Pareto dos efeitos para as variáveis analisadas.	100
Figura 9 - Superfície de resposta para remoção do corante Indosol Black a partir do biocarvão de retalho de madeira.	101
Figura 10 - Dados experimentais do estudo cinético em pH = 12.....	102
Figura 11 - Dados experimentais do estudo cinético em pH=2.	102
Figura 12 - Ajuste linear para pseudo-primeira (a) e pseudo-segunda ordem (b) modelos cinéticos em pH = 12.....	103

Figura 13 - Ajuste linear para modelos pseudo-primeira (a) e pseudo-segunda ordem (b) cinéticos em pH = 2.....	103
Figura 14 - Ajustes não linear aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (a) e de difusão intrapartícula (b) em pH = 2.....	104
Figura 15 - Ajuste não-linear para modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (a) e de difusão intrapartícula (b) para pH 12.	105
Figura 16 - Dados Experimentais sobre o estudo de equilíbrio em pH 2.....	106
Figura 17 - Dados experimentais sobre estudo de equilíbrio em pH 12.	106
Figura 18 - Ajuste linear ao modelo de Langmuir (a) e Freundlich (b) em pH = 2.	108
Figura 19 - Ajuste linear aos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) para pH =12.	108
Figura 20 - Ajuste não linear do modelo de Langmuir (a) e de Freundlich (b) em pH 2.....	109
Figura 21 - Ajuste não-linear do modelo de Langmuir para pH 12.	109

LISTA DE TABELAS

FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE

Tabela 1 - Classificação de resíduos sólidos, conforme a NBR N° 10.004.....	21
Tabela 2 - Caracterização de diferentes lixiviados.....	23
Tabela 3 - Principais sistemas de processos oxidativos avançados.....	27
Tabela 4 - Trabalhos que aplicaram fotocatalise heterogênea ao tratamento de lixiviados de aterro sanitário.....	30
Tabela 5 - Principais processos das lavanderias industriais.....	32
Tabela 6 - Classificação de poros de acordo com seu tamanho.....	35
Tabela 7 - Características gerais da fisissorção e quimissorção.....	36
Tabela 8 - Somas quadráticas e seus respectivos Graus de liberdade e Média Quadrática.....	43
Tabela 9 - Tabela ANOVA para ajuste de um modelo obtido a partir de dados experimentais com réplicas.....	44

APLICAÇÃO DE COAGULAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO SEGUIDO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Tabela 1 - Métodos utilizados na caracterização do lixiviado de Caruaru/PE.....	49
Tabela 2 - Níveis do planejamento fatorial 2^3 com ponto central para o biocoagulante.....	49
Tabela 3 - Planejamento fatorial 2^3 para a aplicação de policloreto de alumínio ao lixiviado de Caruaru.....	50
Tabela 4 - Caracterização do lixiviado de Caruaru.....	53
Tabela 5 - Resultado do planejamento fatorial 2^3 para as variáveis de resposta utilizando o biocoagulante.....	54
Tabela 6 - Análise de Variância (ANOVA) para a variável de resposta remoção de cor.....	56
Tabela 7 - Resultados da ANOVA para a variável remoção de turbidez.....	58
Tabela 8 - Resultados da ANOVA para a variável remoção de DQO.....	60
Tabela 9 - Resultado do planejamento fatorial para as variáveis de resposta.....	63
Tabela 10 - Resultados da ANOVA para a variável de resposta remoção de cor.....	65
Tabela 11 - Resultados da ANOVA para a variável de resposta remoção de turbidez.....	68
Tabela 12 - Resultados da ANOVA para a variável de resposta remoção de DQO.....	73
Tabela 13 - Resultados dos testes de toxicidade do lixiviado bruto e tratado.....	82

REMOÇÃO DE CORANTE AZO VIA ADSORÇÃO POR BIOCÁRVÃO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DE MADEIRA

Tabela 1 - Reações químicas envolvidas no processo de gaseificação.....	90
Tabela 2 - Fatores e níveis do planejamento fatorial.....	93
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos para ajuste não linear ao modelo de pseudo-segunda ordem e modelo de difusão intra-partícula.....	104
Tabela 4 - Parâmetros não lineares de equilíbrio para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	109
Tabela 5 - Comparação dos principais achados com trabalhos anteriores.....	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
BC	Banda de Condução
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos
BV	Banda de Valência
COT	Carbono Orgânico Total
CTR	Central de Tratamento de Resíduos
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio durante o período de incubação de 5 dias
DCE	Dupla Camada Elétrica
DQO	Demanda Química de Oxigênio
GL	Graus de Liberdade
GPTA	Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAS	Lixiviado de Aterro Sanitário
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MQ	Média Quadrática
NA	Não Disponível
NBR	Norma Brasileira
NTU	Nephelometric Turbidity Units
PCZ	Ponto de Carga Zero
PE	Pernambuco
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
POA	Processo Oxidativo Avançado
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
PVA	Álcool Polivinílico
SIRGAS 2000	Sistema de Referência Geocêntrico para as Américas do ano 2000
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SF	Sólidos Fixos
SQ	Soma Quadrática
ST	Sólidos Totais
SV	Sólidos Voláteis
UAF	Unidades de Atenuação de Formazina
US	Ultrassom
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE	20
2.1	RESÍDUOS SÓLIDOS	20
2.1.1	Lixiviados	22
2.1.2	Processos de Tratamento de Lixiviados	23
2.2	PROCESSO DE COAGULAÇÃO	24
2.2.1	Estabilidade das Partículas	24
2.2.2	Mecanismos de Coagulação	25
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	27
2.3.1	Fotocatálise heterogênea	28
2.3.2	Tratamento de lixiviados por fotocatalise heterogênea	29
2.4	INDÚSTRIA TÊXTIL E IMPACTOS GERADOS	30
2.4.1	Processo produtivo	31
2.4.2	Corantes	32
2.5	ADSORÇÃO	33
2.5.1	Tipos de Adsorção	35
2.5.2	Modelos de Equilíbrio	36
2.6	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE VARIÂNCIA	40
3	APLICAÇÃO DE COAGULAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO PARA LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO SEGUIDO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	45
4	REMOÇÃO DE CORANTE AZO VIA ADSORÇÃO POR BIOCARVÃO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DE MADEIRA	88
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	116
	REFERÊNCIAS	118

1 INTRODUÇÃO

A população mundial atual é estimada em 7,6 bilhões de pessoas (UNITED NATIONS, 2017). Seu rápido crescimento, somado a urbanização e desenvolvimento econômico, exerce grande pressão sobre o planeta através da extração de recursos naturais, transformação em bens de consumo e disposição de resíduos no meio ambiente (QUEIROZ, 2015). Nas últimas décadas, a humanidade tem procurado tomar atitudes sobre essa relação com a natureza, aumentando seus esforços no sentido de minimizar os efeitos que as suas atividades econômicas têm causado à disponibilidade de recursos no planeta e ao meio social.

Neste sentido, há nações que precisam transformar seu padrão linear de desenvolvimento, cujo princípio se fundamenta na ideia de que os recursos são inesgotáveis, e adotar modelos que considerem o ciclo de vida de produtos e a gestão integrada de resíduos (ZANIN; MANCINI, 2009). Em países emergentes, como o Brasil, em que o acesso aos serviços de saneamento é desigual, há regiões em que os sistemas de gerenciamento de resíduos e efluentes não se adequam a demanda ou simplesmente não existem, o que torna seu ajuste um grande desafio.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos do Brasil, instituída pela Lei 12.305 de 2010 (BRASIL, 2010), tem como um dos objetivos a “não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos”. Contudo, até 2018, verificou-se que os lixões ainda predominavam como método de disposição final de resíduos no país (BRASIL, 2018).

Através do diagnóstico de Manejo de Resíduos Sólidos do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), correspondente ao ano de 2016, constatou-se a predominância dos lixões como unidades de processamento de resíduos no Brasil: em mais de 65% dos municípios participantes do diagnóstico, são totalizados 1.203 lixões contra 687 aterros sanitários (BRASIL, 2018).

No estado de Pernambuco, segundo um estudo do Tribunal de Contas do Estado (2018), apenas 51 dos 184 municípios destinaram seus resíduos para aterros sanitários. Havia 13 aterros sanitários operando regularmente quando seriam necessários 54 aterros para atender a demanda da população.

Comparado aos lixões e a queima a céu aberto, os aterros sanitários são uma tecnologia segura de disposição, desde que bem projetados e operados, uma vez que, nesta

técnica, há cobertura dos resíduos, impermeabilização do solo, drenagem, coleta e tratamento de gases e líquidos percolados (BRASIL, 2008).

Quando a operação de um aterro sanitário se torna irregular, aumenta-se o risco deste tipo de empreendimento causar danos ambientais, como propagação de vetores, geração de odores e poluição do ar por gases gerados na biodegradação anaeróbia, e, em especial, a contaminação de corpos hídricos e do solo por líquidos percolados (GIMENES; HISING, 2017).

Os Lixiviados de Aterro Sanitário (LAS) são subprodutos líquidos constituídos pela água e umidade presentes nos resíduos aterrados, pela precipitação que percola através do aterro, e por compostos orgânicos e inorgânicos diversos presentes na massa aterrada que são transportados nos LAS (DAVIS; MASTEN, 2016).

Pela Norma Brasileira NBR N° 8419/1992, o projeto de um aterro sanitário deve dispor de sistema de drenagem, coleta e tratamento de lixiviados, este último necessário para adequar os valores dos parâmetros físicos, químicos e biológicos aos valores limites das normas ambientais e minimizar seus impactos negativos (ABNT, 1992).

Enquanto os gases de aterro sanitário podem ser queimados ou aproveitados energeticamente, os lixiviados constituem problema mais complexo devido a suas características físico-químicas (PROSAB, 2009). Em geral, as técnicas de tratamento biológico são amplamente utilizadas para tratar líquidos percolados de aterros (KURNIAWAN et al, 2006). Porém, devido às mudanças das características do lixiviado relativas ao envelhecimento do aterro, o uso de processos biológicos pode apresentar limitações. Sendo assim, os processos físico-químicos tornaram-se uma opção a ser considerada no desenvolvimento do sistema tratamento de lixiviados de aterro (BAIJU, 2018).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem se mostrado uma boa alternativa para lidar com efluentes que contenham matéria orgânica de difícil degradação, uma vez que geram espécies de alto poder oxidante, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de transformar moléculas recalcitrantes em substâncias mais facilmente degradáveis, ou até mesmo mineralizá-las (KLAUCK, 2017).

Entre os diversos tipos de POA, a fotocatalise heterogênea tem chamado atenção devido à numerosas aplicações atribuídas a esta técnica, como tratamento de águas residuárias e até mesmo produção de combustível de hidrogênio (PAWAR; LEE, 2015).

Todavia, a complexidade dos lixiviados não possibilita que apenas uma técnica de tratamento atinja valores dentro dos padrões das normas ambientais, sendo necessária a associação com outros mecanismos de tratamento.

Além dos impactos provocados pelos lixiviados, outra fonte de poluição importante no estado de Pernambuco, em especial no município de Caruaru e região, é o descarte de efluentes têxteis oriundos de lavanderias de pequeno porte situadas no pólo têxtil da região agreste, o qual compreende principalmente as cidades de Caruaru e Toritama.

A indústria têxtil é um segmento econômico importante para o Brasil, representando cerca de 6% do valor total da produção da indústria de transformação. O país ocupa a quarta posição entre os maiores produtores mundiais de artigos de vestuário e a quinta posição entre os maiores produtores de manufaturas têxteis (ABIT, 2013).

Segundo Lacerda (2013), o Polo de Confecções do Agreste, localizado em Pernambuco, é o segundo maior polo têxtil do país e produz cerca de 900 milhões de peças por ano. Na região, há mais de 100 mil pessoas ocupadas na produção de peças de vestuário (SEBRAE, 2013).

As etapas da produção têxtil geram grande volume de efluentes líquidos. Estes se caracterizam principalmente pela presença de poluentes orgânicos e corantes, que conferem cor ao mesmo, sendo fontes de contaminação ambiental. A toxicidade dos efluentes têxteis se faz mais relevante quando frequentemente são usados corantes baseados em metais pesados, enxofre, corantes azo, além de outros compostos, como os surfactantes, solventes aromáticos, sulfatos entre outros. (MARCELINO, 2013; VASCONCELOS, 2011; AMARAL, 2011; SALGADO *et al.*, 2009).

Este trabalho é constituído de dois artigos: o primeiro avaliou o uso de coagulantes de diferentes naturezas para o pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário seguido de um Processo Oxidativo Avançado (POA); o segundo artigo trata-se da aplicação de um bioadsorvente, gerado a partir da gaseificação de resíduos de madeira, aplicado à adsorção de um corante têxtil.

O objetivo geral do primeiro artigo foi avaliar o uso de um biocoagulante à base de *Moringa oleifera* e do policloreto de alumínio no tratamento de lixiviados do aterro sanitário de Caruaru/PE.

Os objetivos específicos para o desenvolvimento do trabalho foram os seguintes:

- avaliar o efeito do pH, da dosagem e da velocidade de mistura rápida na remoção de cor, turbidez e DQO através de um planejamento fatorial;
- aplicar a condição ótima da fase anterior no tratamento por fotocatalise heterogênea com o uso de TiO_2/UV ;
- avaliar a toxicidade aguda do lixiviado antes e após cada etapa dos tratamentos estudados através de testes de germinação com sementes de alface

O segundo artigo teve como objetivo avaliar o uso de biocarvão obtido do processo de gaseificação de resíduos de madeira na remoção de corante têxtil.

Para obter tal resultado, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o bioadsorvente;
- Determinar o pH e a granulometria ótimos para a adsorção;
- Fazer estudo cinético e de equilíbrio.

2 FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE

Neste capítulo está apresentada a revisão de literatura para o desenvolvimento deste trabalho. Foram reunidas informações relativas as definições sobre resíduos sólidos, lixiviados e suas características, além do conteúdo acerca das técnicas de tratamento propostas para o tratamento deste tipo de efluente neste trabalho. Também foi levantado conteúdo sobre o processo produtivo das indústrias têxteis, corantes e o processo de adsorção.

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Os materiais sólidos ou semissólidos que perdem sua utilidade, tornando-se inconvenientes a quem os descarta, denominam-se resíduos sólidos. Segundo a norma brasileira NBR N°10.004 (ABNT, 2004), esses resíduos são provenientes das atividades humanas no âmbito doméstico, industrial, comercial, hospitalar, agrícola, de serviços e de varrição. A norma também inclui os lodos originários dos sistemas de tratamento de água, dos equipamentos e instalações de controle de poluição ambiental, além de líquidos de propriedades particulares que não podem ser lançados na rede pública de esgoto ou em corpos d'água.

Assim como sua procedência, os resíduos têm composição diversa e o volume produzido varia em função da condição socioeconômica da população, da cultura, dos aspectos geográficos, climáticos e da natureza das atividades econômicas na região onde é gerado (BRAGA *et al.*, 2005).

Para a classificação de resíduos, deve-se conhecer o processo ou atividade que o originou e os seus constituintes, comparando com listagens de resíduos ou substâncias cujo impacto à saúde humana e do meio ambiente é conhecido (ABNT, 2004). A classificação apresentada na Tabela 1 distingue os resíduos em duas classes – perigosos e não perigosos.

Tabela 1 - Classificação de resíduos sólidos, conforme a NBR N° 10.004.

Classe	Descrição
Classe I - Perigosos	Podem apresentar, isoladamente ou em mistura, toxicidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, radioatividade e patogenicidade. Oferecem riscos à saúde pública ou efeitos adversos ao meio ambiente, quando pelo manuseio ou disposição inadequados.
Classe II - não perigosos	Classe II-A - não inertes Não se enquadram como resíduos de classe I ou de classe II-B. Podem ter como características: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
	Classe II-B - inertes São resíduos que não se solubilizam ou não tem nenhum de seus componentes solubilizados em água em concentrações superiores aos padrões de potabilidade, quando submetidos à testes de solubilização, conforme ABNT NBR 10006.

Fonte: ABNT (2004).

Um dos métodos mais empregados de disposição final adequada dos resíduos sólidos urbanos é o aterro sanitário (KURNIAWAN *et al.*, 2005). Em alguns sistemas, os resíduos sólidos coletados são primeiramente transportados a um centro de triagem, onde é feita a separação de material reciclável, visando à diminuição da quantidade de resíduo destinado ao aterro e o prolongamento da vida útil do mesmo (BRAGA *et al.*, 2005).

A NBR N° 8419/1992 define aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos como uma técnica de disposição de resíduos urbanos no solo, que não provoca danos à saúde pública e minimiza os impactos ambientais, através de técnicas de confinamento do resíduo em camadas cobertas com material inerte, geralmente solo.

Além disso, o aterro sanitário é uma forma de tratamento de resíduos, devido ao complexo conjunto de fenômenos físicos, químicos e biológicos que agem sobre os resíduos e resultam em uma massa mais estável (ABNT, 1992; BRASIL, 2008).

Contudo, o confinamento do lixo origina subprodutos gases e líquidos potencialmente tóxicos ao meio ambiente que precisam ser recolhidos e tratados. Desta forma, a operação de um aterro sanitário exige que seja feita a coleta e tratamento desses subprodutos para assim minimizar os impactos ao meio ambiente.

Outras formas de disposição, muito comuns no Brasil, são o aterro controlado e o lixão, este último considerado ilegal pela Lei de Crimes Ambientais (Lei N° 9.605/98 art. 54)

(BRASIL, 1998). O aterro controlado pode ser definido como um aterro sanitário com falhas (MACHADO, 2013), onde os resíduos são dispostos no solo e cobertos por camada de material inerte, porém os gases e os lixiviados não são recolhidos, o que aumenta o risco de contaminação do ar, do solo e das águas subterrâneas.

No lixão os resíduos são dispostos sobre o solo, sem impermeabilização, a céu aberto, tornando-se vetores de doenças, atraindo catadores e animais e, assim como no aterro controlado, não há coleta e tratamento de gases e lixiviados. Conseqüentemente, o lixão é caracterizado pelo grande impacto negativo à saúde pública e ao meio ambiente (MACHADO, 2013).

2.1.1 Lixiviados

Os lixiviados de aterros sanitários são líquidos produzidos a partir da biodegradação da matéria orgânica presente no lixo, somada à umidade natural e à água infiltrada através das camadas de coberturas e camadas internas do aterro (PENG, 2013). Esse líquido é um meio de transporte de materiais tóxicos provenientes dos resíduos e resultantes de sua degradação. Constitui grande risco de poluição para o solo, águas superficiais e subterrâneas, meio ambiente e saúde pública. Essa questão é especialmente preocupante em países onde parcela considerável dos resíduos sólidos urbanos é destinada a instalações inadequadas (ARUNBABU *et al.*, 2017).

O lixiviado tem cor escura ou amarela, odor forte, ácido, ofensivo devido à presença de mercaptanos (VILAR *et al.*, 2011). A constituição do lixiviado depende de vários fatores como a composição dos resíduos, clima (variação de temperatura e precipitação anual), da idade e operação do aterro.

A composição do lixiviado produzido pela fração orgânica dos resíduos urbanos é bastante complexa: compostos orgânicos, sais inorgânicos, nutrientes e metais pesados (ARUNBABU *et al.*, 2017). Deng e Englehardt (2006) caracterizaram o lixiviado pela alta concentração de nitrogênio amoniacal, presença alta de compostos recalcitrantes e biodegradabilidade média a baixa, a depender da idade do aterro.

Vilar *et al* (2011) descrevem o lixiviado como uma solução aquosa de quatro grupos de contaminantes: compostos orgânicos dissolvidos (incluindo recalcitrantes), compostos macro inorgânicos (cátions e ânions comuns, ferro, sulfato, cloreto, alumínio, zinco e amônia), metais pesados (Pb, Cu, Ni e Hg) e compostos xenobióticos (dioxinas, PCBs, etc.).

Devido à sua constituição diversa e potencialmente perigosa, se não devidamente tratado, o lixiviado pode percolar no solo, atingir corpos d'águas subterrâneos e contaminá-los.

2.1.2 Processos de Tratamento de Lixiviados

Segundo Kurniawan et al (2005), o tratamento do lixiviado de aterro sanitário depende da sua composição e características químicas, da natureza do material orgânico presente, da estrutura e idade do aterro. A partir da Tabela 2, observa-se que há uma variação temporal das características do lixiviado, sendo a mais importante a biodegradabilidade (DBO_5/DQO) que decresce com o tempo. Tal informação é importante na escolha das técnicas de tratamento a serem empregadas.

Tabela 2 - Caracterização de diferentes lixiviados.

Tipo de Lixiviado	Jovem	Intermediário	Estabilizado
Idade do Aterro (anos)	<1	1-5	>5
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
DBO_5/DQO	0,5-1,0	0,1-0,5	<0,1
$DQO (g.L^{-1})$	>15	3-15	<3
$NH_3-N (mg.L^{-1})$	<400	NA	>400
COT/DQO	<0,3	0,3-0,5	>0,5
Nitrogênio Kjehdal ($g.L^{-1}$)	0,1-2	NA	NA
Metais Pesados ($mg.L^{-1}$)	>2	<2	<2

Fonte: Kurniawan (2006).

Em geral, os métodos de tratamento biológicos (aeróbio e anaeróbio) e físico-químicos (flotação, floculação e coagulação) são os mais utilizados, porém, a depender das metas de remoção de contaminantes e das características do lixiviado, podem não ser eficientes (VILAR *et al.*, 2011).

Os processos biológicos tradicionais são confiáveis, possuem bom custo benefício, simplicidade, e são adequados para remoção de matéria orgânica (PENG, 2013). Tem boa performance para lixiviados jovens, com maior biodegradabilidade, contudo podem não tratar lixiviados com baixa relação DBO_5/DQO e/ou com alta concentração de constituintes tóxicos (DENG; ENGLEHARDT, 2006). Há características que somente a aplicação de tais processos não podem remover, sendo necessária a associação com outras técnicas de tratamento (OULENGO, 2015).

Já as técnicas de tratamento físico-químico podem reduzir a concentração de compostos recalcitrantes, tendo aplicação para chorumes estabilizados, e, também,

complementam os métodos biológicos (KURNIAWAN et al, 2005), seja como pré-tratamento ou polimento. Contudo, os métodos físico-químicos convencionais são, essencialmente, técnicas de separação de misturas, ou seja, apenas transferem os poluentes da fase líquida para outra fase, quando o mais interessante seria degradá-los. Assim, geram resíduos que precisam de disposição correta, o que pode encarecer o tratamento.

2.2 PROCESSO DE COAGULAÇÃO

Esses processos são utilizados tanto no tratamento de água para abastecimento, quanto para o tratamento de efluentes industriais e lixiviados de aterro sanitário, com o objetivo de remoção partículas suspensas e coloidais, que conferem características indesejáveis a água. Por meio desses processos, pode-se alcançar a remoção de cor, turbidez, redução de carga orgânica e a retenção de alguns microrganismos (METCALF; EDDY, 2016).

A coagulação é definida como a desestabilização de partículas suspensas finas e coloidais presentes no meio aquoso, causada pela integração de ações físicas e reações químicas, através da adição de coagulantes (LIBÂNIO, 2008). Pode-se definir a floculação como um processo de agregação das partículas já desestabilizadas pela coagulação, formando flocos, que precipitam e facilitam a remoção por filtração ou decantação (HOWE *et al.*, 2016). A floculação também é um termo usado para a formação de agregados de coloides pela adição de polímeros.

2.2.1 Estabilidade das Partículas

Presentes no meio aquoso, há partículas hidrofílicas, representadas por argilas, óxidos metálicos, proteínas e ácidos húmicos que, devido a presença de grupos funcionais de superfície polar ou ionizada, são mais estáveis. Há também as partículas hidrofóbicas que possuem pouca afinidade com a água, são termodinamicamente instáveis e sedimentam com maior facilidade (HOWE *et al.*, 2016). Sendo assim, o objetivo da coagulação é alterar a carga superficial das partículas estáveis a fim de fazê-las aderir umas as outras, tornando-as mais densas e acelerando sua sedimentação (DAVIS e MASTEN, 2016)

Para o entendimento da coagulação, a propriedade mais importante em relação as partículas finas e coloides é a carga da superfície. Tal característica pode ser formada por imperfeições estruturais, substituição de átomos na estrutura de cristais (argila, óxidos metálicos), cujo fenômeno é conhecido como substituição isomórfica; a adsorção de íons específicos e ionização de grupos funcionais (METCALF; EDDY, 2016).

2.2.2 Mecanismos de Coagulação

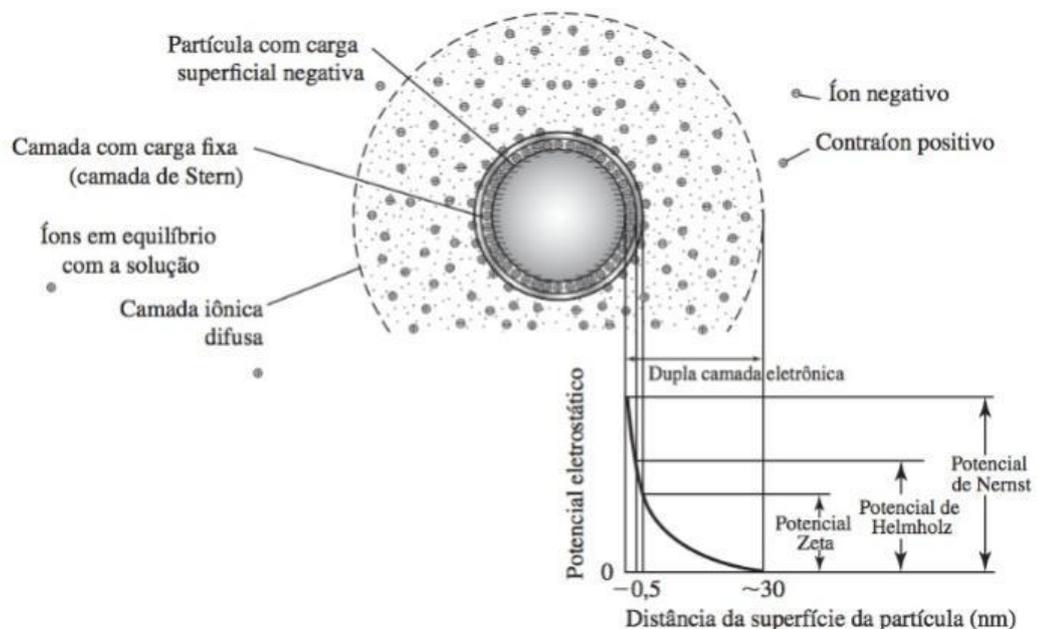
Segundo Howe *et al* (2016) e Davis e Masten (2016), os mecanismos do processo de coagulação pela adição de coagulantes químicos envolvem:

- Compressão da Dupla Camada Elétrica (DCE);
- Adsorção e neutralização de carga;
- Adsorção e formação de pontes entre as partículas;
- Varredura de flocos.

Compressão da DCE

As partículas coloidais dispersas na água, geralmente de carga negativa, atraem cátions para equilibrar sua carga elétrica, o que forma uma aglomeração de cátions, denominada camada de Stern. Após esta camada, há cátions atraídos de forma menos intensa pela partícula, que se movimentam por forças difusivas, juntamente com ânions, formando uma camada difusa (HOWE *et al.*, 2016). O conjunto dessas camadas é chamado de Dupla Camada Elétrica (DCE), apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Carga superficial de uma partícula dispersa na água.



Fonte: Davis e Masten (2016).

Apesar de haver forças de Van der Waals atraindo as partículas coloides, a repulsão eletrostática das partículas e a DCE são superiores a essas, impedindo a união. É necessário

diminuir a carga superficial das partículas para desestabilizá-las e promover a aglomeração. Um dos mecanismos de desestabilização é a compressão da DCE, que pode ser alcançada adicionando cátions de carga positiva maior ou em grande quantidade, porém a utilização apenas desse mecanismo é impraticável no tratamento de águas e resíduos líquidos (HOWE *et al.*, 2016).

Segundo Libânio (2008), há inconsistências na teoria de compressão da dupla camada, entre elas a independência da dosagem do coagulante em relação a concentração de partículas coloidais. A adição de íons necessária para comprimir a dupla camada não é viável para tratamento de águas e efluentes (METCALF; EDDY, 2016).

Adsorção e Neutralização de Cargas

Após a adição de coagulantes na massa líquida, sob certas condições de pH, formam-se diversas espécies hidrolisadas carregadas positivamente que podem ser adsorvidas na superfície das partículas, neutralizando-as (LIBÂNIO, 2008). Sais de metais hidrolisados com carga positiva, sais de metais pré-hidrolisados e polímeros catiônicos podem ser usados para este fim (HOWE *et al.*, 2016).

É possível produzir reversão de carga com adição de sais e metal, causando a reestabilização das partículas coloides, o que é indesejável. Por isso, há uma faixa de variação específica em cada água ou efluente, para a dosagem de coagulante e pH resultante, em que o mecanismo de adsorção-neutralização ocorre com êxito (LIBÂNIO, 2008).

Adsorção e Formação de Pontes entre Partículas

O uso de polímeros ou polieletrólitos como coagulantes pode resultar na formação de pontes químicas, que se estabelecem através da união com sítios de adsorção das partículas coloidais (METCALF; EDDY, 2016). Para que isso aconteça, a molécula do polímero deve ser longa o suficiente para reduzir a repulsão da dupla camada quando mais de uma partícula se aproxima e assim permite a adsorção em sua superfície (LIBÂNIO, 2008).

Varredura de Flocos

Nesse mecanismo, há formação de precipitados insolúveis amorfos que aprisionam partículas em suspensão na sua estrutura, adquirindo maior peso e sedimentando de forma mais fácil. Ocorre em função da dosagem e do pH do meio. Em certas condições de pH, usa-se concentrações elevadas para promover a varredura (HOWE *et al.*, 2016).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são aqueles que se baseiam na formação de radicais livres, principalmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), cujo potencial de oxidação é elevado ($E^\circ = 2,8\text{V}$) (LUCENA; ROCHA, 2015; RIZZO, 2011). Tal radical tem a capacidade de mineralizar quase todas as classes de compostos orgânicos (MERABET, BOUZAZA E WOLBERT, 2009; RENO *et al.*, 2008).

Os POA são técnicas bastante eficientes para destruição química de compostos orgânicos, sendo esta sua grande vantagem, uma vez que os tratamentos convencionais (adsorção, filtração, etc.) geralmente utilizados apenas transferem o poluente de fase, quando o mais interessante é degradá-lo. Se a reação de oxidação for extensa, a mineralização da maioria dos compostos pode ser atingida (DANTAS, 2005).

Estes processos são classificados em heterogêneos, quando o catalisador da formação de hidroxila se encontra no estado sólido, e homogêneos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Os principais sistemas de POAs são encontrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais sistemas de processos oxidativos avançados.

Presença de Radiação	Sistemas Homogêneos	Sistemas Heterogêneos
Sim	O_3/UV	
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Ultrassom (US)	$\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	UV/US	
Não	Feixe de elétrons	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	O_3/OH^-	Eletro-Fenton
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (FENTON)	

Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

Ainda que a mineralização completa dos compostos orgânicos não seja alcançada, os processos oxidativos avançados podem ser utilizados como uma forma de aumentar a biodegradabilidade de efluentes para um posterior tratamento biológico (JIA *et al.*, 2010).

2.3.1 Fotocatálise heterogênea

As reações químicas fotoativadas são caracterizadas pela interação entre fótons de um nível energético apropriado e moléculas de espécies químicas presentes em uma solução, com ou sem a presença de um catalisador (GOGATE; PANDIT, 2003).

A fotocatálise é uma reação fotoquímica acelerada por um catalisador, classificada em heterogênea se o catalisador está em uma fase diferente, comparada ao meio reacional (RIZZO, 2011). Entre os POA, a fotocatálise heterogênea é uma técnica promissora, uma vez que possibilita a mineralização da maioria dos compostos orgânicos sob radiação UV utilizando apenas um catalisador e ar para produzir radicais hidroxila (WISZNIOWSKI *et al.*, 2006 apud JIA *et al.*, 2010).

O processo envolve o uso de um material semicondutor, como o TiO_2 , sob radiação luminosa suficiente para deslocar um elétron de uma banda de valência para a banda de condução. A energia requerida para essa reação é equivalente a energia de "band gap" do semicondutor (MERABET; BOUZAZA; WOLBERT, 2009).

Teixeira e Jardim (2004) explicam que semicondutores fotocatalíticos possuem duas regiões energéticas: a banda de valência, de baixa energia, em que os elétrons não se movimentam livremente; e a banda de condução, de maior energia, em que os elétrons têm movimento livre. A zona "band gap" está localizada entre as duas regiões energéticas citadas.

Apesar da variedade de catalisadores que tem sido estudados (ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 , WO_3) aplicados a tratamentos de água e efluentes industriais por fotocatálise heterogênea, o TiO_2 tem sido amplamente utilizado devido as suas propriedades interessantes como: foto atividade, uso de radiação UV visível e não visível, biologicamente e quimicamente inerte, não tóxico e de baixo custo (RIZZO, 2011).

Conforme a Figura 2 e as Equações 1 a 4, quando o semicondutor assimila a radiação UV, os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução e assim geram pares elétrons-lacunas (e^-/h^+). Lacunas positivas oxidam compostos orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador, enquanto os elétrons reduzem oxigênio molecular a ânions radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), o que pode gerar espécies reativas de oxigênio ($\bullet\text{OH}$, O_2 , HO_2 entre outros). Esses radicais oxidam uma variedade de poluentes orgânicos (R), transformando-os em CO_2 , H_2O e outros minerais (HASSAN *et al.*, 2015; COSTA; ALVES, 2012; MERABET, BOUZAZA; WOLBERT, 2009).

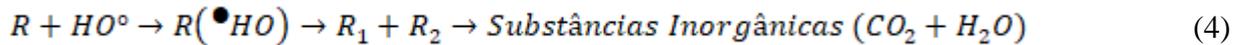
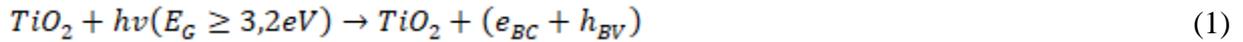
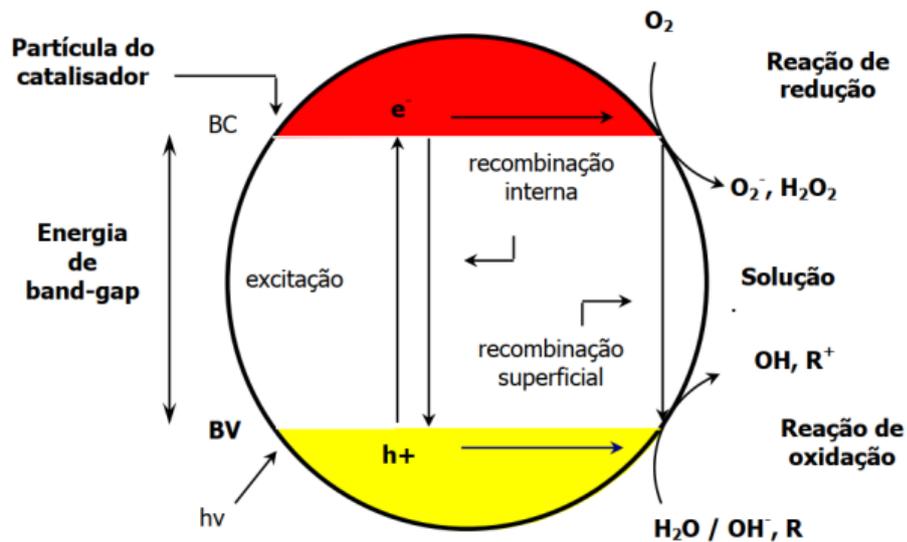


Figura 2 - Representação das reações ocorridas na partícula de um semiconductor.



Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

Além das reações de oxidação e redução, pode haver recombinação interna e superficial. Para evitar a ocorrência de recombinação de elétrons/lacunas, os elétrons também devem ser consumidos. Moléculas de oxigênio são convertidas em superóxido ao reagir com elétrons. Portanto, o oxigênio é adicionado como um aceptor de elétrons à reação mistura, sendo uma maneira de minimizar a recombinação de elétrons e lacunas (MERABET, BOUZAZA; WOLBERT, 2009).

2.3.2 Tratamento de lixiviados por fotocatalise heterogênea

Há diversos trabalhos que estudaram a aplicação do processo fotocatalítico com TiO_2 no tratamento de lixiviados de aterro sanitário, como mostrado na Tabela 4. Todos utilizaram reatores em batelada. É possível observar que, em termos de remoção os resultados apresentados variaram, uma vez que utilizaram parâmetros diferentes de pH, tempo e intensidade de radiação, além das características intrínsecas dos lixiviados e dos reatores usados.

Tabela 4 - Trabalhos que aplicaram fotocatalise heterogênea ao tratamento de lixiviados de aterro sanitário.

Lixiviado	Concentração de TiO ₂	Radiação UV	pH	Remoção (%)	Tempo (h)	Referência
Lixiviado estabilizado diluído a 10%	1g.L ⁻¹ WTiO ₂ (mistura de TiO ₂ e Fe ³⁺)	150W UV-A, lâmpada de mercúrio, 365 nm; intensidade de luz 5kw.m ⁻²	2	68/COT	2	POBLETE <i>et al.</i> , 2011
Lixiviado maduro	2 g.L ⁻¹ /P25 nano-TiO ₂ (70% rutila)	15 W baixa pressão UV-lâmpada de mercúrio; 254 nm	4-5	60/DQO 97/Cor	72	JIA <i>et al.</i> , 2010
Lixiviado pré-tratado por processos biológicos	3 g.L ⁻¹ TiO ₂ (Degussa P-25) 70% anatase	8 W UV-C, lâmpada de mercúrio, 254 nm	4	88/COT 56/DQO	10	CHO; HONG; HONG, 2004.
Lixiviados de aterro sanitário	1g.L ⁻¹ W TiO ₂ (mistura de TiO ₂ e Fe ³⁺)	Radiação UV solar, >350 nm; intensidade da luz 30 W.m ⁻²	3	86/DQO	8	POBLETE <i>et al.</i> , 2012.
Lixiviado pré-tratado por processos biológicos	3 g. L ⁻¹ TiO ₂ (Degussa P-25)	8WUV-C, k 254 nm; Light intensity 21 W.cm ⁻²	8,7	30/DQO	12	CHO; HONG; HONG, 2002.
Lixiviado jovem	TiO ₂ imobilizado em folha. Reator de leito de filme fino	3 lâmpadas UVC 15 W	5	76-92 /DQO	2,5	CHEMLAL <i>et al.</i> , 2013

Fonte: adaptado de HASSAN *et al.*, 2015.

2.4 INDÚSTRIA TÊXTIL E IMPACTOS GERADOS

Durante as etapas do processo produtivo da indústria têxtil, são gerados efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões atmosféricas. Esses aspectos ambientais, quando sem monitoramento e mitigação, são potenciais geradores de impactos ao meio ambiente.

As indústrias têxteis de pequeno a grande porte tem em comum a característica de usar grandes quantidades de água em seu processo produtivo (COUTO JUNIOR *et al.*, 2012). Essa atividade apresenta diversidade de tecnologias e processos industriais, havendo como recursos uma variedade de matérias-primas, como fibras de origem animal, vegetal, sintéticas, corantes, pigmentos, produtos químicos e, principalmente, o elevado consumo de água (HASSEMER, 2006). Este alto consumo é dado pelas etapas de lavagem, tingimento e acabamento das peças têxteis. Segundo Resende (2012), cerca de 80% da água consumida não é incorporada ao produto final, tornando-se efluente altamente heterogêneo e poluente.

Devido ao uso de diversos tipos de corantes têxteis, além de outras substâncias acessórias ao processo, a principal característica do efluente têxtil é sua coloração, dada pelos corantes que não se fixam a fibra durante o tingimento. O impacto ambiental da atividade de beneficiamento têxtil que chama maior atenção é causado pela descarga de corantes transportados pelo efluente despejado nos corpos d'água, uma vez que são de difícil degradação no ambiente em condições naturais (MARCELINO, 2013).

A descarga de efluente com corante causam impactos estéticos e ecológicos através da coloração da água e principalmente devido à interferência no processo de fotossíntese, pois atrapalha a penetração dos raios solares (AMORIM, 2010). Vários corantes são conhecidos por serem tóxicos, mutanogênicos ou cancerígenos (AMARAL, 2011). Além de corantes, vários sais e produtos químicos são fontes de metais pesados, tendendo a persistirem, circularem e potencialmente se acumularem na cadeia alimentar, tornando o uso desta água processada inviável para atividades ligadas ao consumo humano (ALI; HAMEED; AHMED, 2009).

2.4.1 Processo produtivo

As lavanderias industriais atuam na melhoria de qualidade e aplicam efeitos diferenciados nos artigos de vestuário, os quais não são obtidos enquanto tecido plano. Peças que ainda estão “cruas” ganham efeitos diferenciados, pois podem passar por diversas etapas de acabamento. Cada produto tem características distintas, possuindo uma determinada receita de lavagem e procedimento específico de beneficiamento (MINAS GERAIS, 2013). Os processos mais comuns empregados nas lavanderias estão descritos na Tabela 5.

Devido a gama de processos aplicados nas lavanderias têxteis, a maioria deles envolvendo grandes quantidades de água e vários tipos de corantes aplicados na etapa de tingimento, estas se tornam responsáveis pela geração e lançamento de grandes quantidades de águas residuais contendo alta coloração e carga de produtos químicos (MINAS GERAIS, 2013).

Tabela 5 - Principais processos das lavanderias industriais.

Processo	Descrição/Objetivo
Engomagem	Adição de agentes de engomagem para aumento de resistência da fibra, minimizando a quebra. Geralmente são utilizados amido, álcool polivinílico (PVA) e carboximetilcelulose.
Desengomagem	Remoção dos compostos da etapa anterior. enzimas, amido, amônia e ceras são transferidos para a água.
Desemulsificação	Remoção de impurezas da fibra, como óleos naturais, gorduras, graxas e surfactantes através da hidrólise alcalina, utilizando, em geral, hidróxido de sódio. O efluente desta etapa apresenta agentes de engomagem, solventes, resíduos de desinfetantes e pectina, além das substâncias mencionadas.
Branqueamento	Remoção de cor indesejada das fibras através do uso de substâncias como hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio.
Mercerização	Otimizar a pigmentação e aparência da fibra para o tingimento. Aplica-se solução alcalina concentrada e, em seguida, lava-se a fibra em meio bastante ácido

Fonte: Adaptado de Santos (2012).

2.4.2 Corantes

Os corantes são compostos por um grupo de átomos chamados cromóforos, responsáveis pela cor, e por outro grupo chamado auxocromos, que se caracterizam por serem doadores de elétrons, intensificando a cor dos cromóforos (CHAGAS, 2009). Os corantes utilizados no tingimento podem ser classificados de acordo com a forma de aplicação sobre a fibra ou com a sua estrutura química (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

As principais classes de corantes segundo a estrutura química são: *azo*, que engloba cerca de 50% dos corantes comerciais; *antraquinônica*, *ftalocianina* e *indigoide*, este último sendo utilizado há milênios e tendo como grande representante o índigo blue, principal corante aplicado ao processo de tingimento de jeans (SALGADO *et al.*, 2009).

A classificação mais usual dos corantes se faz em relação ao modo de aplicação sobre a fibra. Segundo Guarantini e Zanzoni (2000), as principais classes são apresentadas a seguir:

- Reativos: corantes que contém grupo eletrofílico, reativo, que formam ligações covalentes com as hidroxilas das fibras celulósicas, aminos e tiois das fibras proteicas e grupos aminos das poliamidas. Os principais corantes possuem os grupos cromóforos azo e antraquinona. Constituem quase metade dos corantes utilizados (AMORIM, 2010);
- Diretos: Tingimento de fibras celulósicas através das forças de Van der Waals. Representada por corantes contendo mais de um grupo azo e também pré-transformados em complexos metálicos;
- Corantes à cuba: Os seus principais representantes são corantes indigoides e antraquinoides. São aplicados insolúveis em água e transformados em solúveis por redução com ditionito de sódio, em meio alcalino. Aplica-se geralmente em algodão. Gera hidrossulfito de sódio, que pode causar problemas ecológicos;
- Corantes de enxofre: sua principal característica são as pontes de polissulfetos presentes nas macromoléculas, altamente insolúveis em água. São utilizados em fibras celulósicas. Podem gerar resíduos de alta toxicidade;
- Pré-metalizados: são utilizados na aplicação em fibras proteicas e poliamidas. Aproveita-se da capacidade do metal em interagir com grupos funcionais portadores de pares elétrons livres. Possui desvantagem ecológica pela presença de metal no efluente;
- Corantes dispersivos: corantes insolúveis aplicados em fibras celulósicas e hidrofóbicas através de suspensão;
- Corantes branqueadores: as fibras têxteis naturalmente têm coloração amarelada. Tal tonalidade é diminuída por meio de alvejamento ou aplicação de corantes brancos, cuja composição apresenta grupos carboxílicos, azometinos e etilênicos em associação a grupos aromáticos.

2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície definida como a concentração de uma substância em particular sobre uma superfície sólida ou interface entre duas fases (FAUST;

ALY, 1987). Também pode ser entendida como um processo de separação em que as moléculas de uma fase fluida são transferidas para a superfície de um sólido poroso (McCABE *et al.*, 1993). As forças de atração e a energia entre a superfície de sólidos porosos e as moléculas de um componente líquido ou gasoso são responsáveis pelo fenômeno de adsorção. Diferencia-se da absorção, uma vez que neste há o acúmulo de uma substância dentro do volume de um sólido ou líquido, enquanto que na adsorção este acúmulo ocorre sobre uma superfície (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A presença cada vez mais frequente de poluentes nas águas, no solo e no ar, tais como metais pesados, compostos inorgânicos e orgânicos naturais ou sintéticos (BTEX, HPA's, POPs) aumentou a necessidade de desenvolver técnicas para a remoção desses elementos das águas residuais e emissões atmosféricas, uma vez que uma parte desses poluentes são resistentes a métodos de tratamento convencionais (FAUST; ALY, 1987; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A adsorção ganhou importância nos últimos anos como um processo de separação e purificação, tanto para remediação ambiental, quanto para a sua aplicação nas indústrias de petróleo e gás, refino de óleo, entre outros.

O adsorvato é o componente sujeito a adsorção sobre uma superfície, enquanto o sólido que o adsorve é chamado adsorvente (HOWE *et al.*, 2016). Os materiais adsorventes têm inúmeros pequenos poros, portanto, a área de superfície no interior do material é muito superior a área de superfície externa, chegando a ordem de $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (McCABE *et al.*, 1993). A estrutura desses poros é uma importante propriedade dos materiais usados no processo, uma vez que o número, forma e tamanho dos poros relacionam-se à capacidade adsorvativa do sólido (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

O processo adsorvativo depende das características do material adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais (pH, temperatura e natureza do solvente). Além da área superficial e do tamanho dos poros, outras características do adsorvente são de grande importância para o processo de adsorção, como a densidade, grupos funcionais e hidrofobicidade, enquanto que as propriedades do adsorvato incluem polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade (COONEY, 1989, apud NASCIMENTO *et al.*, 2014). A separação ocorre pela diferença no peso molecular, na forma ou polaridade, que podem proporcionar uma maior união de certas moléculas à superfície em relação a outras espécies dispersas no solvente, ou devido ao tamanho dos poros do material adsorvente não possibilitar a difusão de moléculas maiores (McCABE *et al.*, 1993).

Os poros de um adsorvente podem ser classificados em micro, meso e macroporos, conforme a IUPAC, apresentado na Tabela 6. O transporte de moléculas se dá inicialmente

através dos macroporos da matriz sólida, passando para os mesoporos e, mais internamente, alcança os microporos, que constituem a maior porção da superfície interior do adsorvente (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006).

Tabela 6 - Classificação de poros de acordo com seu tamanho.

Classificação	Dimensão
Microporo	0 a 2 nm (0 a 20 Å)
Mesoporo	entre 2 e 50 nm (2 a 50 Å)
macroporo	Acima de 50 nm (500 Å)

Fonte: IUPAC (1975).

2.5.1 Tipos de Adsorção

Os processos adsorptivos podem ser classificados em dois tipos: adsorção física ou fisissorção, que envolve forças intermoleculares relativamente fracas, do tipo Van der Waals, e a adsorção química ou quimissorção, que envolve formação de ligação covalente ou iônica entre a superfície e o adsorvato. Apesar de haver uma distinção entre os dois tipos, ambos os mecanismos não são totalmente independentes, havendo muitos casos que impossibilitam categorizar um sistema específico (NASCIMENTO *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984).

Fisissorção

Também chamada de fisissorção, caracteriza-se por não haver compartilhamento ou transferência de elétrons, mantendo a natureza química das espécies em interação ((FAUST; ALY, 1987; NASCIMENTO *et al.*, 2014). É um processo exotérmico para adsorção de gases e adsorção em líquidos, contudo neste último caso pode haver exceções (RUTHVEN, 1984).

É um processo reversível, que pode permitir a separação do soluto de um meio e posteriormente sua retirada do adsorvente. Os sítios não são específicos para o adsorvato, ou seja, suas moléculas podem ser adsorvidas em qualquer ponto da superfície, o que permite a medição da área de superfície do sólido adsorvente (FAUST; ALY, 1987). O calor de adsorção física é, em geral, baixo quando comparado ao da adsorção química. A fisissorção de adsorção permite a formação de multicamadas (GOMIDE, 1980).

Quimissorção

A união entre adsorvente e adsorvato é mais intensa que na fisissorção. As interações entre as espécies envolvidas no processo levam, em geral, a altos índices de calor de adsorção

que se aproximam da energia das ligações químicas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; GOMIDE, 1980). Tal energia implica no fato da quimissorção ser praticamente irreversível.

A adsorção química se dá em sítios específicos fixos na superfície do adsorvente, que podem ser seletivos para determinados grupos funcionais (HOWE *et al.*, 2016). Sendo assim, a quimissorção geralmente ocorre na camada primária. Além disso, é um processo endotérmico, cujo rendimento é favorecido pelo aumento da temperatura (OLIVEIRA, 2016). A Tabela 7 traz as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção adaptada de Ruthven (1984).

Tabela 7 - Características gerais da fisissorção e quimissorção.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (<2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (>2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação)
Não específico	Altamente específico
Monocamada ou multicamada	Monocamada
sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante apenas a temperaturas relativamente baixas	Possível a um largo espectro de temperatura
Rápido e reversível	Pode ser lento e irreversível
Sem transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Transferência de elétrons que formam uma ligação entre adsorvente e adsorvato

Fonte: Adaptada de Ruthven (1984).

2.5.2 Modelos de Equilíbrio

A adsorção se comporta de modo semelhante a uma reação de equilíbrio. O fluxo de adsorvato no sentido da matriz porosa, e vice-versa, ocorre até que a concentração do soluto na fase fluida e na superfície do adsorvente, permaneça constante, ou seja, até que o sistema alcance o equilíbrio (FAUST; ALY, 1987). Esta condição é fundamental para o levantamento de informações sobre este processo de separação, como a capacidade adsortiva do sólido poroso.

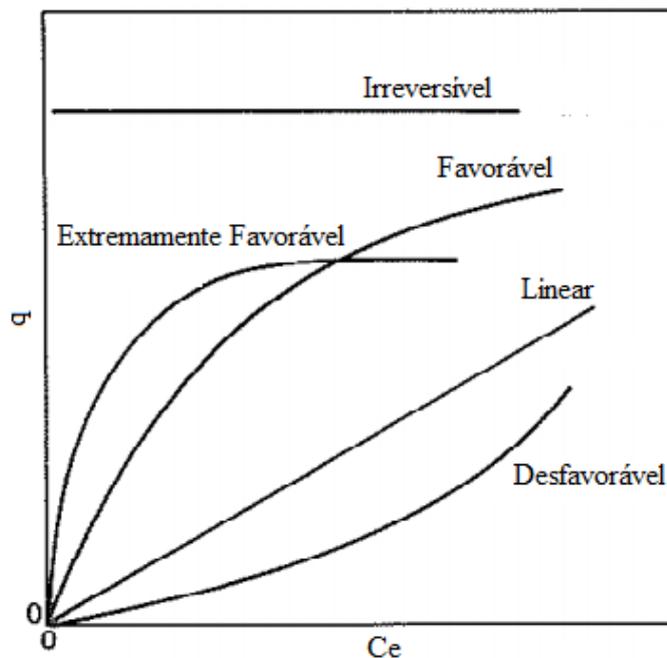
No procedimento experimental do estudo de equilíbrio, coloca-se uma dada quantidade de adsorvente (m) em contato com um determinado volume (V) de uma série de soluções contendo o componente adsorvato em concentrações iniciais distintas conhecidas (C_0), sob temperatura constante (OLIVEIRA, 2016). A partir das informações obtidas nesse procedimento, constrói-se as chamadas isotermas de adsorção. Estas representam a distribuição termodinamicamente definida da substância adsorvida na interface entre as fases, sob condição de equilíbrio. (MOREIRA, 2008). McCabe (2000) definiu a isoterma de adsorção como uma relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração

na partícula adsorvente à mesma temperatura. Os dados experimentais obtidos no ensaio de equilíbrio são a concentração final do soluto e a capacidade de adsorção do adsorvente (q), calculado conforme Equação 5.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (5)$$

na qual C_o é a concentração inicial do adsorvato na solução (mg.L^{-1}); C_e é a concentração final do adsorvato no equilíbrio na solução (mg.L^{-1}); V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g). Dessa forma, constrói-se um gráfico de q versus C_e , que resulta em uma isoterma de adsorção. A Figura 3 apresenta cinco formatos mais típicos de isotermas (McCABE, 2000).

Figura 3 - Tipos mais comuns de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptada de McCabe (2000).

Há várias equações de isoterma utilizadas para melhor ajuste dos resultados experimentais e descrição do comportamento de um processo adsorptivo. Entre esses modelos, os mais comuns são as equações de Langmuir, as equações de Freundlich e as de Brunauer, Emmet e Teller (BET), esta última, sendo a mais complexa, aplicada a processos adsorptivos multicamadas (DO, 1998).

Isoterma de Langmuir

Este modelo foi desenvolvido por Irving Langmuir (1918) com base no equilíbrio dinâmico entre a fase adsorvida e a fase gasosa ou de vapor. Apesar de ser desenvolvida para processos gás-sólidos, também é aplicável a sistemas líquido-sólido (GHOSAL, 2017). Segundo Fogler (2005) é um modelo mais apropriado para descrever a quimissorção, mas pode ser estendido para o comportamento de sistemas binários de adsorção ou multicomponentes.

O modelo faz os seguintes pressupostos (RUTHVEN, 1984):

1. As moléculas são adsorvidas por um número fixo de sítios bem definidos;
2. Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula (monocamada);
3. Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
4. Não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Segundo Malik (2004) a aplicação do modelo de Langmuir considera que a adsorção máxima corresponde a uma camada saturada de adsorbato sobre a superfície e que não há transmigração de adsorbato na superfície do adsorvente. A forma geral da isoterma de Langmuir é apresentada na Equação 6.

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (6)$$

em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1}), q_m é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente em condição de saturação da superfície, quando todos os sítios estão ocupados (mg.g^{-1}); K é a constante relacionada à energia de adsorção, em L.mg^{-1} , também chamado de constante de adsorção de Langmuir (HOWE et al. 2016); C_e é a concentração final do adsorbato na solução (mg.L^{-1}).

Isoterma de Freudlinch

Trata-se de um equação empírica, uma das mais amplamente utilizadas isotermas para descrição de equilíbrio de adsorção, sendo capaz de descrever a adsorção de componentes orgânicos e inorgânicos em uma variedade de adsorventes, incluindo bioadsorventes (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Este modelo pode ser usado de forma razoavelmente satisfatória para processos não ideais que envolvem sistemas de energia de superfície heterogênea (MALIK, 2004), tais como o carvão ativado (HOWE *et al.*, 2016). Diferente da isoterma de Langmuir, não há um limite de adsorção quando a união com o adsorbato é suficiente para

formar uma monocamada ((THOMAS; CRITTENDEN, 1998). O modelo de Freundlich pode ser expresso pela Equação 7.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

na qual q_e é capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_e é a concentração no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); K_f é a constante de Freundlich; $1/n$ é a constante característica relacionada à intensidade de adsorção ou grau de quão favorável é o processo de adsorção.

As variáveis q_e e C_e são as mesmas descritas para a isoterma de Langmuir. Já a variável K_f pode ser considerado um indicador da capacidade de adsorção, e $1/n$ da intensidade da adsorção. Geralmente, quando K_f aumenta, também cresce a capacidade do adsorvente em capturar o adsorvado. A magnitude do expoente $1/n$ indica se a adsorção é favorável, geralmente quando $n > 1$ (MALIK, 2004).

BET

Desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller, baseia-se na suposição simplificadora de que cada molécula adsorvida da primeira camada pode atuar como substrato para adsorção de uma molécula na segunda camada e assim por diante. Essa suposição elimina a restrição do modelo de Langmuir, em que a adsorção somente ocorre por sítios vazios, considerando a formação apenas de uma camada de moléculas sobre a superfície, ou monocamada.

Contudo, no modelo de BET, as demais considerações do modelo Langmuir prevalecem ao longo das camadas, e as interações mútuas entre estas são ignoradas (FAUST; ALY, 1987). A forma simplificada da equação resultante da isoterma de equilíbrio de BET, aplicada para soluções, é expressa pela Equação 8.

$$q_e = q_m \frac{B C_e}{(C_e - C_s^*) [1 + (B - 1) \frac{C_e}{C_s^*}]} \quad (8)$$

Sendo: C_s a solubilidade do soluto em meio aquoso a temperatura específica; B a constante do processo; as variáveis q_e , q_m e C_e têm os mesmos significados que os apresentados na isoterma de Langmuir.

Algumas suposições importantes nessa teoria são a não interação entre as moléculas adsorvidas vizinhas, assim como em Langmuir; o calor de adsorção, que se desenvolve durante a formação da segunda camada em diante, equivale ao calor de liquefação e é

diferente do calor de adsorção da primeira camada (FAUST; ALY, 1987; THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE VARIÂNCIA

No que diz respeito ao planejamento e execução de experimentos, dois importantes aspectos devem ser considerados: tempo e recursos. Além disso, em muitos trabalhos, há a necessidade de se determinar a influência que algumas variáveis podem surtir sobre outra variável de interesse.

O planejamento fatorial se mostra uma ferramenta muito útil para determinar como o rendimento de um processo depende dos fatores estudados, além de poupar tempo e material na execução e análise dos resultados.

Nesse tipo de planejamento, os experimentos são montados de acordo com a manipulação de um determinado número de fatores (variáveis independentes ou variáveis de entrada) atuando sobre um sistema em estudo e produzindo variáveis de saída ou resposta, de forma análoga a uma função matemática.

Os fatores são as variáveis que podem ser controladas. São qualitativas (tipo de catalisador) ou quantitativas (temperatura, pH). As respostas ou variáveis de saída são as variáveis dependentes, que serão - ou não - afetadas pelas alterações (manipulações) provocadas aos fatores, e podem ser qualitativas ou quantitativas.

Conforme Cunico et al (2008), há outros conceitos necessários para entender como o planejamento fatorial é utilizado:

- Nível: são as condições operacionais dos fatores. São designados em níveis superiores (-1), intermediários (0) e níveis superiores (+1);
- Modelo estatístico: é o modelo matemático gerado a partir do ajuste dos mínimos quadrados. Pode correlacionar os fatores de forma separada ou associada em equações lineares, quadráticas, cúbicas;
- Efeito: alteração ocorrida na variável de resposta relacionada a uma mudança nas condições de operação dos fatores (nível).

O tipo mais simples de planejamento fatorial é aquele em que todos os fatores são estudados em somente dois níveis. É designado por planejamento 2^k , onde k é o número de fatores que serão avaliados e $n = 2^k$ é a quantidade de ensaios a serem

executados. Esse número de ensaios é a quantidade de combinações possíveis dos níveis (Barros e Scamino, 2004). Por exemplo, se forem avaliados 3 fatores, $n = 2^3$, serão executados 8 experimentos distintos ($2^3 = 8$).

Deve-se basear o planejamento experimental em uma metodologia que garanta a análise estatística dos resultados experimentais, para subsidiar conclusões objetivas (OLIVEIRA, 2017). Para isso, utiliza-se as técnicas de réplica, aleatorização ou blocos. A primeira técnica permite estimar o erro experimental e se os resultados são iguais ou diferentes estatisticamente. A segunda, trata-se de tornar a sequência de ensaios aleatória, para assim evitar erros sistemáticos. Já a terceira trata de reduzir a influência de variáveis incontrolláveis no sistema, agrupando ensaios que possuem condições experimentais mais homogêneas do que o total de experimentos.

Depois de executado e coletadas as variáveis de resposta, a próxima etapa de um planejamento experimental é a análise estatística desses dados, que permite atestar a credibilidade e validade dos dados levantados durante os ensaios.

Alguns dos resultados dessa análise são o efeito dos fatores sobre as variáveis dependentes e o modelo estatístico capaz de descrever o rendimento de um processo (resposta) em função das condições operacionais (níveis). Este modelo pode ser baseado em equações lineares, quadráticas, entre outros. Deve-se procurar o modelo que apresente melhor ajuste, de acordo com a análise estatística.

Ao ajustar um modelo que passa pelos pontos experimentais, calcula-se a diferença entre os valores experimentais (a_i) e os calculados pelo modelo (\hat{a}_i), cujo resultado é chamado de resíduo ($e_i = a_i - \hat{a}_i$). Minimizando o somatório dos quadrados dos resíduos, obtém-se um modelo que descreve melhor os dados experimentais, encontrando assim os parâmetros da função. Este método se chama método dos mínimos quadrados.

Para validar um modelo estatisticamente, pode-se avaliar os seus resíduos através do método da Análise de Variância (ANOVA), que se fundamenta em descrever como os dados experimentais se distanciam de suas médias (OLIVEIRA, 2017).

Primeiramente, calcula-se o somatório dos quadrados das diferenças em torno da média (SQ_T), equivalente ao somatório da diferença entre as respostas obtidas no experimento (a_i) e o valor médio das mesmas (\bar{a}). Conforme a equação 9, este somatório é decomposto em duas partes: a primeira (SQ_R), mostrada na equação 10, corresponde à regressão do modelo,

descrito pelo somatório do desvio da predição (\hat{a}_i) em relação a média (\bar{a}); enquanto a segunda parte (equação 11), é a soma quadrática residual (SQ_r), que é o somatório da diferença entre o valor experimental (a_{ij}) e o previsto (\hat{a}_i). O índice i é relativo ao número do ensaio (n) e o índice j se refere ao número da réplica.

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (9)$$

$$SQ_R = r \cdot \sum_{i=1}^n (\hat{a}_i - \bar{a})^2 \quad (10)$$

$$SQ_r = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^r (a_{ij} - \hat{a}_i)^2 \quad (11)$$

No caso de experimentos com réplica, a soma quadrática dos resíduos (SQ_r) pode ser decomposta em outras duas partes, como mostrado na equação 12. A soma quadrática devido a falta de ajuste (SQ_{faj}), na equação 13, está relacionada ao erro do modelo, e a soma quadrática devido ao erro puro (SQ_{ep}), apresentada na equação 14, é relacionada ao erro experimental.

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (12)$$

$$SQ_{faj} = r \cdot \sum_{i=1}^n (\hat{a}_i - \bar{a}_i)^2 \quad (13)$$

$$SQ_{ep} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^r (a_{ij} - \bar{a}_i)^2 \quad (14)$$

É importante observar que um valor alto da soma quadrática devido a falta de ajuste indica que boa parte da soma quadrática residual (SQ_r) está relacionada à falta de ajuste do modelo. Ao alterar o modelo para um tipo mais representativo, o SQ_{faj} pode ser reduzido. Contudo, quando a soma quadrática devido ao erro puro é alta, ou seja, grande parte do valor da SQ_r é devido a erros experimentais presentes, qualquer tipo de modelo apresentará esses erros e não minimizará o valor da SQ_r .

Para cada uma das somas quadráticas mostradas anteriormente, associa-se um número de graus de liberdade, conforme a Tabela 8. Este número indica quantos valores independentes relativos as n observações experimentais são necessárias para determiná-la (OLIVEIRA, 2017). Com as somas quadráticas e e seus respectivos graus de liberdade, torna-

se possível calcular a Média Quadrática (MQ) da regressão, dos resíduos, da falta de ajuste e do erro puro.

Tabela 8 - Somas quadráticas e seus respectivos Graus de liberdade e Média Quadrática.

Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)
SQ_R	$p - 1$	$MQ_R = SQ_R / (p - 1)$
SQ_r	$n \cdot r - p$	$MQ_r = SQ_r / (n \cdot r - p)$
SQ_{faj}	$n - p$	$MQ_{faj} = SQ_{faj} / (n - p)$
SQ_{ep}	$n \cdot r - n$	$MQ_{ep} = SQ_{ep} / (n \cdot r - n)$
SQ_T	$n - 1$	-

p = quantidade de parâmetros da equação modelo; n = número de combinações distintas dos níveis dos fatores; r = o número de repetições

Fonte: Oliveira (2017).

Para quantificar o ajuste do modelo, calcula-se a porcentagem de variação máxima explicada ($100 \cdot SQ_R / SQ_T$). Este valor deve ser comparado com a variação máxima explicável, que por sua vez é calculada fazendo a razão $(SQ_T - SQ_{ep}) / SQ_T$.

As médias quadráticas são importantes para determinar se a equação de regressão obtida é significativa estatisticamente. Isso é feito através do Teste F. Em geral, é considerado um intervalo de 95% de confiança.

A equação 15 mostra como é feito o cálculo do Teste F: a razão entre as médias quadráticas da regressão e do resíduo, também chamada de F calculado, é comparada ao F tabelado. Caso a razão entre as médias quadráticas seja superior ao $F_{p-1, n \cdot r - p}$ tabelado, o modelo é estatisticamente significativo. Quanto maior o F calculado, fica mais evidente a significância estatística do modelo. Segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2002), quando o F calculado é pelo menos 10 vezes superior ao F tabelado, pode-se considerar a regressão útil para fins de predição.

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{p-1, n \cdot r - p} \quad (15)$$

O ajuste do modelo deve ser provado através de outro teste F. Desta vez, o F calculado é a razão entre as médias quadráticas da falta de ajuste (MQ_{faj}) e do erro puro (MQ_{ep}). Para atestar que não há falta de ajuste, este valor deve ser menor que o $F_{n-p, n \cdot r - n}$ tabelado, conforme equação 16.

$$\frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} < F_{n-p, n.r-n} \quad (16)$$

A análise de Variância (ANOVA) pode ser resumida no formato da Tabela 9, adaptada de Oliveira (2017).

Tabela 9 - Tabela ANOVA para ajuste de um modelo obtido a partir de dados experimentais com réplicas.

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)
Regressão (R)	$SQ_R = r \cdot \sum_{i=1}^n (\hat{a}_i - \bar{a})^2$	$p - 1$	$\frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduos(Q)	$SQ_r = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^r (a_{ij} - \hat{a}_i)^2$	$n \cdot r - p$	$\frac{SQ_r}{n \cdot r - p}$
Falta de ajuste (faj)	$SQ_{faj} = r \cdot \sum_{i=1}^n (\hat{a}_i - \bar{a}_i)^2$	$n - p$	$\frac{SQ_{faj}}{n - p}$
Erro Puro (ep)	$SQ_{ep} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^r (a_{ij} - \bar{a}_i)^2$	$n \cdot r - n$	$\frac{SQ_{ep}}{n \cdot r - n}$
Total (T)	$SQ_T = SQ_R + SQ_r$	$n \cdot r - 1$	-
% Variação explicada	$100 \cdot \frac{SQ_R}{SQ_T} \%$		
% Máxima de Variação Explicável	$100 \cdot \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \%$		

3 APLICAÇÃO DE COAGULAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO PARA LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO SEGUIDO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a associação entre processos físico-químicos e processos oxidativos avançados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário encerrado. Na primeira etapa, utilizou-se um biocoagulante a base de *Moringa oleifera* e o coagulante inorgânico policloreto de alumínio (PCA) aplicados ao tratamento do lixiviado. Para determinar a melhor condição de uso dos coagulantes, foi realizado um planejamento fatorial 2³ em duplicata com ponto central, em que as variáveis independentes foram dosagem, pH e velocidade de mistura rápida. As variáveis dependentes avaliadas foram a remoção de cor, de turbidez e de DQO. Com o uso do biocoagulante na condição ótima determinada pelo planejamento, com dosagem de 0,5 g.L⁻¹, pH 5 e velocidade 180 rpm, obteve-se remoção média de cor de até 67%, enquanto para turbidez e DQO, houve remoção média de 77% e 48%, respectivamente. Para o policloreto de alumínio em dosagem 3g.L⁻¹, pH 9 e velocidade 120 rpm, obteve-se 77%, 89% e 42% de remoção de cor, turbidez e DQO, respectivamente. As melhores condições de tratamento pra cada coagulante foram repetidas e o lixiviado pré-tratado foi submetido a fotocatálise heterogênea (TiO₂/UV) em um reator de plano inclinado por 3,5 h em pH 4. A melhor associação foi entre o policloreto de alumínio e o processo oxidativo, em que foram obtidos remoções globais de até 60% de DQO em lixiviados tratados. Testes de germinação em sementes de alface indicaram que o lixiviado após o tratamento proposto se mostrou mais tóxico do que antes do tratamento.

3.1 INTRODUÇÃO

O aterro sanitário é a forma de processamento de resíduos sólidos urbanos mais comum na maioria dos países (ZHANG *et al.*, 2012; BAIJU *et al.*, 2018). No Brasil, segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), em 2017, estimou-se que cerca de 63% dos resíduos sólidos domiciliares e públicos coletados nas cidades participantes do diagnóstico foram destinados a aterros sanitários, apesar de haver lixões em maior número.

Como resultado da operação de um aterro sanitário, há a geração de gases e lixiviados (oriundo da mistura do chorume com a água). Estes necessitam de coleta e tratamento, uma vez que existe grande potencial poluidor destes aspectos ambientais (DI MARIA; SISANI, 2017). Enquanto a mistura de gases geradas no interior das células é drenada e consumida em queimadores ou purificada para aplicações diversas, o lixiviado requer impermeabilização da base, drenagem e tratamento mais complexo.

Pode-se definir lixiviado de aterro sanitário como o líquido resultante da umidade natural, infiltração da água na cobertura e nas camadas internas das células do aterro, da água presente no resíduo orgânico e gerada em seu processo de biodegradação, juntamente com o material dissolvido ou suspenso proveniente da degradação da massa de resíduos (PENG, 2013; POSTACCHINI *et al.*, 2018).

O lixiviado tem características físicas, químicas e biológicas diversas, dependentes de vários parâmetros, como o tipo de resíduo aterrado, grau de decomposição, condições climáticas do local (chuvas e temperatura), modo de operação e idade do aterro (MARAÑÓN *et al.*, 2008; TELLES, 2010). Desta forma, a quantidade e composição do lixiviado varia de acordo com a localização do aterro e com a época do ano.

Em geral, os lixiviados constituem uma solução aquosa de cor escura, cujos poluentes presentes podem ser classificados em quatro grupos: matéria orgânica dissolvida (ácidos graxos voláteis, matéria orgânica refratária, como ácidos húmicos e fúlvicos); macrocomponentes inorgânicos (Ca^{2+} ; Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} HCO_3^-), metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), e compostos orgânicos xenobióticos provenientes dos resíduos químicos e domésticos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, clorados alifáticos, pesticidas entre outros) (KJELDSEN *et al.*, 2002).

Os lixiviados são classificados por uma relação entre a idade do aterro e suas características químicas, uma vez que os parâmetros são alterados com o decorrer do tempo e da fase de decomposição (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

De forma geral, os lixiviados de aterros jovens apresentam relação DBO_5/DQO que varia entre 0,5 e 1,0, o que os torna mais susceptíveis ao tratamento biológico (BAIJU *et al.*, 2018), enquanto lixiviados intermediários apresentam tal relação entre 0,1 a 0,5. Já em lixiviados maduros essa relação é menor que 0,1 (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Ao contrário

da biodegradabilidade, a quantidade de amônia presente no lixiviado aumenta com o envelhecimento do aterro (GAO et al, 2014; KURNIAWAN *et al.*, 2006).

As características dos lixiviados maduros, com baixa biodegradabilidade, grande quantidade de amônia, presença de metais pesados e materiais tóxicos são obstáculos ao uso de tratamento por processos biológicos (AMOR *et al.*, 2015; DENG; ENGLEHARDT, 2006). Desta forma, as técnicas de tratamento físico-químicas se tornaram uma boa opção tanto para o pré-tratamento quanto para o tratamento integral deste efluente (BAIJU *et al.*, 2018).

Os processos geralmente aplicados ao lixiviado incluem recirculação no aterro sanitário, a fim de diminuir a carga poluidora e melhorar a biodegradação anaeróbia; processos biológicos, processos físico-químicos de coagulação-floculação, oxidação química, membranas filtrantes, como osmose reversa e nanofiltração (MARAÑÓN *et al.*, 2010).

Diversos estudos avaliaram a aplicação de coagulação/floculação em lixiviados de aterro sanitário (MARANON *et al.*, 2010; RENOUE *et al.*, 2008, GHAFARI *et al.*, 2009). Além disso, há trabalhos que propõem a integração de processos convencionais a processos avançados (BATISTA *et al.*, 2014; NASCIMENTO, 2013). AMOR *et al.*, (2015) estudaram a aplicação de diversos coagulantes ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3) seguido de processo oxidativos avançados Fenton e foto-Fenton solar, obtendo as melhores remoções de DQO ao associar o uso do coagulante cloreto férrico (FeCl_3) e foto-Fenton solar.

Os processos oxidativos avançados (POA), diferentemente dos processos físico-químicos convencionais, que transferem os poluentes de fase, realizam a degradação parcial ou mineralização da matéria orgânica. Através da geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), oxidam os compostos orgânicos recalcitrantes.

A fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de lixiviados tem sido objeto de estudo de muitos trabalhos (BATISTA *et al.*, 2014, MORAIS, 2018, JIA *et al.*, 2010). O processo ocorre através da produção de radicais hidroxila por meio da incidência de luz sobre a superfície de partículas de um semicondutor, em geral dióxido de titânio (TiO_2), presente no sistema aquoso (MERABET, BOUZAZA E WOLBERT, 2009).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação de dois coagulantes no tratamento de lixiviado do aterro sanitário de Caruaru e em seguida combiná-los à fotocatalise heterogênea a fim de se obter maiores taxas de remoção de cor, turbidez e demanda química de oxigênio, além de redução de toxicidade. Após um planejamento fatorial, chegou-se as

melhores condições de uso de um biocoagulante natural a base de moringa oleífera e do policloreto de alumínio. Em seguida, avaliou-se a eficiência da fotocatalise heterogênea do lixiviado pré-tratado por coagulação.

3.2 METODOLOGIA

Coleta e Armazenamento

O lixiviado utilizado nesse trabalho foi gerado no aterro sanitário do município de Caruaru, localizado no agreste de Pernambuco, sob as coordenadas de latitude $-08^{\circ}14'23,15''$ e longitude: $-35^{\circ}59'43,54''$, datum (SIRGAS 2000). O empreendimento tem como ponto de referência o Polo Comercial de Caruaru, cuja principal via de acesso se dá pela rodovia BR 104, sentido Caruaru. O aterro está instalado em uma área de 14 hectares e iniciou as suas operações em 2001 (NE10, 2018).

Até abril de 2019, o aterro se encontrava encerrado, e os resíduos sólidos gerados no município estavam sendo destinados à uma central de tratamento de resíduos (CTR – Caruaru), que constitui um empreendimento privado. Há projetos para a construção de novas células no aterro municipal.

O lixiviado foi coletado na entrada de uma lagoa de acumulação provisória, mostrada na Figura 4. O material coletado foi armazenado em bombonas de PEAD (Polietileno de Alta Densidade) com capacidade para 10 litros e mantidos em refrigeração a 4°C .

Figura 1 - Lagoa de acumulação de lixiviados do Aterro Sanitário de Caruaru/PE, onde a coleta foi realizada.



Fonte: o autor (2019).

Caracterização

Os experimentos foram executados nos laboratórios do Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais (GPTA), localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), campus Recife. Os parâmetros utilizados na caracterização do lixiviado coletado foram: pH, cor, turbidez, Sólidos Totais, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), realizados seguindo as recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005), cujas metodologias estão referenciadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Métodos utilizados na caracterização do lixiviado de Caruaru/PE.

Parâmetro	Unidade	Método analítico	Referência
pH	-	Potenciométrico	SMEWW 4500B
Cor	uH (Hazen)	Fotocolorimétrico	SMEWW2120 C
Turbidez	NTU	Nefelométrico	SMEWW 2130 B
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	Colorimétrico	SMEWW 5220 C
DBO	mg.L ⁻¹	Manométrico	Adaptado do SMEWW 5210
Sólidos Totais	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	Adaptado do SMEWW 2540 B, 2540 D

Ensaio de coagulação

O biocoagulante comercial, gentilmente cedido pela fabricante Claeff Engenharia e Produtos Químicos®, é constituído a base de extratos da espécie *Moringa oleífera*. Os testes de coagulação foram realizados de acordo com um planejamento fatorial 2³ em duplicata com ponto central, cujos fatores estudados foram pH, dose do biocoagulante e velocidade de mistura rápida (v_r), conforme apresentado na Tabela 2. As variáveis de resposta foram cor, turbidez e DQO. Foi utilizado um Jartest Quimis® configurado para 3 min em mistura rápida e mistura lenta a 40 rpm por 15 min. O tempo de sedimentação considerado foi de 1 h.

Tabela 2 - Níveis do planejamento fatorial 2³ com ponto central para o biocoagulante.

Fator	Nível		
	-1	0	+1
v (rpm)	120	150	180
pH	5	7	9
Dosagem (g.L ⁻¹)	0,50	1,25	2,00

Os testes foram realizados seguindo as etapas: ajuste do pH, adição do coagulante, mistura rápida, mistura lenta, tempo de sedimentação, coleta e análise do sobrenadante. Primeiramente transferiu-se 250 mL de lixiviado para béqueres de 600 mL. O ajuste do pH se deu utilizando ácido sulfúrico 2 M e hidróxido de sódio 4 M.

Os béqueres foram colocados em suas posições no Jarrest previamente configurado de acordo com o planejamento. Transferiu-se o volume de coagulante para os béqueres e imediatamente iniciou-se a agitação. Ao finalizar a agitação, aguardou-se 1 h e coletou-se o sobrenadante para a análise dos parâmetros de resposta.

No que se refere ao policloreto de alumínio comercial (aluclor SBP C8), cedido pela empresa Reluz® o procedimento executado foi o mesmo utilizado para o biocoagulante, porém com dosagens diferentes em relação a este, conforme apontado na Tabela 3.

Tabela 3 - Planejamento fatorial 2³ para a aplicação de policloreto de alumínio ao lixiviado de Caruaru.

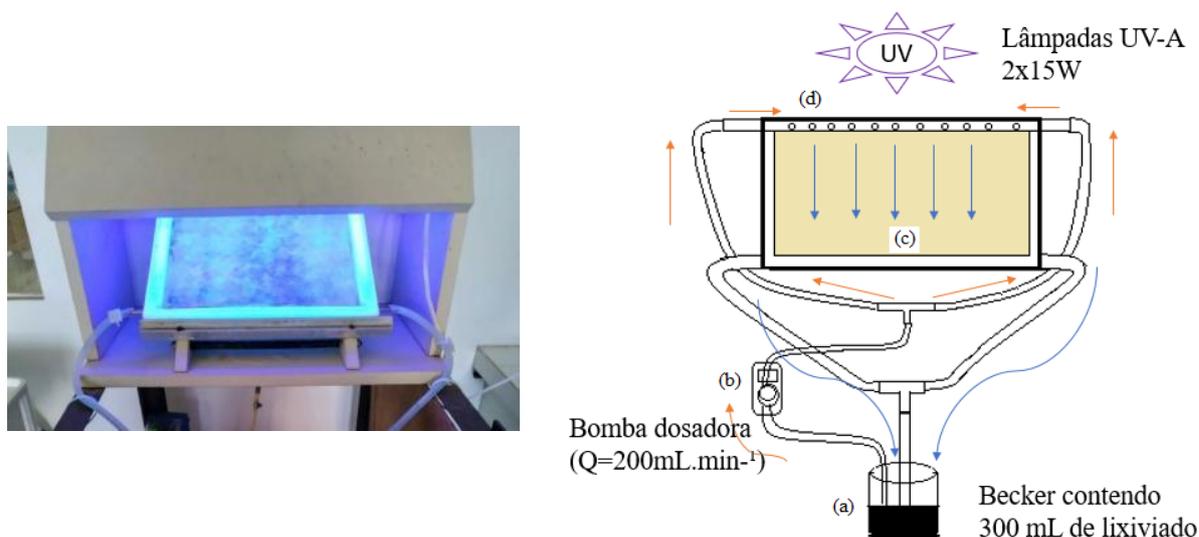
Fator	Nível		
	-1	0	+1
v (rpm)	120	150	180
pH	5	7	9
Dosagem (g.L ⁻¹)	1	2	3

Aplicação de fotocatalise heterogênea

O lixiviado pré-tratado por coagulação utilizando o biocoagulante foi submetido à fotocatalise heterogênea sob condições já otimizadas por Morais (2018). O mesmo ocorreu para o lixiviado pré-tratado com o coagulante inorgânico policloreto de alumínio.

O reator de fotocatalise heterogênea de plano inclinado, apresentado na Figura 2, foi montado de forma a se aproximar da configuração utilizada no trabalho de Pereira *et al.* (2013). O equipamento constitui-se de uma placa de polietileno, com superfície útil de 30 x 30 cm², inclinada a um ângulo de 37°. O sistema de luz UV que incide sobre a placa é composto por duas lâmpadas UV (15 W T8, marca: Sylvania®) do tipo Blacklight Blue (365 nm - UVA).

Figura 2 - Reator fotocatalítico semiaberto de plano inclinado (esquerda) e esquema de funcionamento do mesmo (direita).



Fonte: o autor (2019).

O reator funciona da seguinte forma, de acordo com o esquema na Figura 2: um béquer de 600 mL (a) com o lixiviado pré-tratado fica posicionado abaixo do reator, enquanto uma bomba dosadora (b) eleva o lixiviado até o plano inclinado (c) que compõe o fotorreator. Um tubo injetor perfurado (d), tipo “flauta”, conectado à mangueira da bomba dosadora fica posicionado na parte superior da placa e dispersa o lixiviado pré-tratado sobre a mesma. Na parte superior, há lâmpadas UV que incidem luz sobre a placa, possibilitando a ocorrência do processo oxidativo.

O líquido escoar pela superfície da placa coberta com um Tecido Não Tecido (TNT) de celulose funcionalizado com TiO_2 . Tal tecido é composto por fibras de celulose sobre o qual foram fixados os materiais Tiona PC500 TiO_2 (18 gm^{-2}), zeólita UOP 2000 (2 gm^{-2}) e Snowtex 50 SiO_2 (20 gm^{-2}). Ao fim de cada experimento, o tecido foi lavado por recirculação de água destilada com algumas gotas de peróxido de hidrogênio a 9% sob irradiação UV.

Foi realizado o tratamento por fotocatalise heterogênea em duplicata para cada coagulante com pH ajustado para 4, condição ótima encontrada por Moraes (2018). O volume utilizado no reator de plano inclinado foi de 300 mL sob vazão de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com tempo de duração de 210 min. Durante o ensaio, coletou-se amostras nos tempos de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 min para determinar a cinética de remoção de cor, turbidez e DQO do lixiviado durante o POA.

Teste de Germinação

Os testes seguiram a metodologia utilizada por Ferreira (2015). Amostras de lixiviado bruto, de lixiviado tratado por coagulação com o biocoagulante e com o policloreto de alumínio separadamente, e por fotocatalise heterogênea foram submetidos à testes de germinação com sementes de Alface (*Lactuca sativa L.*). As sementes, adquiridas em um hipermercado, foram da variedade alface Rafaela, da marca Feltrin®.

As sementes foram expostas por um período de 120 horas ao lixiviado bruto e tratado sob diferentes concentrações: 1%, 3%, 10%, 30% e 100%. Os ensaios foram montados em placas de Petri e papel filtro qualitativo, utilizado como meio suporte. Água destilada foi utilizada como controle negativo, enquanto tomou-se uma solução de 1g.L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como controle positivo. Todos os testes foram realizados em duplicata.

Em cada placa com papel filtro foram colocadas 10 (dez) sementes e 2 mL das amostras. Todas as placas foram vedadas com duas camadas de plástico filme para evitar perda de umidade e guardadas em local ausente de luz, sob temperatura ambiente (aproximadamente 28 °C).

As respostas consideradas para este teste foram o percentual de germinação, através do cálculo do índice de Germinação (IG), e o percentual de inibição de crescimento, através do cálculo do Índice de Crescimento Relativo (ICR). As Equações 1 e 2 demonstram o cálculo do IG e ICR, respectivamente. Após as 120 horas, realizou-se a contagem do número de sementes germinadas. Foram consideradas apenas as sementes que germinaram normalmente, com o surgimento efetivo da radícula. As replicatas em que o controle negativo apresentou germinação inferior a 90% foram descartadas. Para o cálculo do ICR, foi medido o comprimento das radículas em cm.

$$ICR = \frac{(CRA)}{(CRC)} \quad (1)$$

$$IG = ICR \frac{(SGA)}{(SGC)} \times 100 \quad (2)$$

Onde: CRA representa o Comprimento da Radícula Total na amostra (cm), CRC é o Comprimento da Radícula total no Controle negativo (cm). SGA significa o número de

Sementes Germinadas na Amostra e SGC é o número de Sementes que Germinaram no Controle negativo.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do lixiviado de Caruaru

O resultado da caracterização do lixiviado de Caruaru é apresentado na Tabela 4. Observou-se a baixa biodegradabilidade da amostra, de acordo com o valor da relação DBO₅/DQO (0,16). Segundo Ferreira (2013), esta razão indica que o aterro é antigo e estável. Para o tratamento deste tipo de efluente, recomenda-se processos físico químicos ou avançados (LANGE *et al.*, 2006; LUCENA *et al.*, 2017). Alguns autores, como Kurniawan *et al.* (2005), relacionaram, de forma geral, essa razão de biodegradabilidade a lixiviados intermediários.

O valor de pH (8,5) sugere que o aterro se encontra na fase metanogênica de decomposição. Segundo Gao (2014), em aterros jovens, um pH baixo indica a presença de ácidos graxos voláteis gerados na fermentação anaeróbica da matéria orgânica, o que também justifica a elevada biodegradabilidade de lixiviados jovens. Conforme o aterro amadurece, esses ácidos são convertidos em gás carbônico e metano por bactérias metanogênicas, elevando o pH a valores acima de 7 (KURNIAWAN *et al.*, 2006; KJELDSSEN *et al.*, 2002).

Tabela 4 - Caracterização do lixiviado de Caruaru.

Parâmetros	Valores
pH	8,5
Cor (uH)	3780
Turbidez NTU	83,5
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	5039
DBO ₅ (mg O ₂ .L ⁻¹)	800
DBO ₅ /DQO	0,16
ST (mg.L ⁻¹)	17866
SV (mg.L ⁻¹)	3696
SF (mg.L ⁻¹)	14170

ST – Sólidos Totais; SV – Sólidos Voláteis; SF: Sólidos Fixos.

Planejamento fatorial da aplicação do biocoagulante no tratamento de lixiviado

A Tabela 5 apresenta as condições de cada ensaio do planejamento fatorial completo 2³ em duplicata com ponto central juntamente com as variáveis de resposta: remoção de cor, turbidez e DQO.

Tabela 5 - Resultado do planejamento fatorial 2^3 para as variáveis de resposta utilizando o biocoagulante.

Ensaio	v	pH	Dosagem	Remoção de cor média (%)	Remoção média de turbidez (%)	Remoção média de DQO (%)
1	-1	-1	-1	70,13	77,50	37,90
2	+1	-1	-1	67,79	77,74	48,74
3	-1	+1	-1	22,48	24,97	8,48
4	+1	+1	-1	25,48	32,89	13,10
5	-1	-1	+1	60,88	53,44	45,37
6	+1	-1	+1	63,60	49,76	47,81
7	-1	+1	+1	57,24	83,94	28,32
8	+1	+1	+1	57,01	81,91	40,77
9	0	0	0	57,41	58,16	30,99

Conforme dados da Tabela 5, houve resultados de 22,48% (ensaio 3) a 70,13% (ensaio 1) de remoção de cor aparente com o uso do biocoagulante. Para turbidez, os valores de remoção ficaram entre 24,97% (ensaio 3) a 83,94% (ensaio 7). Já a remoção percentual de DQO ficou entre 8,48% (ensaio 3) e 48,74% (ensaio 2).

As melhores condições para remoção de cor e de DQO foram àquelas que utilizaram pH 5 e dosagem 0,5 g.L⁻¹. Marañón *et al.* (2009), estudando a aplicação de cloreto férrico no tratamento de lixiviados maduros, obteve melhores resultados de remoção de cor (97,3%), turbidez (100%) e DQO (73%) em pH 5,3 e dosagem de 0,6 g/L de Fe³⁺.

Em condições ácidas e dosagem 2 g.L⁻¹, não foi observado aumento de rendimento das variáveis de resposta. De acordo com Amor *et al.* (2015) isso pode ser explicado pela teoria de neutralização de cargas: quando adicionados coagulantes ao lixiviado, os cátions e seus produtos hidrolisados interagem com os colóides negativos e neutralizam as suas cargas, promovendo a desestabilização dos colóides. Acima da dosagem ideal, os colóides absorvem os cátions e se tornam positivamente carregados e estáveis novamente, como resultado da repulsão eletrostática e, portanto, diminuindo a sua capacidade de remoção de matéria orgânica.

Em dosagem 0,5 g.L⁻¹ e pH 5, o biocoagulante obteve boas remoções de turbidez, em torno de 77%. Contudo, a dosagem de 2 g.L⁻¹ de biocoagulante em pH 9 propiciaram remoção de turbidez em valores em torno de 84%.

Utilizando um biocoagulante a base de moringa oleífera, semelhante ao utilizado nesse trabalho, Rocha (2013) também avaliou a remoção de cor, turbidez e DQO ao tratar lixiviados do Aterro da Muribeca, em Jaboatão dos Guararapes, Pernambuco. Ao executar o tratamento adicionando 0,5 mL em 500 mL do lixiviado, obteve remoção de 70% de DQO em lixiviado da época de cheia, sem correção de pH. Já a melhor dosagem para remoção de cor (76%) foi de 5 mL para 500mL do mesmo lixiviado. Para a turbidez, alcançou remoção de 74% utilizando 2mL para 500 mL. Há de se destacar que o aterro da Muribeca apresentou no estudo citado características físico-químicas diferentes do aterro de Caruaru/PE, como a relação DBO_5/DQO em 0,54.

Oliveira (2015), ao estudar o tratamento de lixiviados do Centro de Tratamento de Resíduos de Candeias (CTR-CANDEIAS), no município de Jaboatão dos Guararapes, por extrato de moringa oleífera a $37g.L^{-1}$ de pó da semente sem casca, obteve resultados de remoção de cor em 90% e remoção de turbidez em 92%, além de ter reduzido a concentração de Zn (45%) e Fe (90%) e eliminado 99,8% de coliformes, a autora não observou remoção de DQO.

Efeitos significativos dos fatores estudados na aplicação do biocoagulante

Na sequência, realizou-se uma análise estatística dos resultados obtidos com o planejamento em relação aos efeitos causados pelos fatores sobre cada variável de resposta, considerando um intervalo de confiança de 95% ($\alpha = 5\%$).

REMOÇÃO DE COR

Através da análise de variância (ANOVA) foi avaliado se o modelo obtido a partir dos dados experimentais descreveria bem a influência dos fatores estudados. A Tabela 6 mostra os resultados da ANOVA para eficiência de remoção de cor. Segundo os dados, o modelo que considerou a influência quadrática se adequou melhor, uma vez que a falta de ajuste foi menor quando comparado a análise que considerava apenas a modelagem linear e interações até três fatores.

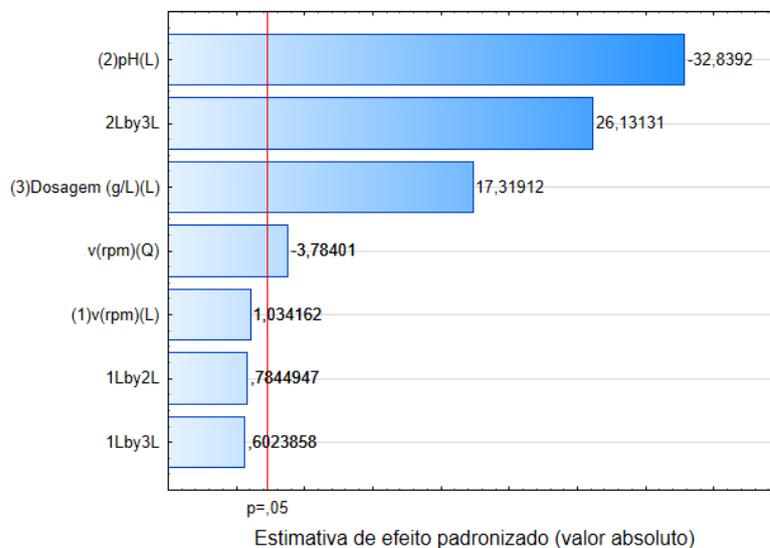
Tabela 6 - Análise de Variância (ANOVA) para a variável de resposta remoção de cor.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F _{calc}
Regressão (R)	4833,852	7	699,979	226,751
Resíduos(Q)	38,087	10	3,087	-
Falta de ajuste (faj)	17,146	1	17,146	7,369
Erro Puro (ep)	20,941	9	2,327	-
Total SQ	4872,139	17	-	-
% Variação explicada	99,2			
% Máxima de Variação Explicável	99,6			

SQ = soma quadrática; GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática.

A porcentagem de variação explicada atingiu um valor de 99,2% em relação às análises. Este valor é muito próximo à porcentagem máxima de variação explicável (99,6%). Apesar do modelo quadrático conseguir explicar essa alta porcentagem dos valores obtidos no experimento, o teste F para falta de ajuste (MQ_{aj}/MQ_{ep}) se mostrou superior ao valor tabelado de $F_{1,9}(5,12)$, o que pressupõe falta de ajuste.

De acordo com os resultados apontados pelo gráfico de Pareto na Figura 3, os efeitos estimados das variáveis independentes (fatores) sobre a remoção de cor apontam que os fatores pH (L), dosagem (L) e a interação entre os dois são significativos linearmente, sendo o pH aquele que apresenta maior efeito estimado. O pH, de forma isolada, apresentou impacto inverso no processo. Já o efeito da velocidade de mistura rápida ($v(Q)$) mostrou influência quadrática significativa, porém tem efeito menos pronunciado no processo. O fator $v(L)$ isoladamente não apresentou efeito significativo.

Figura 3 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para remoção de cor (%).

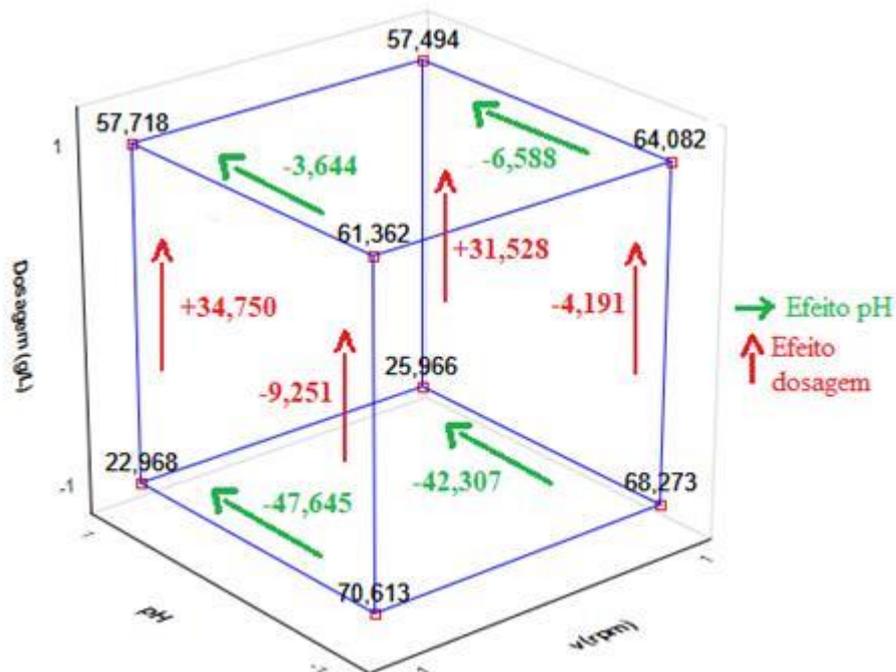
O modelo estatístico para remoção de cor (%) apresentado na Equação 3 foi obtido através da regressão dos dados experimentais e levando em consideração as variáveis e interações que apresentaram significância igual ou superior a 95% (ou $p < 0,05$).

$$E\%Cor = 57,4074 - 4,329x_1^2 - 12,5230x_2 + 6,6045x_3 + 9,9650x_2x_3 \quad (3)$$

em que E%Cor simboliza a remoção percentual de cor, x_1 a velocidade de mistura rápida (Vr); x_2 , o pH; e x_3 , a dosagem ($g.L^{-1}$). Contudo, no modelo o domínio está codificado, pertencendo ao intervalo $[-1;1]$. Sendo assim, $D(x_1, x_2, x_3) = \{x \in \mathbb{R} / -1 \leq x \leq 1\}$.

A Figura 4 representa a interpretação gráfica dos efeitos através de um diagrama cúbico. Sendo assim, os valores correspondentes aos vértices são a média dos oito ensaios em duplicata. Os efeitos principais dos fatores são contrastes entre faces opostas perpendiculares ao eixo da variável independente em questão. Enquanto os efeitos principais das interações de dois fatores são contrastes entre planos diagonais.

Figura 4 - Diagrama cúbico representando a influência dos fatores estudados sobre a remoção de cor.

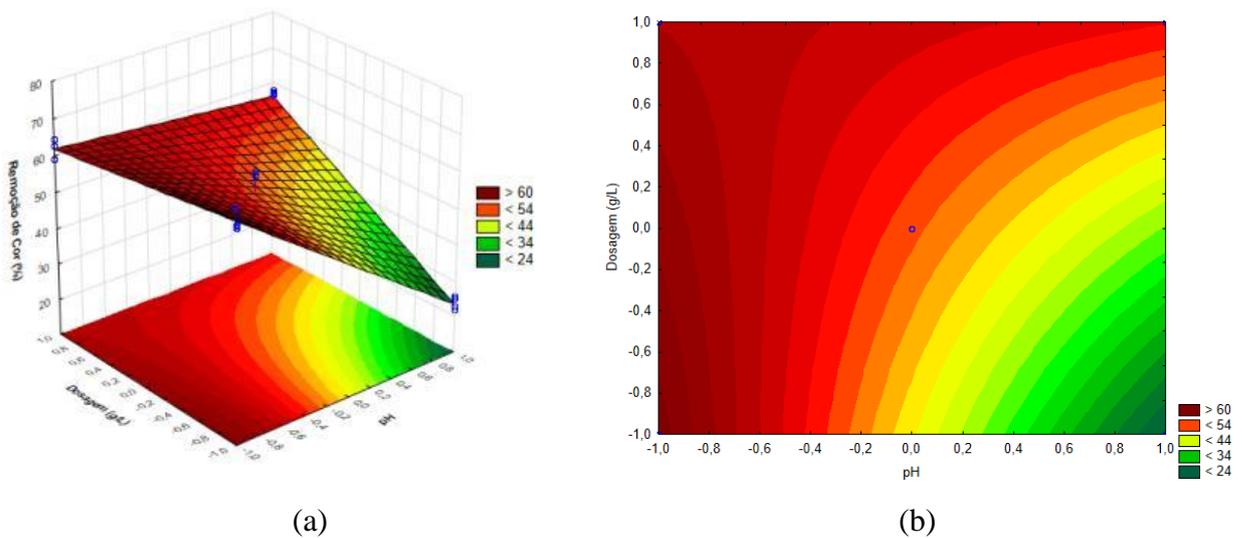


De acordo com a Figura 4 é possível observar a influência da dosagem e do pH no desempenho do processo de coagulação para a remoção de cor. Tendo como referência a condição de pH ácido e dosagem mínima, ao aumentar o pH para 9 (valor máximo), a remoção média de cor diminuiu aproximadamente 48 unidades. Contudo, ao aumentar a

dosagem do biocoagulante na condição básica, a remoção de cor aumentou 35 unidades. O aumento da dosagem em condições ácidas não beneficiou o processo.

O gráfico de superfície de resposta, mostrado na Figura 5 torna mais clara a influência do pH no rendimento do processo, uma vez que, independente da dosagem, em pH 5 os resultados serão acima de 70% (região vermelha), o que não ocorre em pH básico, que necessita de dosagem de 2 g.L^{-1} para obter bons resultados.

Figura 5 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) relacionando dosagem e pH com a remoção de cor (%).



REMOÇÃO DE TURBIDEZ

A Tabela 7 mostra os resultados da ANOVA para eficiência de remoção de turbidez. Segundo esses dados, o modelo linear se adequou bem, uma vez que a falta de ajuste não foi significativa.

Tabela 7 - Resultados da ANOVA para a variável remoção de turbidez.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão (R)	7566,688	7	1080,955	216,351
Resíduos (r)	49,963	10	4,9963	-
Falta de ajuste (faj)	7,883	1	7,883	1,686
Erro Puro (ep)	42,080	9	4,676	-
Total SQ	7616,651	17	-	-
% Variação Explicada	99,3			
% Máxima Variação Explicável	99,5			

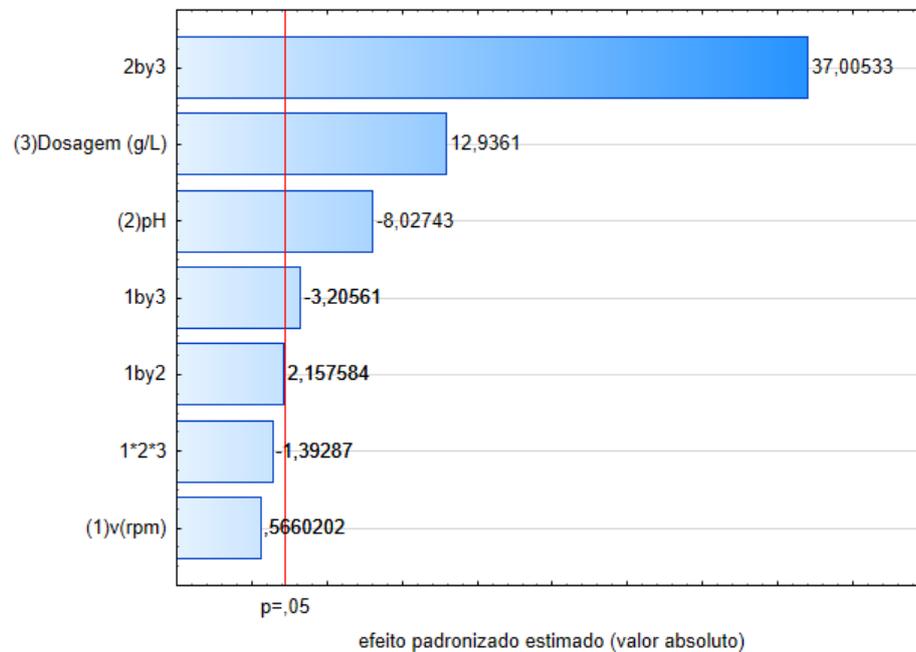
SQ = soma quadrática; GL= graus de liberdade; MQ= média quadrática.

A porcentagem de variação explicada, com valor 99,3%, aproximou-se da máxima variação explicável de 99,5%. Isso significa que o modelo se mostra representativo.

O teste F da regressão (MQR/MQR) foi superior ao $F_{7,10}$ tabelado (3,14). Além disso, o F calculado para falta de ajuste (MQ_{faj}/MQ_{ep}) mostrou-se inferior ao valor tabelado de $F_{1,9}$ (5,12). Sendo assim o modelo adequou-se aos resultados experimentais.

O diagrama de Pareto, apresentado na Figura 6, aponta a interação entre pH e dosagem como o efeito estimado mais pronunciado para remoção de turbidez do lixiviado, seguido pela dosagem e pelo pH. A Interação entre velocidade de mistura rápida e dosagem, apesar de significativos, tem pouco destaque.

Figura 6 - Diagrama de Pareto para remoção de turbidez (%).



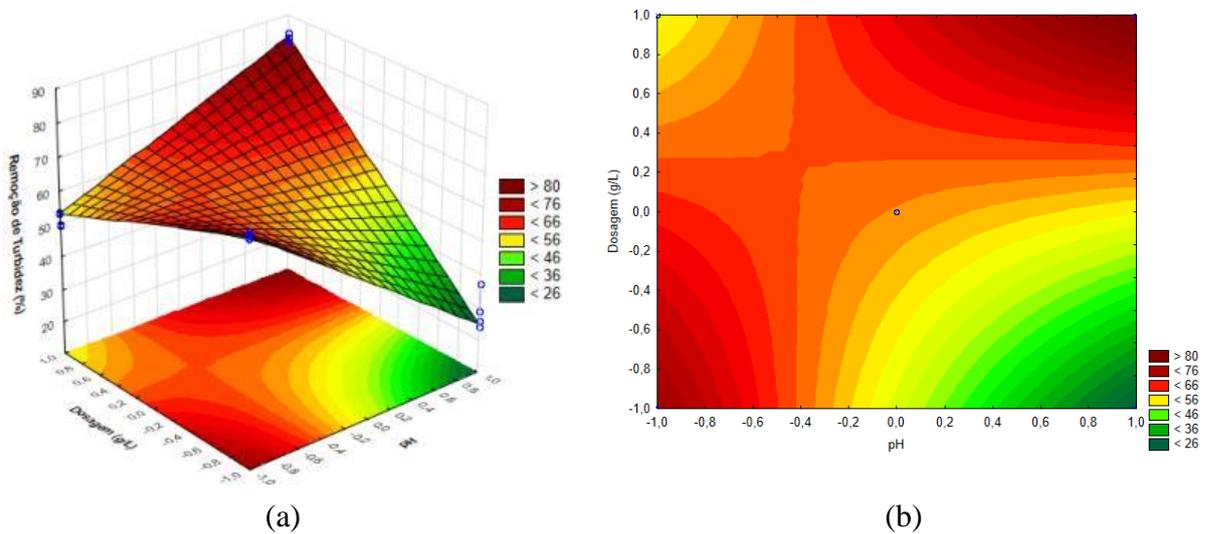
O modelo estatístico para remoção de turbidez (%), apresentado na Equação 4, foi obtido através da regressão dos dados experimentais, levando em consideração as variáveis e interações que apresentaram significância igual ou superior a 95% (ou $p < 0,05$).

$$E\%Turb = 60,03501 - 4,33941x_2 + 6,99291x_3 - 1,73287x_1x_3 + 20,00408x_2x_3 \quad (4)$$

na qual E%Turb é a remoção percentual de turbidez; x_1 , a velocidade de mistura rápida; x_2 , o pH; e x_3 , a dosagem. Contudo, o domínio do modelo está codificado, pertencendo ao intervalo $[-1;1]$. Sendo assim, $D(x_1, x_2, x_3) = \{x \in \mathbb{R} / -1 \leq x \leq 1\}$.

De acordo com a superfície de resposta e curva de contorno, mostradas na Figura 7, torna mais clara a influência do pH e da dosagem no rendimento do processo de remoção de turbidez. É possível observar que os melhores resultados, com remoção de turbidez superiores a 80%, se encontram nas condições de valores máximos (+1, +1) e mínimos (-1,-1) para ambas variáveis.

Figura 7 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da remoção de turbidez em função da dosagem e do pH.



REMOÇÃO DE DQO

A Tabela 17 mostra os resultados da ANOVA para eficiência de remoção de DQO. Segundo esses dados, o modelo linear se adequou bem, uma vez que a falta de ajuste não foi significativa.

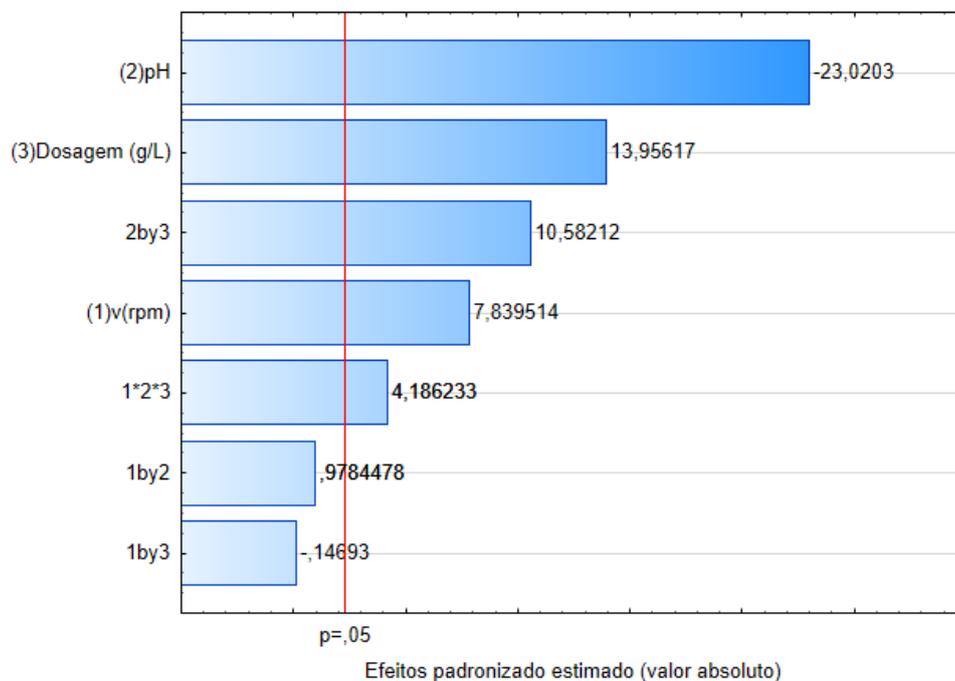
Tabela 8 - Resultados da ANOVA para a variável remoção de DQO.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão (R)	3437,188	7	491,027	102,455
Resíduos (r)	47,926	10	4,7926	-
Falta de ajuste (faj)	14,178	1	14,178	3,781
Erro Puro (ep)	33,748	9	3,750	-
Total SQ	3485,113	17	-	-
% Variação Explicada	98,6			
% Máxima Variação Explicável	99,0			

A porcentagem de variação explicada (98,6 %) se mostrou muito próxima à máxima variação explicável (99,0 %), significando que o modelo é representativo. O teste F da regressão (MQ_R/MQ_r) foi superior ao $F_{7,10}$ tabelado (3,14). Além disso, o F calculado para falta de ajuste (MQ_{faj}/MQ_{ep}) mostrou-se inferior ao valor tabelado de $F_{1,9}$ (5,12). Sendo assim, o modelo está bem ajustado aos resultados experimentais.

De acordo com o diagrama de Pareto na Figura 8 para esta variável de resposta, todos os fatores estudados apresentaram efeito significativo isoladamente. A interação entre pH e dosagem, e entre todos os três fatores, foram significativas. O pH apresentou efeito negativo e foi o fator mais pronunciado sobre o processo.

Figura 8 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para remoção de DQO.



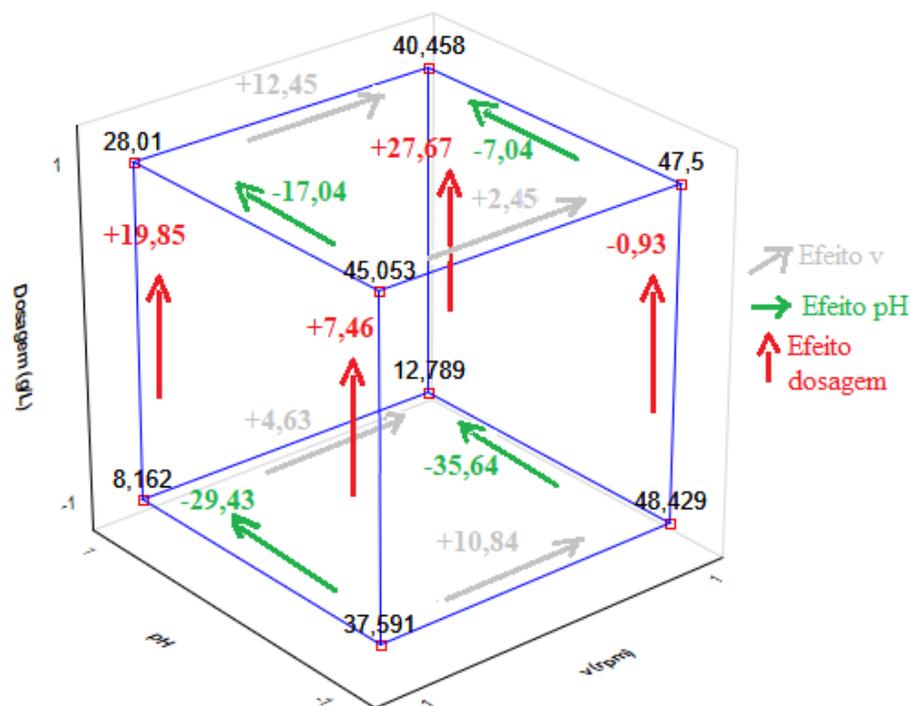
O modelo estatístico para remoção de DQO (%), apresentado na Equação 5, foi obtido através da regressão dos dados experimentais, levando em consideração as variáveis e interações que apresentaram significância igual ou superior a 95% (ou $p < 0,05$).

$$E\%DQO = 33,4989 + 3,7951x_1 - 11,1442x_2 + 6,7563x_3 + 20,00408x_2x_3 + 2,0266x_1x_2x_3 \quad (5)$$

em que E%DQO simboliza a remoção percentual de DQO; x_1 , a velocidade de mistura rápida; x_2 , o pH; e x_3 , a dosagem. Contudo, o domínio do modelo está codificado, pertencendo ao intervalo $[-1;1]$. Sendo assim, $D(x_1, x_2, x_3) = \{x \in \mathbb{R} / -1 \leq x \leq 1\}$.

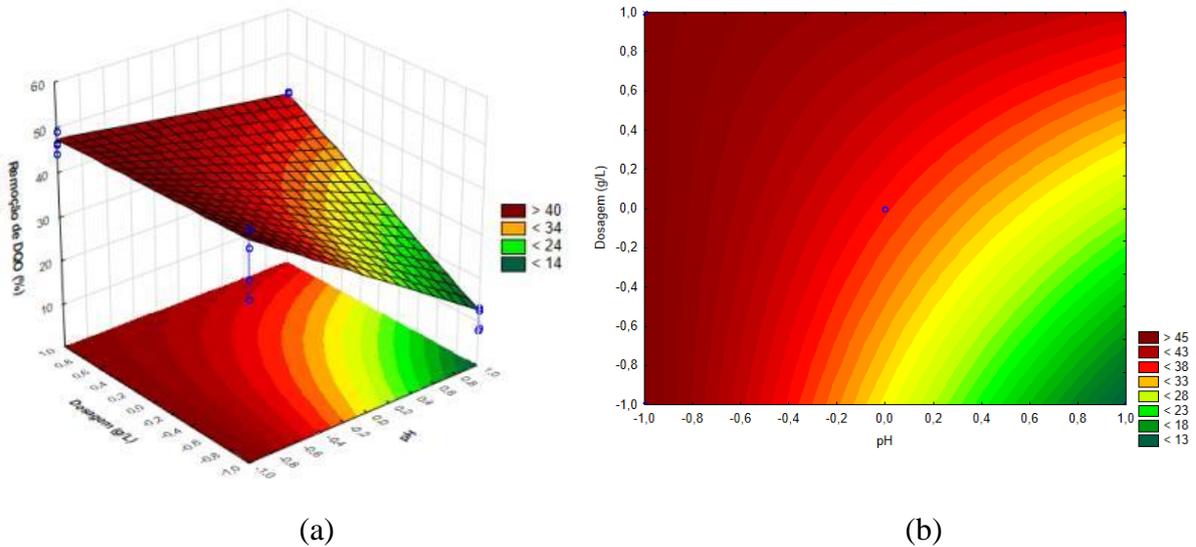
De acordo com o diagrama cúbico mostrado na Figura 9, é possível observar a influência das variáveis de entrada no processo de remoção de DQO. Tendo como referência as condições mínimas (-1,-1,-1) de velocidade de mistura (v), pH e dosagem, ao aumentar a velocidade v, há um efeito positivo na remoção de DQO (+10,84 unidades). Contudo, ao se trabalhar em meio alcalino, as médias de remoção diminuem. Ao aumentar a dosagem do biocoagulante, há melhoria, exceto quando em meio ácido e velocidade v de 180 rpm, cujo desempenho praticamente não se altera.

Figura 9 - Diagrama cúbico dos efeitos das variáveis sobre a remoção de DQO.



A Figura 10, ilustra a superfície de resposta e curva de contorno relacionada à porcentagem de remoção de DQO em função da dosagem e do pH, mantendo constante a velocidade de mistura rápida. É possível observar que em pH ácido (<7), há maior rendimento do processo independente da dosagem utilizada. Já em pH na faixa básica (>7), os melhores resultados são obtidos em dosagens próximas a 2 g.L⁻¹ (nível +1).

Figura 10 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) relacionando dosagem e pH com a remoção de cor (%).



Planejamento Fatorial da aplicação do Policloreto de Alumínio

Para a aplicação do policloreto de alumínio ao lixiviado de Caruaru, foram estudados os mesmos fatores (velocidade de mistura rápida, pH e dosagem) e as variáveis de resposta foram as mesmas do estudo do biocoagulante. A Tabela 9 apresenta os resultados do planejamento fatorial 2^3 com ponto central.

Tabela 9 - Resultado do planejamento fatorial para as variáveis de resposta.

Ensaio	Dosagem (g.L ⁻¹)	pH	v (rpm)	Remoção média de Cor (%)	Remoção média de Turbidez (%)	Remoção média de DQO (%)
1	-1	-1	-1	61,44	0,49	36,29
2	+1	-1	-1	60,76	9,36	40,59
3	-1	+1	-1	49,46	67,74	22,20
4	+1	+1	-1	77,91	89,12	42,41
5	-1	-1	+1	57,06	30,27	30,39
6	+1	-1	+1	54,48	8,10	31,39
7	-1	+1	+1	49,46	77,54	22,26
8	+1	+1	+1	69,70	69,16	40,77
9	0	0	0	72,55	72,61	42,25

Segundo os resultados apresentados na Tabela 9, o uso do policloreto de alumínio para o lixiviado de Caruaru alcançou remoções de cor de 49,46% a 77,91%. Os valores mais altos foram obtidos com o ensaio 4, em que se utilizou dosagem de 3g.L⁻¹, pH 9 e velocidade de mistura rápida (v) de 120 rpm. O aumento da dosagem, acompanhada do aumento do pH,

influencia positivamente a redução da cor. Já o aumento da v_r não favorece a redução desse parâmetro.

Para remoção de turbidez, o planejamento fatorial indicou resultados de 0,49 a 89,12%, sendo o maior valor alcançado pelo ensaio 4. O pH ácido claramente não favorece a remoção de turbidez.

A remoção de DQO registrou valores entre 22,20% (ensaio 3) e 42,41% (ensaio 4). Novamente o ensaio 4 se destaca. O ensaio 9, do ponto central, utilizando dosagem 2g.L^{-1} , pH 7 e v_r de 150 rpm, obteve um resultado de 42,25%, muito próximo ao do ensaio 4.

Olibri *et al.* (2015) estudaram a aplicação de cloreto de polialumínio em 500 mL de lixiviado tratado biologicamente, sob agitação de 200 rpm por 1 minuto, mistura lenta de 40 rpm por 20 minutos e tempo de sedimentação de 30 minutos. Este autores obtiveram remoção de 48% de DQO utilizando concentração de 1400 mg.L^{-1} em pH 7,9, com DQO inicial de $1400\text{ mg O}_2\text{.L}^{-1}$. Além disso, obteve remoção de turbidez de aproximadamente 82% com dosagem do coagulante de 200 mg.L^{-1} .

Marañon *et al.* (2010) avaliaram diversos coagulantes aplicados ao tratamento de lixiviado antigo com valores médios de pH 8,3, turbidez 432 UAF (unidades de atenuação de Formazina), cor 5537 unidades de PtCo e DQO de $4814\text{ mg O}_2\text{.L}^{-1}$. Os experimentos foram executados sob agitação de 180rpm por 3 minutos e 17 minutos a 40 rpm. Os resultados obtidos pelo autor citado ao utilizar dosagem de 3g.L^{-1} sem ajuste de pH foram 30,9% de remoção de DQO, 69,6 % de remoção de cor e 83,5 de remoção de turbidez. O mesmo autor, ao utilizar pH ajustado para 7, obteve resultados superiores mantendo a mesma dosagem (43,1%, 86,4 e 92,4% para DQO, cor e turbidez, respectivamente).

Efeitos significativos dos fatores estudados na utilização do Policloreto de Alumínio

REMOÇÃO DE COR

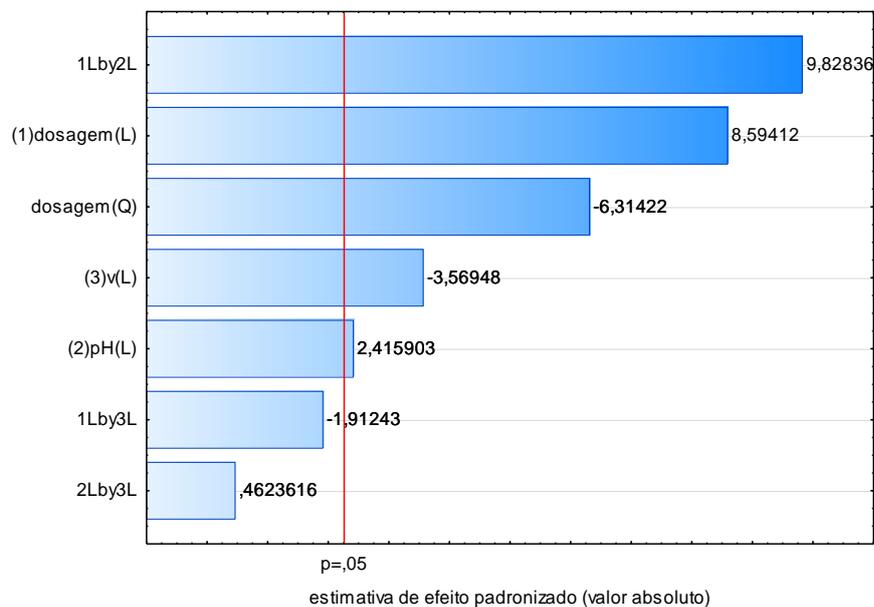
Através da análise de variância (ANOVA) foi avaliado se o modelo obtido a partir dos dados experimentais descreve bem a influência dos fatores estudados. A Tabela 10 mostra os resultados da ANOVA para eficiência de remoção de cor. Segundo esses dados, o modelo que considerou a influência quadrática se adequou melhor, uma vez que a falta de ajuste deste modelo foi insignificante, quando comparado a análise que considerava apenas a modelagem linear e interações até três fatores.

Tabela 10 - Resultados da ANOVA para a variável de resposta remoção de cor.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F _{calc}
Regressão (R)	1626,647	7	232,378	31,899
Resíduos (r)	72,848	10	7,285	-
Falta de ajuste (faj)	9,955	1	9,955	1,425
Erro Puro (ep)	62,893	9	6,988	-
Total SQ	1699,495	17	-	-
% Variação Explicada	95,7			
% Máxima de Variação Explicável	96,3			

O valor da porcentagem de variação explicada foi de 95,7 %, que, quando comparada à porcentagem máxima de variação explicável, 96,3%, mostra que o modelo consegue explicar grande parte dos resultados observados. O teste F da regressão (MQ_R/MQ_r) foi superior ao $F_{7,10}$ tabelado (3,14). Além disso, o F calculado para falta de ajuste (MQ_{faj}/MQ_{ep}) mostrou-se inferior ao valor tabelado de $F_{1,9}$ (5,12). Sendo assim, o modelo se ajustou satisfatoriamente aos resultados experimentais.

É possível observar no diagrama de Pareto, Figura 11, que todos os fatores foram significativos de forma isolada. Apenas a interação entre dosagem e pH foi significativa para o processo, e apresentou efeito de maior destaque. O pH isoladamente teve efeito significativo, porém com menor destaque.

Figura 11 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para remoção de cor.

O modelo estatístico para remoção de cor (%) apresentado na Equação 6 foi obtido através da regressão dos dados experimentais e levando em consideração as variáveis e interações que apresentaram significância igual ou superior a 95% (ou $p < 0,05$).

$$E\%Cor = 72,5543 - 2,359x_1 + 1,5966x_2 + 5,6796x_3 - 12,5187x_3^2 + 6,4953x_1x_2 \quad (6)$$

em que E%Cor representa a remoção percentual de cor, x_1 a velocidade de mistura rápida (rpm); x_2 , o pH; e x_3 , a dosagem (g.L^{-1}); x_3^2 , a dosagem quadrática; e x_1x_2 , a interação dosagem x pH. Contudo, no modelo o domínio está codificado, pertencendo ao intervalo $[-1;1]$. Sendo assim, $D(x_1, x_2, x_3) = \{x \in \mathbb{R} / -1 \leq x \leq 1\}$.

As Figuras 12, 13 e 14 mostram a superfície de resposta e de curva de contorno relacionados à dosagem, pH e a remoção de cor. Para cada superfície plotada, foi considerado velocidade de mistura rápida (v) nos níveis -1,0 e +1, respectivamente. Os melhores resultados obtidos ($>80\%$) consideram a velocidade de mistura rápida fixa em 120 rpm (nível -1), representados na Figura 12.

Figura 12 - Superfície (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de cor em função da dosagem e pH, considerando $v = 120$ rpm (nível -1).

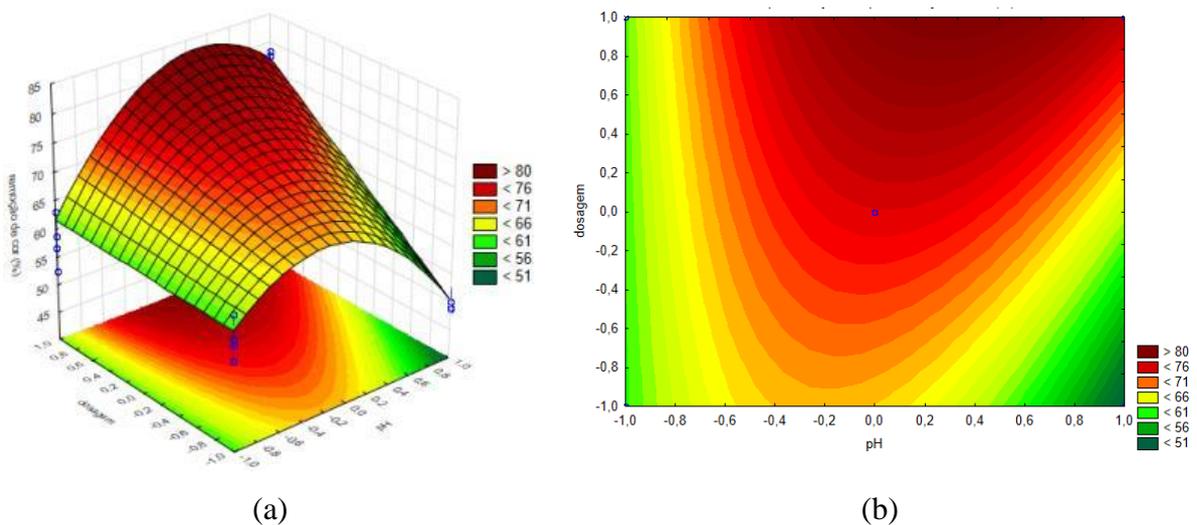


Figura 13 - Superfície (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de cor em função da dosagem e pH, considerando $v = 150$ rpm (nível 0).

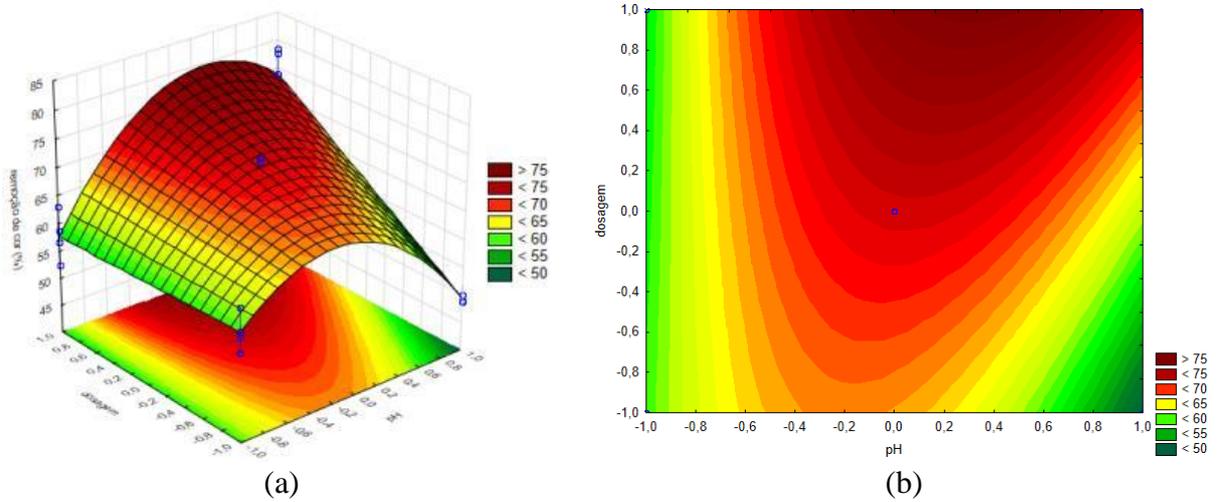
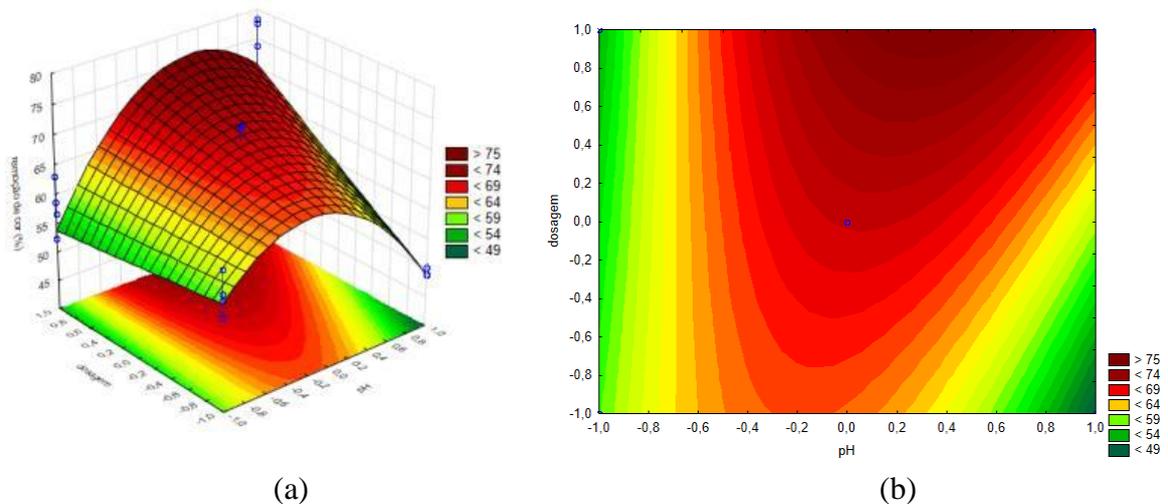


Figure 14 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de cor em função da dosagem e pH, considerando $v = 180$ rpm (nível +1).



REMOÇÃO DE TURBIDEZ

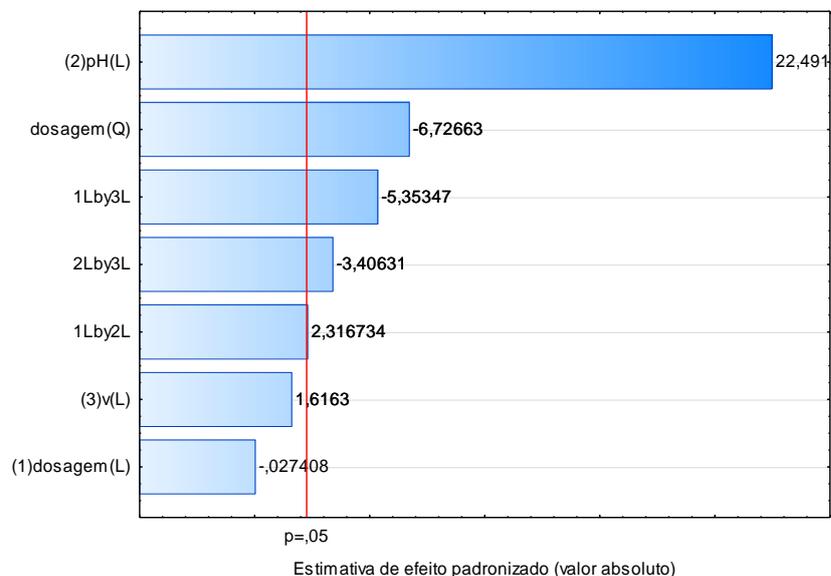
A Tabela 11 mostra os resultados da ANOVA para eficiência de remoção de turbidez. Segundo esses dados, o modelo que considerou a influência quadrática se adequou melhor, uma vez que a falta de ajuste não foi significativa, quando comparado a análise que considerava apenas a modelagem linear e interações até três fatores.

Tabela 11 - Resultados da ANOVA para a variável de resposta remoção de turbidez.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F _{calc}
Regressão (R)	19313,53	7	2759,08	31,899
Resíduos (r)	290,42	10	29,042	-
Falta de ajuste(faj)	0,41	1	0,41	0,013
Erro Puro (ep)	290,01	9	32,22	-
Total SQ	19603,95	17	-	-
% Variação explicada	98,5			
% Máxima de variação explicável	98,5			

As porcentagens de variação explicada e de máxima variação explicável apresentam o mesmo valor: 98,5%, o que mostra que o modelo consegue explicar 98,5% dos resultados observados. O teste F da regressão (MQ_R/MQ_r) foi superior ao $F_{7,10}$ tabelado (3,14). Além disso, o F calculado para falta de ajuste (MQ_{fa}/MQ_{ep}) mostrou-se inferior ao valor tabelado de $F_{1,9}$ (5,12). Sendo assim, o modelo adequou-se bem aos resultados experimentais.

Segundo o diagrama de pareto da Figura 15, o efeito do pH isoladamente mostrou-se predominante na remoção de turbidez, agindo de forma positiva com o aumento do valor de pH. Contudo, a interação do pH com os outros dois fatores, apesar de ter efeito significativo, não se destacam na mesma intensidade. A influência quadrática da dosagem também se destacou no desempenho do processo, enquanto a dosagem linearmente apenas apresentou efeito significativo quando interagindo com a velocidade v ou com o pH.

Figura 15 - Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para remoção de turbidez.

O modelo estatístico para remoção de turbidez (%) apresentado na Equação 7 foi obtido através da regressão dos dados experimentais e levando em consideração as variáveis e interações que apresentaram significância igual ou superior a 95% (ou $p < 0,05$).

$$E\%Turb = 72,6106 + 31,9187x_2 - 28,6383x_3^2 + 3,2878x_1x_2 - 7,5974x_1x_3 - 4,8341x_2x_3 \quad (7)$$

na qual $E\%Turb$ é a remoção percentual de turbidez, x_1 a velocidade de mistura rápida (rpm); x_2 , o pH; e x_3 , a dosagem ($g.L^{-1}$); x_3^2 a dosagem quadrática; x_1x_3 a interação entre velocidade de mistura rápida e dosagem; x_2x_3 , a interação entre pH e dosagem. Contudo, no modelo o domínio está codificado, pertencendo ao intervalo $[-1;1]$. Sendo assim, $D(x_1, x_2, x_3) = \{x \in \mathbb{R} / -1 \leq x \leq 1\}$.

Nas figuras 16, 17 e 18 estão representadas as superfícies de resposta e as curvas de contorno que relacionam a dosagem, pH e a remoção de turbidez. Para cada superfície plotada, foi considerado velocidade de mistura rápida (v) nos níveis -1,0 e +1, respectivamente. A figura 16 representa a melhor remoção ($>80\%$), considerando fixa a menor velocidade de mistura rápida (v) = 120 rpm.

Figura 16 - Superfície de resposta (a) e curva contorno (b) da variável remoção de turbidez em função da dosagem e pH, considerando $v = 120$ rpm (nível -1).

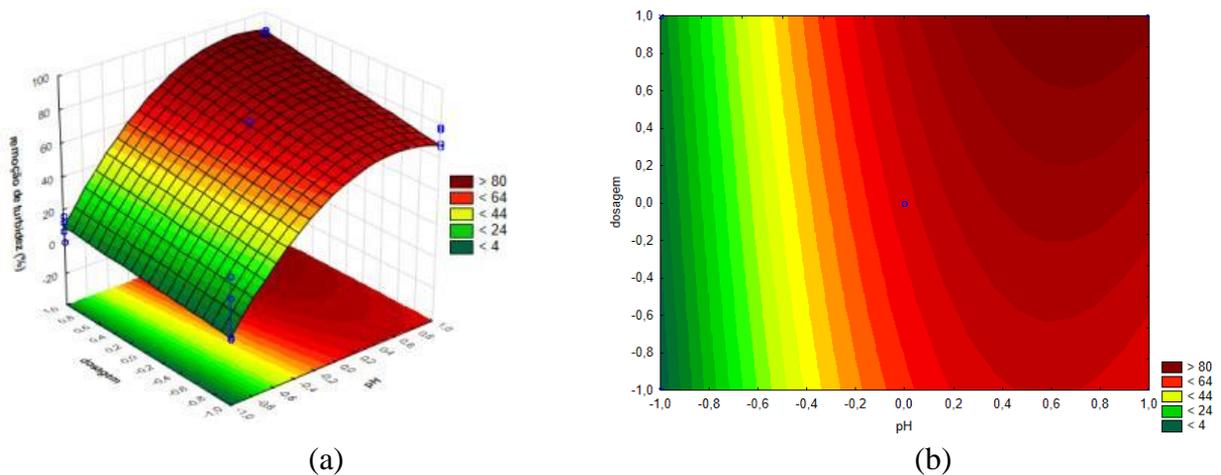


Figura 17 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função da dosagem e pH, considerando $v = 150$ rpm (nível 0).

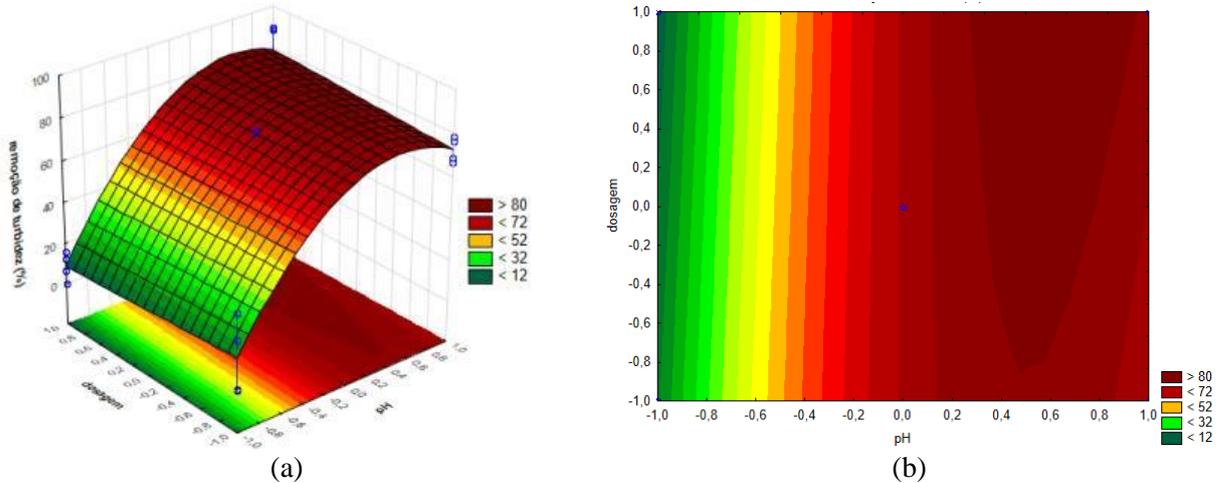
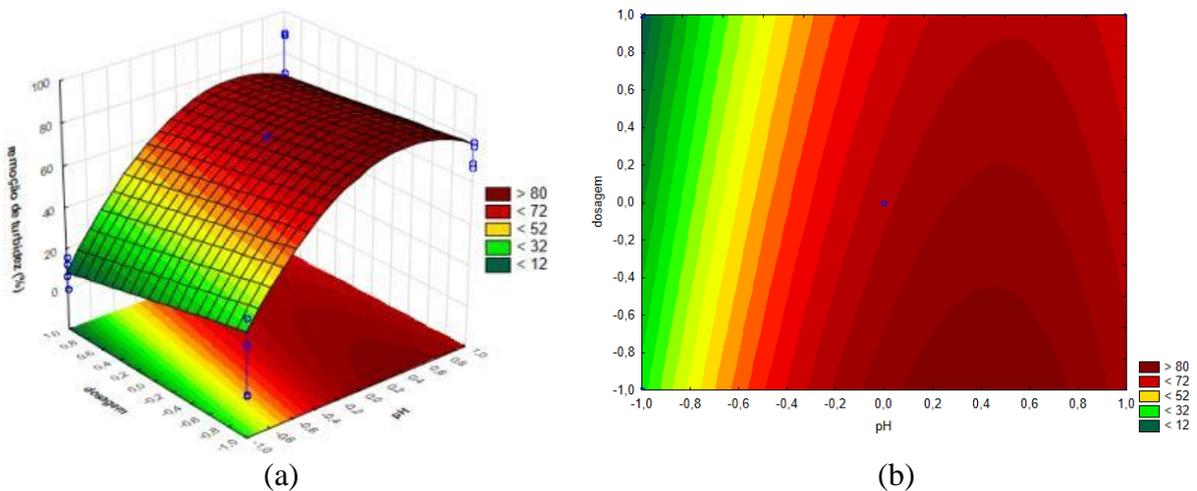


Figure 18 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função da dosagem e pH, considerando $v = 180$ rpm (nível +1).



Nas Figuras 19, 20 e 21 as superfícies de resposta e curvas de contorno relacionam a velocidade de mistura rápida (v), pH e a remoção de turbidez. Para cada superfície plotada, foi considerada a dosagem nos níveis -1,0 e +1, respectivamente. Os maiores resultados (>80%) se apresentam quando o pH está entre os 7 e 9 (níveis 0 e +1, respectivamente). Em dosagem fixa de 1 g.L⁻¹, os resultados tendem a ser maiores quando a velocidade de mistura rápida aumenta, conforme Figura 19. O contrário é observado na Figura 21, quando em dosagem fixa de 3 g.L⁻¹.

Figura 19 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função de v e pH, considerando dosagem = 1 g.L⁻¹ (nível -1).

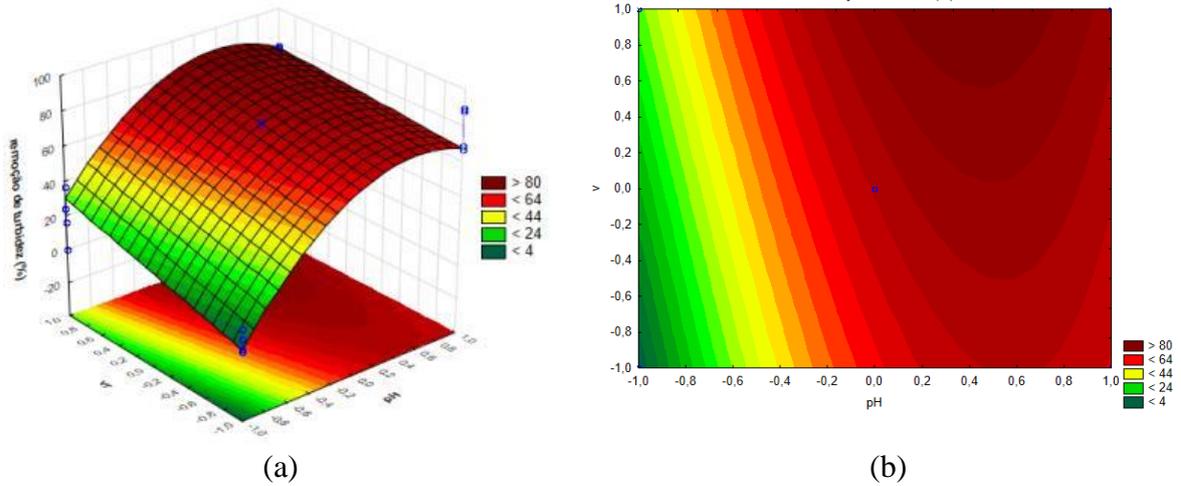


Figura 20 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função de v e pH, considerando dosagem = 2 g.L⁻¹ (nível 0).

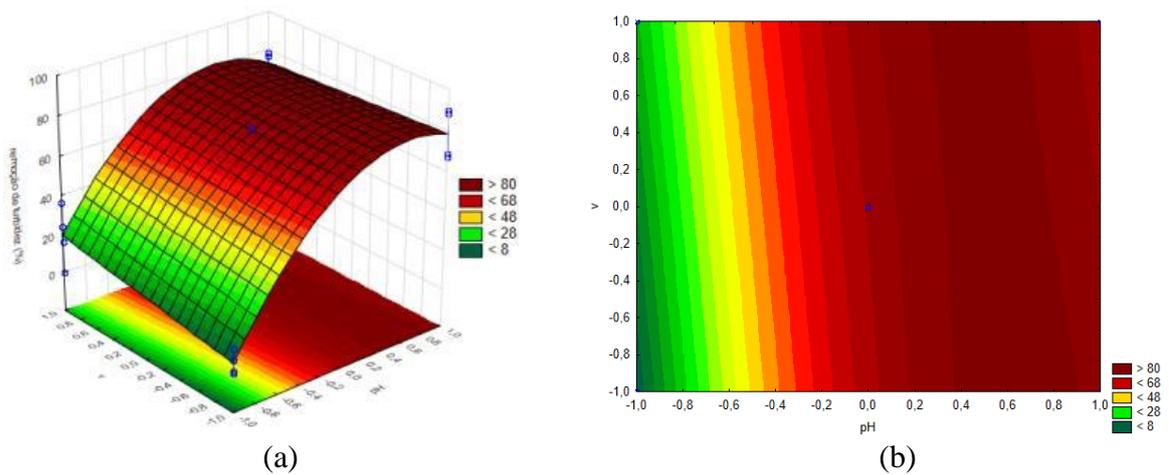
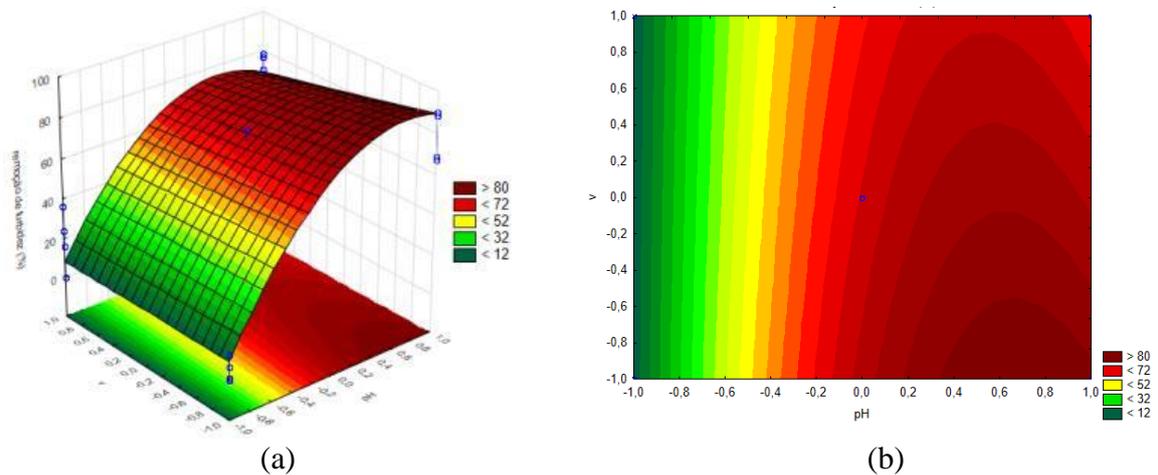


Figura 21 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função de v e pH, considerando dosagem = 3 g.L⁻¹ (nível +1).



Nas Figuras 22, 23 e 24 as superfícies de resposta e curvas de contorno relacionam a velocidade de mistura rápida (v), dosagem e a remoção de turbidez. Para cada superfície plotada, foi considerado pH fixo nos níveis -1,0 e +1, respectivamente. Os melhores resultados ($>88\%$) ocorrem em pH 9 quando a velocidade v e a dosagem estão próximas a 120 rpm e 3 g.L⁻¹, conforme mostrado na Figura 24.

Figura 22 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de turbidez em função de v e dosagem, considerando pH =5 (nível -1).

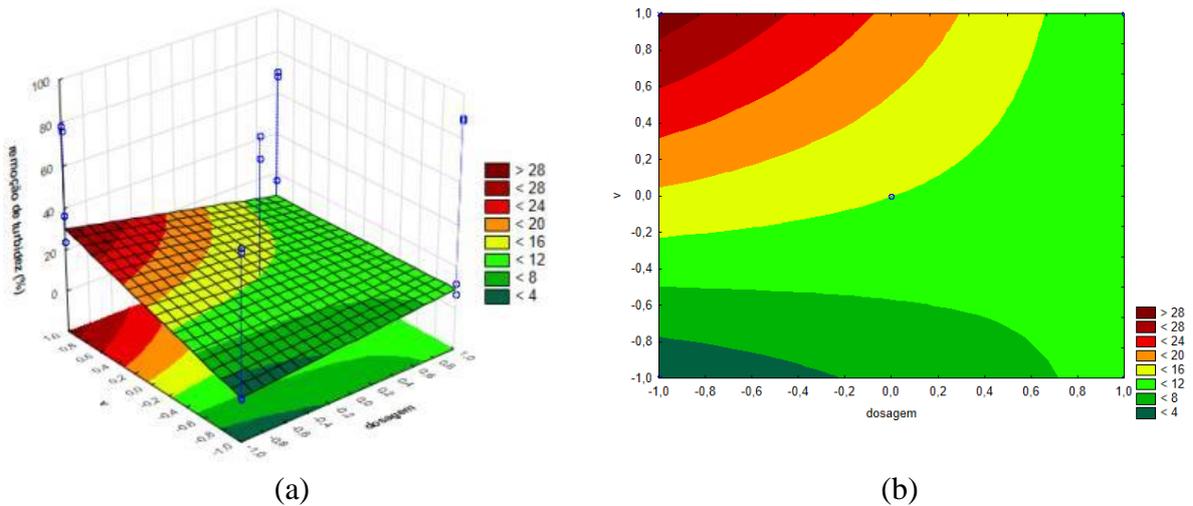


Figura 23 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de turbidez em função de v e dosagem, considerando pH=7 (nível 0).

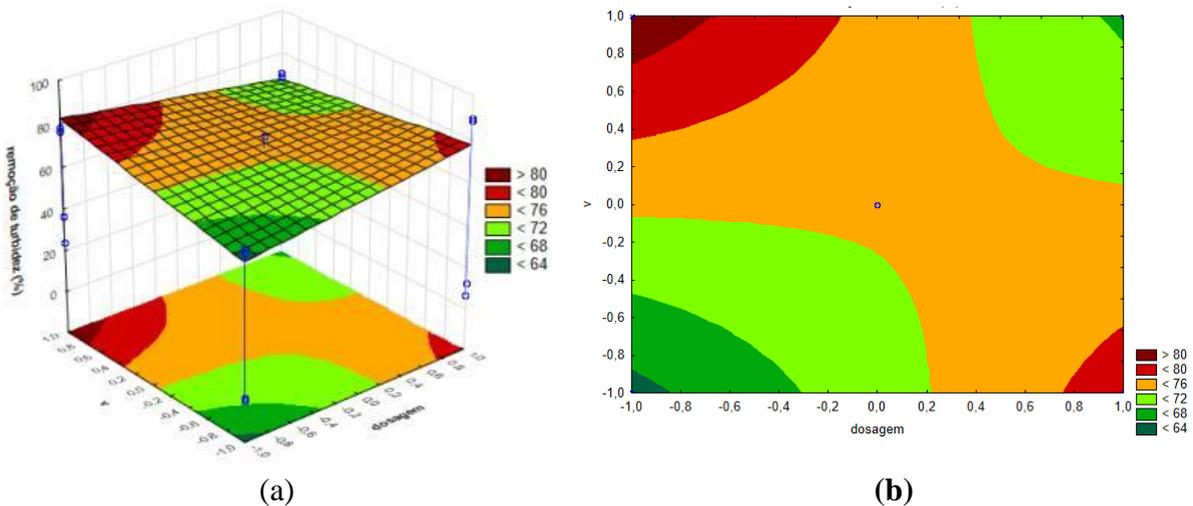
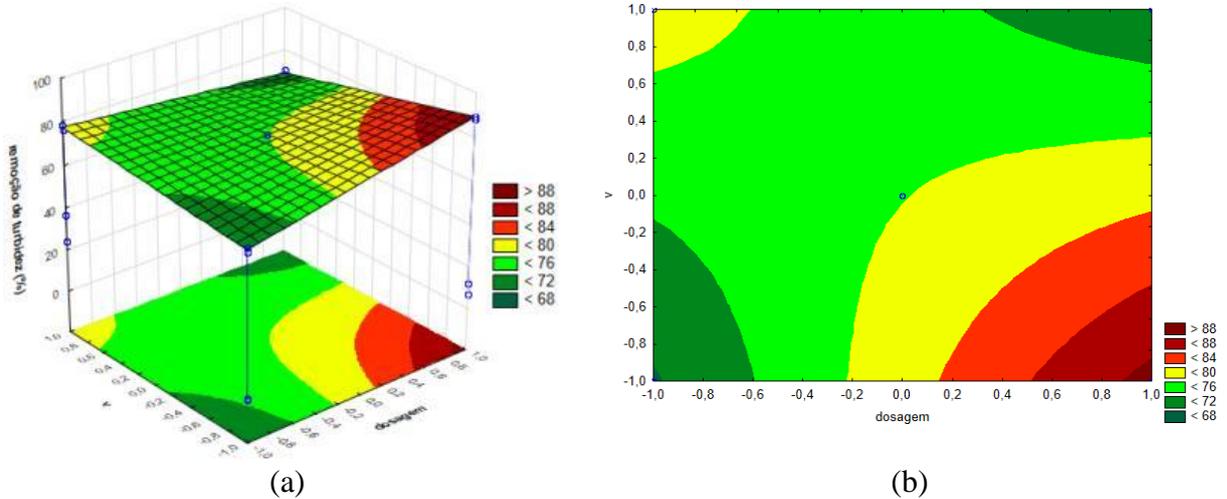


Figura 24 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de turbidez em função de v e dosagem, considerando pH =9 (nível +1).



REMOÇÃO DE DQO

A Tabela 12 mostra os resultados da ANOVA para eficiência de remoção de cor. Segundo esses dados, o modelo que considerou a influência quadrática se adequou melhor, uma vez que a falta de ajuste não foi significativa, quando comparado a análise que considerava apenas a modelagem linear e interações até três fatores. Observou-se também através do valor de “p”, quais fatores e suas interações têm efeito significativo no processo.

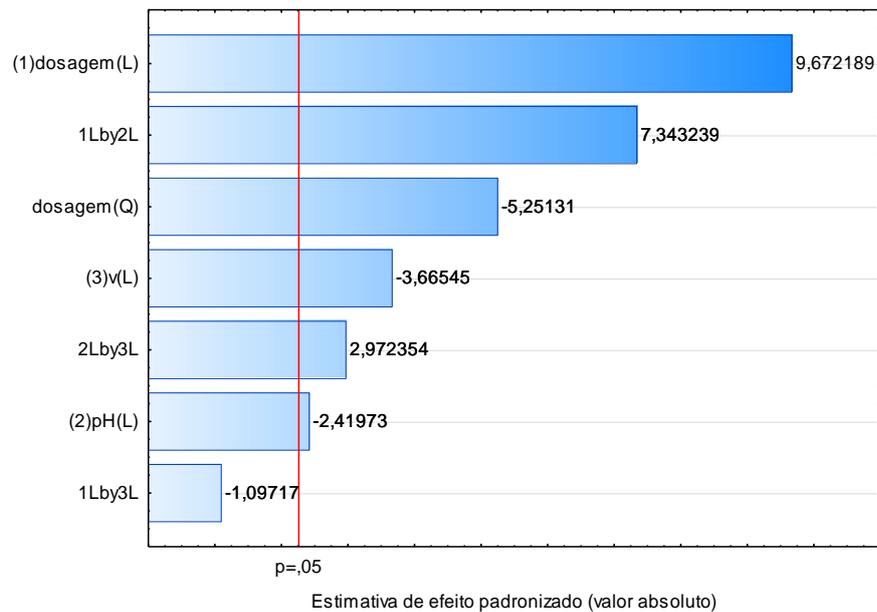
Tabela 12 - Resultados da ANOVA para a variável de resposta remoção de DQO.

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcalc
Regressão (R)	1058,308	7	151,187	31,997
Resíduos (r)	47,25	10	4,725	-
Falta de ajuste (faj)	0,647	1	0,647	0,125
Erro Puro (ep)	46,603	9	5,178	-
Total SQ	1105,558	17	-	-
% Variação explicada	95,7			
% Máxima de variação explicável	95,8			

A porcentagem de variação explicada (95,7) está muito próxima a máxima variação explicável (95,8), e, portanto, o modelo se mostrou satisfatório. O teste F da regressão (MQ_R/MQ_r) foi superior ao $F_{7,10}$ tabelado (3,14). Além disso, o F calculado para falta de ajuste 0,125 (MQ_{fa}/MQ_{ep}) mostrou-se inferior ao valor tabelado de $F_{1,9}$ (5,12). Sendo assim, o modelo se adequou bem aos resultados experimentais.

Segundo o diagrama de Pareto na Figura 25, apenas a interação entre dosagem (L) e velocidade de mistura rápida (v (L)) não apresentaram efeito significativo. A dosagem, quando linear, apresenta efeito significativo de maior proporção, seguido da interação da dosagem quadrática e do pH, respectivamente. O pH, e sua interação com a velocidade de mistura rápida, também apresentam significância, porém em menor destaque.

Figura 25 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para remoção de DQO.



O modelo estatístico para remoção de DQO (%) apresentado na Equação 8 foi obtido através da regressão dos dados experimentais e levando em consideração as variáveis e interações que apresentaram significância igual ou superior a 95% (ou $p < 0,05$).

$$E\%DQO = 42,2511 - 2,0852x_1 - 1,3766x_2 + 5,5024x_3 - 8,9622x_3^2 + 4,1775x_1x_2 + 1,6909x_2x_3 \quad (8)$$

em que E%DQO é a remoção percentual de DQO, x_1 a velocidade de mistura rápida (rpm); x_2 , o pH; e x_3 , a dosagem (g.L^{-1}). No modelo, o domínio está codificado, pertencendo ao intervalo $[-1;1]$. Sendo assim, $D(x_1, x_2, x_3) = \{x \in \mathbb{R} / -1 \leq x \leq 1\}$.

Nas Figuras 26, 27 e 28 as superfícies de resposta e curvas de contorno relacionam a dosagem, pH e a remoção de DQO. Para cada superfície plotada, foi considerado velocidade de mistura rápida (v) nos níveis -1,0 e +1, respectivamente. De acordo com a Figura 26, os

melhores resultados (>50%) são alcançados considerando velocidade (v) fixa em 120 rpm, com pH próximos a neutralidade (nível 0) e dosagem em torno de 3 g.L^{-1} (nível +1).

Figura 26 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de DQO em função da dosagem e do pH, considerando $v = 120 \text{ rpm}$ (nível -1).

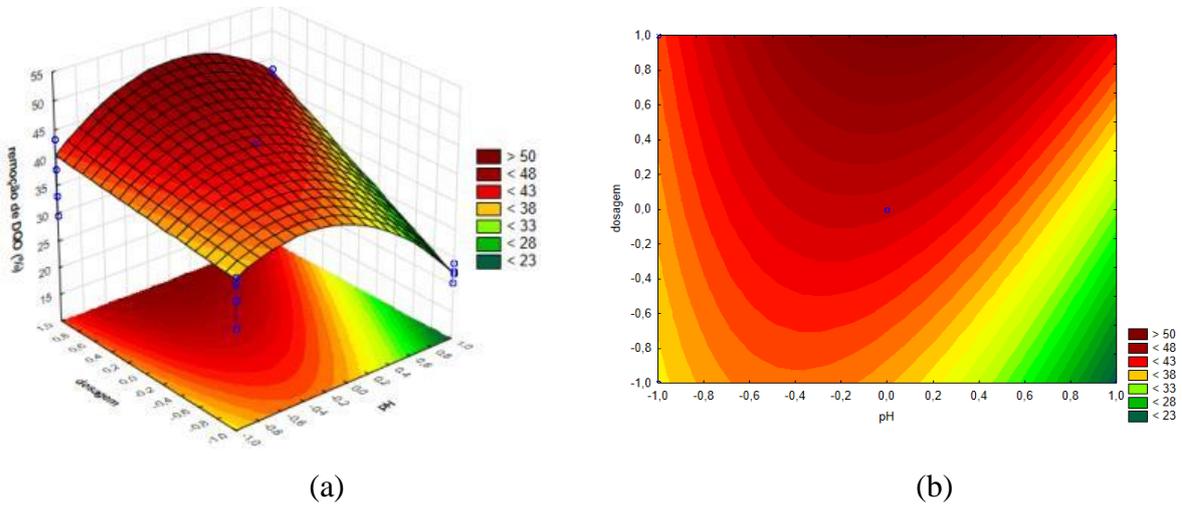


Figura 27 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de DQO em função da dosagem e do pH, considerando $v = 150 \text{ rpm}$ (nível 0).

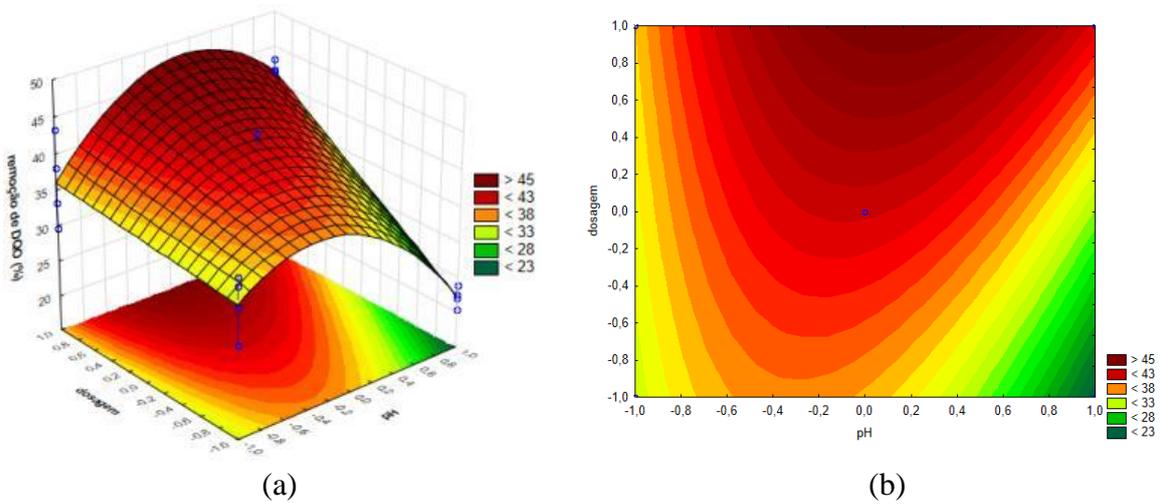
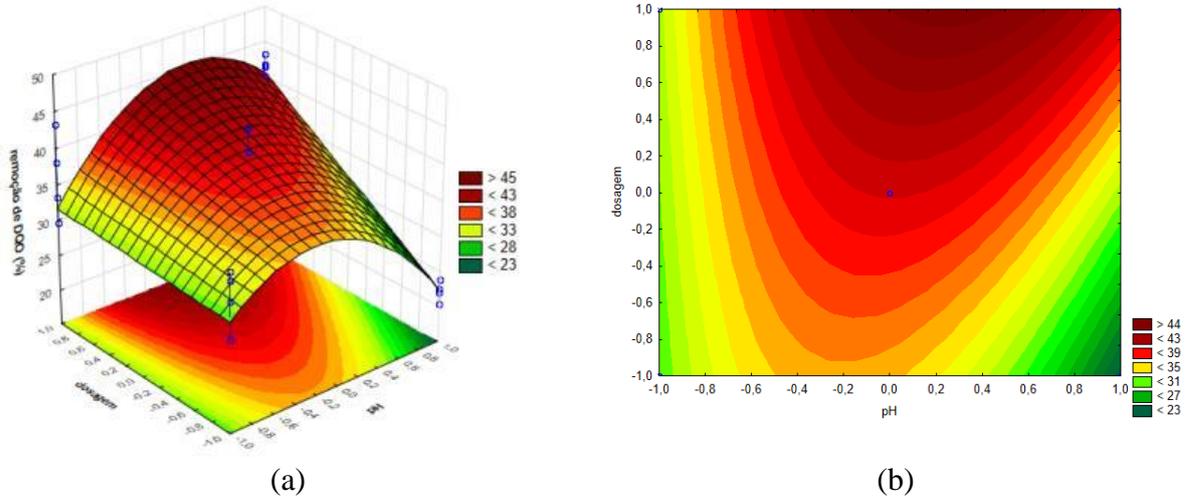


Figura 28 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de DQO em função da dosagem e do pH, considerando $v=180$ rpm (nível +1).



Nas Figuras 29, 30 e 31 as superfícies de resposta e curvas de contorno relacionam a velocidade de mistura rápida (v), pH e a remoção de cor. Para cada superfície plotada, foi considerada dosagem nos níveis -1,0 e +1, respectivamente.

Figure 29 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de DQO em função da v e do pH, considerando dosagem = 1 g.L^{-1} (nível -1).

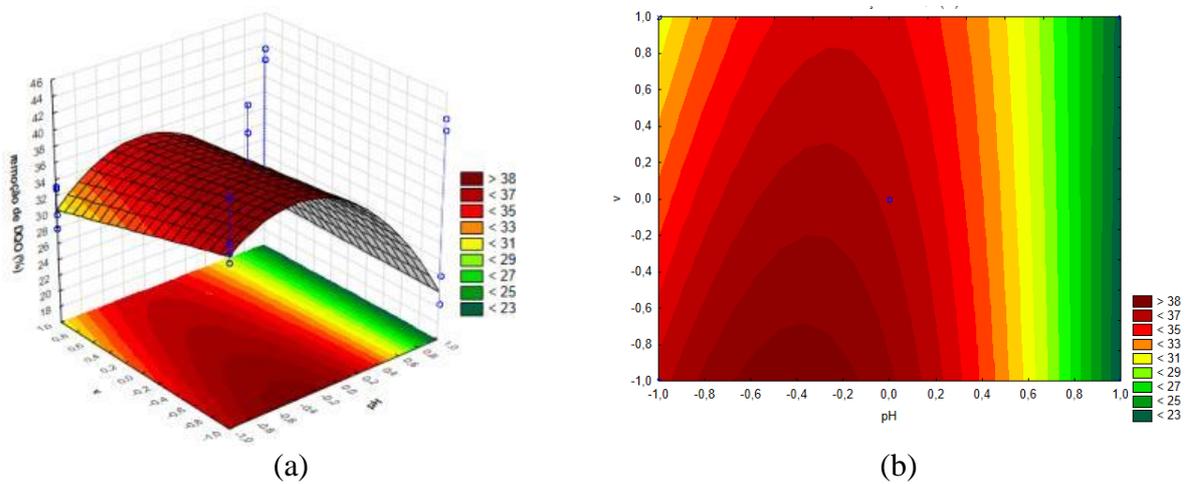


Figura 30 - Superfície (a) e contorno de resposta (b) da variável remoção de DQO em função da v e do pH, considerando dosagem = 2 g.L⁻¹ (nível 0).

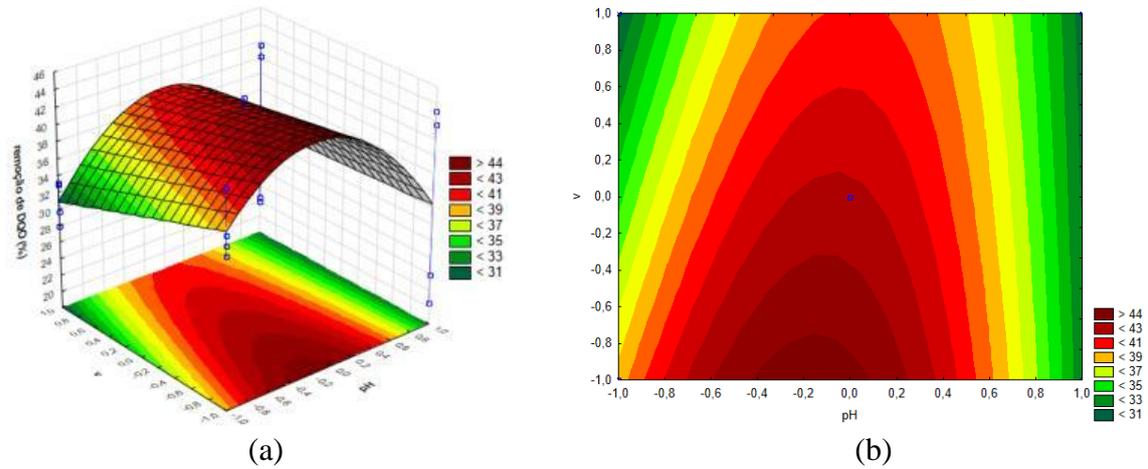
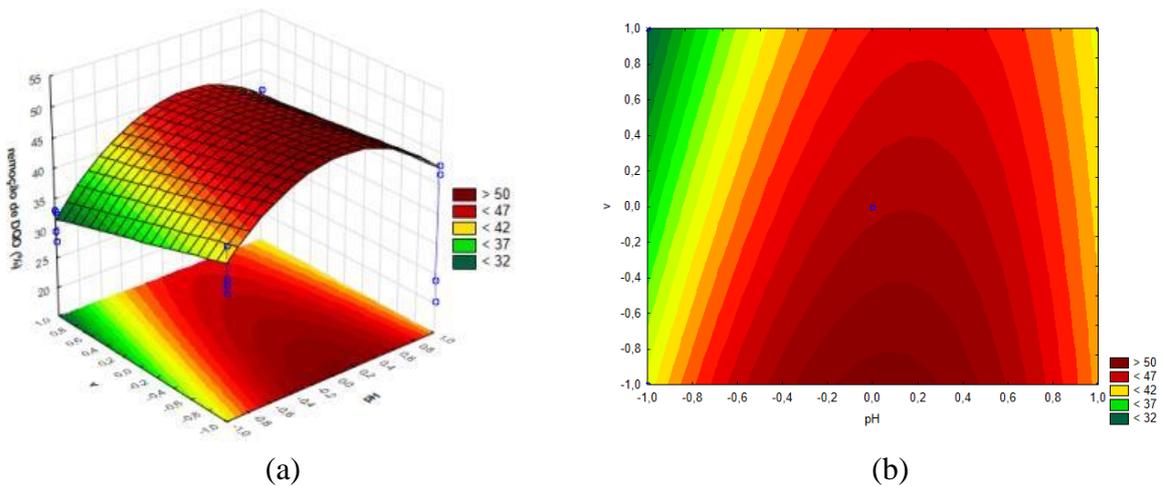


Figura 31 - Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) da variável remoção de DQO em função da v e do pH, considerando dosagem = 3 g.L⁻¹ (nível +1).



Conforme Figura 31, os melhores resultados (>50%) podem ser obtidos considerando dosagem fixa em 3 g.L⁻¹.

Aplicação de fotocatalise heterogênea ao lixiviado pré-tratado por coagulação

O lixiviado pré-tratado pela melhor condição obtida através dos planejamentos fatoriais para o biocoagulante e o policloreto de alumínio foi submetido à fotocatalise heterogênea em reator de plano inclinado. Além da remoção de DQO, também foi avaliada a remoção de cor e turbidez no decorrer do tempo.

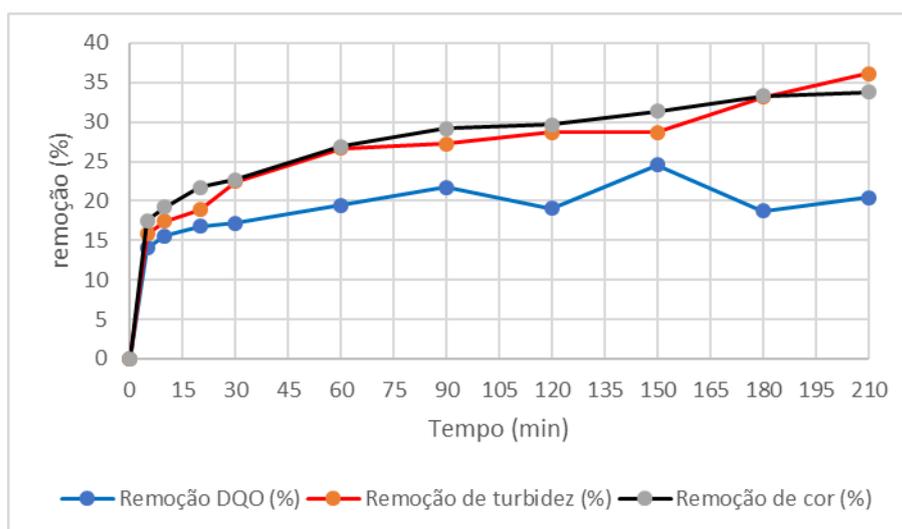
Primeiramente, buscou-se reproduzir o experimento de fotocatalise heterogênea de Moraes (2018) para o lixiviado bruto de Caruaru/PE. O autor apresentou resultados elevados

de remoção de DQO por este processo. Na condição otimizada (pH 4 e 210 minutos), a remoção de DQO do lixiviado de Caruaru, à época do experimento, foi superior a 65%.

No entanto, neste trabalho, esses percentuais de remoção não foram atingidos quando se tentou reproduzir o experimento de Moraes (2018). Uma possível explicação para isso é que as características do lixiviado são variáveis com o tempo o que pode não contribuir para o rendimento de um processo de tratamento.

O gráfico da Figura 32 apresenta a cinética de remoção de cor, turbidez e DQO em 210 minutos de reação, sendo possível observar que as remoções até o tempo de 210 minutos alcançaram valores de 34%, 36% e 20%, respectivamente. A remoção de DQO foi abaixo do obtido por Moraes (2018).

Figura 32 - Cinética de remoção de cor, turbidez e DQO durante a fotocatalise heterogênea sobre o lixiviado bruto.



É possível observar que há oscilação na remoção de DQO durante o intervalo de tempo avaliado. Tal oscilação alcança valor de remoção máxima próximo a 25% em 150 minutos. Moraes (2018) também observou oscilações nas cinéticas realizadas. Tal comportamento pode ser justificado por formação de compostos intermediários durante o processo fotocatalítico (GOGATE E PANDIT, 2003).

Jia *et al.* (2010) estudaram o processo fotocatalítico heterogêneo por 72 horas em lixiviado que apresentava DQO de 2440 mg O₂.L⁻¹, ao final obtiveram remoção de DQO e de cor em 60% e 90%, respectivamente, em concentração de 2g/L de catalisador e pH 4, contudo a remoção de DQO nas primeiras 5 horas ficou abaixo de 30%. Para remoção de cor, os

resultados ficaram abaixo dos 50% nas primeiras 5 horas. Logo, para a o intervalo de tempo estudado neste trabalho, os resultados se aproximaram da literatura.

Costa *et al.* (2013) ao estudar processos fotocatalíticos heterogêneos com TiO_2 em lixiviado contendo DQO de 2869 mg.L^{-1} não obteve boas remoções de Carbono Orgânico Não Purgavel (NPOC), um parâmetro derivado do Carbono Orgânico Total.

A condição de pré-tratamento escolhida para cada coagulante considerou o melhor desempenho de remoção dos três parâmetros avaliados (cor, turbidez e DQO). Para o biocoagulante a condição escolhida foi aquela que utilizou dosagem de $0,50 \text{ g.L}^{-1}$, pH 5 e agitação de 180 rpm (ensaio 3). Para o policloreto de alumínio, a condição ótima considera dosagem 3 g.L^{-1} , pH 9 e velocidade de mistura rápida de 120 rpm (ensaio 4).

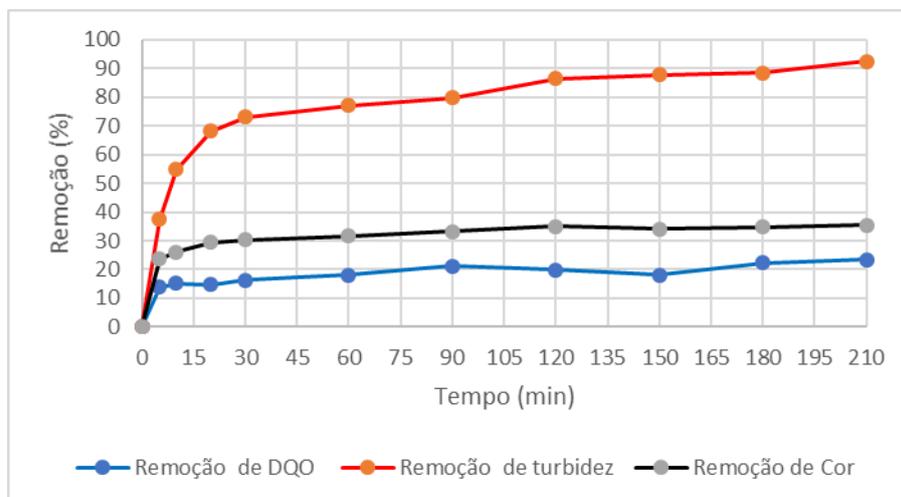
A Figura 33 representa a cinética para a remoção dos parâmetros avaliados na fotocatalise heterogênea do lixiviado pré-tratado com o biocoagulante. As características deste lixiviado pré-tratado foram as seguintes: cor 1310 uH, turbidez 44,2 NTU e DQO de $3164 \text{ O}_2 \text{ mg.L}^{-1}$. Os percentuais de remoção representados no gráfico são relativos aos valores de cor, turbidez e DQO do lixiviado pré-tratado (tempo 0).

Observou-se que a remoção de turbidez atingiu valores de 90% em relativo ao lixiviado pré-tratado, e uma remoção global de turbidez (coagulação+fotocatalise heterogênea) de 95%. Deste percentual, apenas a coagulação foi responsável por 59%, o que significa que a fotocatalise heterogênea contribuiu para a remoção de turbidez.

Para remoção de cor foram atingidos valores próximos a 35%, semelhante ao obtido no tratamento do lixiviado bruto em 210 minutos de reação. Porém no lixiviado pré-tratado, a remoção de cor se estabilizou a 120 minutos, enquanto na fotocatalise do lixiviado bruto, a remoção de cor não havia se estabilizado dentro do intervalo de tempo estudado. A remoção global atingiu valores de 72%. Este valor é próximo ao obtido apenas com a coagulação de 64%, ou seja, a fotocatalise contribuiu apenas com 8% da remoção global de cor do lixiviado em questão.

Em relação a remoção de DQO, as oscilações não foram amplas como no lixiviado bruto, chegando a valores próximos a 23% no tempo de 210 minutos. Em termos de remoção global, os dois tratamentos totalizaram 49%. Apenas a coagulação obteve 32% de remoção global, não repetindo os resultados atingidos através do planejamento fatorial.

Figura 33 - Cinética de remoção de cor, turbidez e DQO durante a fotocatálise sobre lixiviado pré-tratado por biocoagulante.

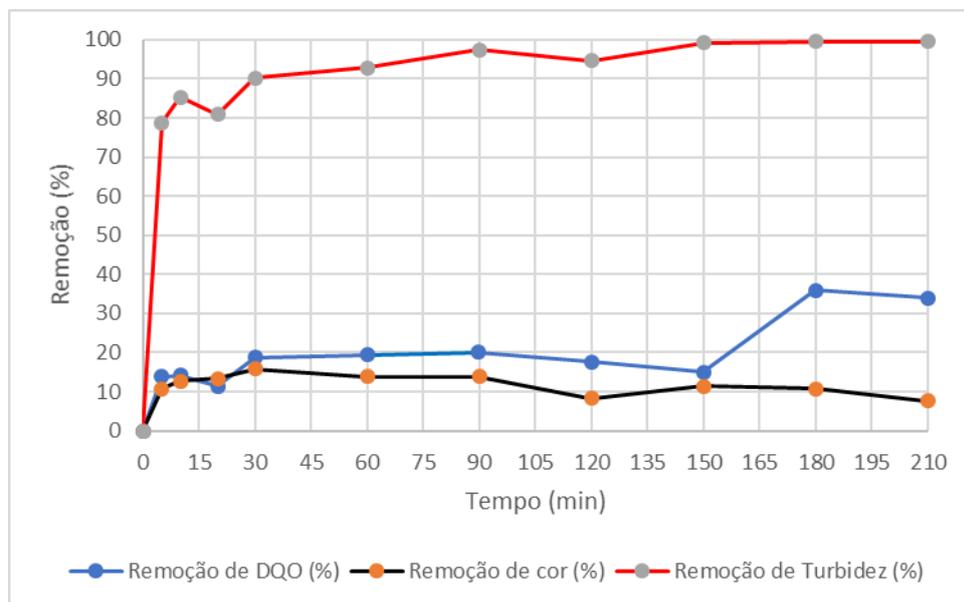


A Figura 34 apresenta os resultados da fotocatálise heterogênea para lixiviado pré-tratado com o policloreto de alumínio. Esse efluente apresentou as seguintes características: cor 790 uH, Turbidez 8,34 e DQO 3122 mg O₂.L⁻¹. Os resultados são relativos aos valores iniciais de cor, turbidez e DQO do lixiviado pré-tratado (tempo 0). Observou-se que a remoção de turbidez atingiu valores próximos a 100% em relação a turbidez do efluente pós-coagulação.

Para remoção de cor, o tratamento a fotocatálise heterogênea com lixiviado pré-tratado por policloreto de alumínio alcançou valores máximos de 15%, abaixo do obtido na fotocatálise do lixiviado bruto e do pré-tratado por biocoagulante. A remoção de cor foi diminuindo até o final do experimento, atingindo apenas 10%, enquanto no lixiviado pré-tratado por biocoagulante essa remoção conseguiu se manter próximo a 35%. Pode-se dizer que a fotocatálise do lixiviado pré-tratado com policloreto de alumínio não contribuiu como o esperado para a redução da cor, sendo a etapa de coagulação responsável pela maior parte da remoção de cor neste sistema.

Ocorreram oscilações na remoção de DQO, assim como na fotocatálise aplicada ao lixiviado bruto. Contudo, o processo conseguiu atingir valores de remoção próximos a 35% no tempo de 180 minutos, resultado superior à fotocatálise de lixiviado bruto e do pré-tratado por biocoagulante. Somando os resultados do policloreto de alumínio e da fotocatálise, houve uma redução global de aproximadamente 60% de DQO, sendo o processo de coagulação responsável por 32% da remoção global.

Figura 34 - Cinética de remoção de cor, turbidez e DQO durante a fotocatalise sobre lixiviado pré-tratado com policloreto de alumínio.



Testes de Germinação

Os resultados apresentados na Tabela 13 são dos testes de toxicidade ao qual foram submetidos o lixiviado sem tratamento (bruto), com tratamento por fotocatalise heterogênea (FCH), por biocoagulação (BIOC) otimizado, por policloreto de alumínio (PCA) otimizado, e por tratamento com cada coagulante estudado seguido de fotocatalise heterogênea (BIOC+FCH e PCA+FCH).

Segundo Young *et al.* (2012), o valor de ICR pode ser categorizado em três classificações, de acordo com os efeitos tóxicos observados: inibição no crescimento da radícula ($0 < IGR < 0,8$), sem efeito significativo ($0,8 < IGR < 1,2$) e estimulação do crescimento da raiz ($IGR > 1,2$).

De acordo com os resultados obtidos para lixiviado bruto, as concentrações de 1% e 3% não apresentaram efeito significativo de toxicidade para a espécie de alface. Contudo a concentração 10% apresentou ICR abaixo de 0,8, ou seja, nessa concentração o lixiviado já apresenta efeito de inibição de crescimento para a espécie. Nas demais concentrações o efeito inibidor do lixiviado foi máximo, não havendo germinação de sementes.

Tabela 13 - Resultados dos testes de toxicidade do lixiviado bruto e tratado.

EFLUENTE	Concentração do efluente tratado				
	1%	3%	10%	30%	100%
BRUTO					
ICR	0,89	0,91	0,51	0,00	0,00
IG (%)	85,35	86,72	38,76	0,00	0,00
FCH					
ICR	0,88	0,72	0,00	0,00	0,00
IG (%)	84,29	71,63	0,00	0,00	0,00
BIOC					
ICR	0,87	0,58	0,00	0,00	0,00
IG (%)	82,52	52,94	0,00	0,00	0,00
BIOC+FCH					
ICR	0,80	0,64	0,00	0,00	0,00
IG (%)	79,72	63,93	0,00	0,00	0,00
PCA					
ICR	1,05	1,06	0,00	0,00	0,00
IG (%)	104,76	105,67	0,00	0,00	0,00
PCA+FCH					
ICR	0,75	0,08	0,00	0,00	0,00
IG (%)	66,39	1,78	0,00	0,00	0,00

BIOC: Biocoagulante; PCA: Policloreto de Alumínio FCH: Fotocatálise Heterogênea.

Após o tratamento por fotocatalise heterogênea, apenas a o efluente tratado em concentração 1% não apresentou efeito significativo de toxicidade na alface, por outro lado, na concentração 3% apresentou efeito de redução do crescimento da radícula. Comparando aos resultados de toxicidade do lixiviado bruto, a fotocatalise aumentou a toxicidade do lixiviado.

Para o lixiviado tratado por biocoagulação, apenas na concentração de 1% não houve toxicidade significativa para as sementes de alface. Após o tratamento por fotocatalise heterogênea, a esta concentração também não apresentou efeito significante sobre as sementes, contudo o valor do ICR está no limite do intervalo que considera o efeito não significativo.

O tratamento com policloreto de alumínio se mostrou não tóxico apenas nas nas concentrações 1% e 3% do lixiviado tratado. Quando seguido por fotocatalise heterogênea, todas as concentrações apresentaram valor de ICR equivalente a inibição parcial ou total do crescimento de radículas.

Esperava-se que o processo fotocatalítico diminuiria a toxicidade do lixiviado bruto e pré-tratado. Porém não foi o que se observou neste trabalho. Segundo Rizzo (2011), os processos oxidativos avançados nem sempre resultam em mineralização completa da matéria orgânica, mas sim em produtos intermediários que podem ser mais tóxicos do que os compostos antes da degradação. Vogna *et al.* (2004), ao aplicar fotocátalise homogênea (H_2O_2/UV) para degradação do fármaco carbamazepina, gerou como compostos intermediários a acridina, mais tóxica e perigosa que a substância anterior.

Também se esperava que a toxicidade apresentada com o tratamento por biocoagulação fosse menos tóxica que pelo uso do policloreto de alumínio. Contudo, verificou-se o contrário. Nascimento (2013), ao estudar a aplicação da quitosana e do sulfato de alumínio em lixiviados pré-tratados biologicamente, verificou que o lixiviado ficou mais tóxico ao peixe *Poecilia reticulata* quando tratado por quitosana. Porém apresentou estimulação à produção de biomassa para espécie macrófita *Lemna minor*.

Mioduski (2014) avaliou a toxicidade de extratos da semente de moringa oleífera para *Daphnia magna* e *Artemia salina lench*. Os extratos avaliados foram o aquoso, salino da semente integral e extrato salino da semente sem óleo. O extrato aquoso foi o único que não apresentou toxicidade para *Daphnia magna*, já os extratos salinos apresentaram toxicidade aguda em concentrações acima de 300 mg.L^{-1} para a espécie. Nenhum dos extratos apresentaram toxicidade para *Artemia salina lench*.

3.4 CONCLUSÃO

Dentro do intervalo das variáveis estudadas no planejamento fatorial foi possível encontrar as condições ótimas do uso de biocoagulante para remoção de cor, turbidez e demanda química de oxigênio do lixiviado do aterro sanitário de Caruaru. Há necessidade de maiores estudos para afirmar a aplicabilidade do biocoagulante em grande escala. Foi alcançado valores de remoção de cor médios de 70% na condição de pH ácido e dosagem do biocoagulante. Já a remoção de DQO máxima alcançada não superou 48%. Portanto, para alcançar remoções superiores, exigidas pelos órgãos ambientais, é necessária a associação deste processo com outra técnica de tratamento.

Associado ao processo fotocatalítico, a remoção global de cor não aumentou significativamente, contudo houve um aumento de 31% para 49% de remoção global de DQO. Em relação a turbidez observou-se aumento de remoção de turbidez de 59% para 95%.

Para o policloreto de alumínio, o planejamento fatorial apontou como melhor condição a dosagem de 3g.L^{-1} , pH 9 e velocidade de mistura rápida de 120 rpm, cujos resultados para remoção de cor, de turbidez e de DQO alcançaram valores de 77%, 89% e 42%, respectivamente.

Como visto nos resultados, o lixiviado pré-tratado por policloreto de alumínio melhorou a remoção de DQO no processo fotocatalítico. Sem o pré-tratamento, a remoção de DQO por TiO_2/UV ficou em torno de 20%. Após a coagulação, o rendimento aumentou para 35%. Na remoção global, a fotocatalise foi responsável por quase metade da remoção de DQO nesse sistema. O objetivo de fazer o pré-tratamento e compará-lo era verificar se ocorreria alguma melhora no desempenho, principalmente na diminuição da demanda química de oxigênio, parâmetro de difícil remoção por processos físico-químicos convencionais.

Os testes de germinação em alface apontaram inibição dos lixiviados tratados por biocoagulante e por fotocatalise, e a associação de ambos, sobre o desenvolvimento das sementes, exceto para a diluição de 1%. O lixiviado bruto e o tratado por policloreto de alumínio não apresentou inibição nas diluições de 1% e 3%. Já a associação de PCA com fotocatalise heterogênea se mostrou inibitória à germinação das sementes em todas as diluições estudadas.

REFERÊNCIAS

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21.ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

AMOR, C., TORRES-SOCÍAS, E., PERES, J.A., MALDONADO, M.I., OLLER, I., MALATO, S., LUCAS, M.S. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, 286, p. 261-268, 2015.

BAIJU, A., GANDHIMATHI, R., RAMESH, S.T., NIDHEESH, P.V. Combined heterogeneous electro-fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, 210, p.328-337, Jan, 2018.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 201-296, 2002.

BATISTA, G., CERVANTES, T.N.M., MOORE, G.J., SANTANA, H. Fotocatalise aplicada no estudo da descoloração e remoção da DQO dos percolados de aterro sanitário. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 2, p. 121-130, Jul/Dez, 2014.

BRASIL. MINISTÉRIO DAS CIDADES - SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL (ORG.). **Resíduos Sólidos: projeto, operação e monitoramento de aterros sanitários: guia do profissional em treinamento: nível 2**. Belo Horizonte: ReCESA, 2008.

COSTA, M.P.D., PANCOTTO, J.V.S., ALCÂNTARA, M.A.K., CAVALCANTI, A.S., GUIMARÃES, O.L.C., IZÁRIO FILHO, H.J. Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂) versus catálise homogênea (H₂O₂). **Ambiente & Água**, v.8, n. 1, p. 290-306, 30 Abr. 2013.

DENG, Yang; ENGLEHARDT, James D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, n. 20, p.3683-3694, dez. 2006.

DI MARIA, F. SISANI, F. A life cycle assessment of conventional technologies for landfill leachate treatment. **Environmental Technology & Innovation**, 8, p. 411-422, Set, 2017

FEREIRA, D.S. **Estudo comparativo da coagulação/floculação e eletrocoagulação no tratamento de lixiviado de aterro**. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação de mestrado- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro 2013.

FERREIRA, Andréa Pacheco. **Degradação do fármaco cloridrato de tetraciclina via processos oxidativos avançados**. 2015. 105 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologias e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

GAO, J., OLOIBIRI, V., CHYS, M., AUDENAERT, W., DECOSTERE, B., HE, Y., VAN LANGENHOVE, H., DEMEESTERE, K., VAN HULLE, S. W. H. (2014). The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 14(1), 93–122. doi:10.1007/s11157-014-9349-z

GHAFAARI, S., AZIZ, H.A., ISA, M.H., ZINATIZADEH, A.A. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminium chloride (PAC) and alum. **Journal of Hazardous Materials**, 163, p. 650-656, 2009.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2003.

JIA, C., WANG, Y., ZHANG, C., QIN, Q. UV-TiO₂ Photocatalytic Degradation of Landfill leachate. **Water Air Soil Pollut**, 217, p. 375-385, 2011.

KJELDSEN, P. BARLAZ, M.A. ROOKER, A.P. BAUN, A. LEDIN, A. CHRISTENSEN, T. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. **Environmental Science and Technology**, 32(4), p. 297-336, 2002.

KURNIAWAN, T; LO, W; CHAN, G. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p.80-100, 28 fev. 2006.

- LANGE, L.C., ALVES, J.F., AMARAL, M.C.S., MELO JÚNIOR, W.R, Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton, **Eng Sanit Ambient**, v.11, n.2, p. 175-183, abr/jun. 2006.
- LUCENA, L.G., ROCHA, E.M.R. Processo Foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados. **Revista DAE**, 200, p.49-63, 2015.
- LUCENA, L.G., ROCHA, E.M.R., SILVA, F.L.H., CAHINO, A.M, Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários, **Eng Sanit Ambient**, v.23, n.3, p.499-507, maio/jun. 2017.
- MARAÑÓN, E. CASTRILLÓN, L. FERNÁNDEZ-NAVA, Y. FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A. Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant. **Journal of Hazardous Materials**, 156, p. 538-544, Jan, 2008.
- MARAÑÓN, E. CASTRILLÓN, L. FERNÁNDEZ-NAVA, Y. FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A. Colour, turbidity and COD removal from old landfill leachate by coagulation-flocculation treatment. **Waste Management & Research**. 28, p. 731-737, 2010.
- MERABET, S., BOUZAZA, A., WOLBERT, D. Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process-influence of some operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, 166, p.1244-1249, 2009.
- MIODUSKI, J. **Avaliação da toxicidade de extratos da semente de moringa oleifera lam. frente aos organismos *Daphnia magna straus.* e *Artemia salina lench.*** Curitiba, 2014. Dissertação de mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná -UTFPR, Curitiba, 2014.
- MORAIS, Maria Monize de. **Influência das características físico-químicas de lixiviados na eficiência de tratamento por processos oxidativos avançados.** Recife, 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Centro de Tecnologias e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, 2018.
- NASCIMENTO. I.O.C. **Avaliação do processo de coagulação-floculação de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes.** Salvador, 2013. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador 2013.
- NE10. **Estudo será realizado para expansão do aterro sanitário de Caruaru.** Disponível em: <<https://noticias.ne10.uol.com.br/interior/agreste/noticia/2018/07/09/estudo-sera-realizado-para-expansao-do-aterro-sanitario-de-caruaru-726400.php>>. Acesso em: 28 de outubro de 2018.
- OLIVEIRA, Z.L. **Lixiviado de aterro sanitário tratado com extratos de moringa oleifera lam isolados e combinados com *Abelmoschus esculentus l. moench* e biossurfactante.** Recife. 2015. Tese de doutorado – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.
- OLOIBIRI, V., UFOMBA, I., CHYS, M., AUDENAERT, W., DEMEESTEREE, K., VAN HULLE, S.W.H. A comparative study on the efficiency of ozonation and coagulation-flocculation as pretreatment to activated carbon adsorption of biologically stabilized landfill leachate. **Waste Management**, 43, p.335-342, 2015.
- PENG, Y. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry** (2013), v.10, n.2, pS2567-S2574, Mai, 2017.

PEREIRA, L., PEREIRA, R., OLIVEIRA, C. S., APOSTOL, L., GAVRILESCU, M., PONS, M. N., ZAHRAA, O., ALVES, M. M. UV/TiO₂ Photocatalytic degradation of xanthene dyes. **Photochemistry and Photobiology** 89, p. 33–39, 2012.

POSTACCHINI, L. CIARAPICA, F.E. BEVILACQUA, M. Environmental assessment of a landfill leachate treatment plant: Impacts and research for more sustainable chemical alternatives. **Journal of Cleaner Production**, 183, p.1021-1033, Feb, 2018.

RENOU, S., POULAIN, S., GIVAUDAN, J.G., MOULIN, P. Treatment process adapted to stabilized leachates. Lime precipitation-pretreatment-reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, 313, p.9-22, 2008.

RIZZO, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, 45(15), 4311–4340.

ROCHA, Etienne Elayne Meireles da. **Precipitação química associada aos processos de tratamento de lixiviados**. 2013. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, Centro de Tecnologias e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

TELLES, C. A.S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2010. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

VOGNA, D., MAROTTA, R., ANDREOZZI, R., NAPOLITANO, A., & D' ISCHIA, M. (2004). Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere**, 54(4), 497–505.

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

ZHANG, Siyuan et al. Effects of aeration and leachate recirculation on methyl mercaptan emissions from landfill. **Waste Management**, [s.l.], v. 68, p.337-343, out. 2017.

4 REMOÇÃO DE CORANTE AZO VIA ADSORÇÃO POR BIOCARVÃO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DE MADEIRA

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho adsorptivo do carvão obtido a partir da gaseificação de resíduos de madeira em uma solução de corante Indosol Black NF1200. O estudo foi realizado por meio de um planejamento fatorial 2^2 , tendo como variáveis de controle: pH e granulometria de adsorvente. Testes em batelada foram realizados a 200 rpm por 3 horas (28°C). Como variável de saída, foi determinada a remoção da concentração do corante. A melhor condição operacional foi em pH=2 e granulometria de 100 Mesh. Também, foram realizados a determinação da dosagem do adsorvente, bem como o estudo de equilíbrio e cinética de adsorção. Ambos estudos foram conduzidos em meio ácido e básico. Para pH básico (pH=12), concluiu-se que o equilíbrio foi atingido em 3 horas de experimento, o $q_{\text{máx}}$ experimental esteve próximo de 12 mg.g^{-1} , e os dados de equilíbrio ajustaram-se ao modelo de Langmuir. Por outro lado, para testes em pH ácido (pH=2), o equilíbrio foi atingido em 5 minutos de experimento, o $q_{\text{máx}}$ superou o valor de 185 mg.g^{-1} e os dados de equilíbrio ajustaram-se aos modelos de Langmuir e Freundlich. Portanto, o carvão produzido através da gaseificação de resíduos de madeira parece um promissor adsorvente para remoção de corantes azo em efluentes têxteis, em especial quando em valores baixos de pH. Também, para um consumo de 10kg/h de resíduos de madeira, aproximadamente 10 kw são produzidos e 1 Kg de adsorvente é gerado, o que representa uma vantagem do ponto de vista ambiental.

Palavras chave: bioadsorvente, resíduos de madeira, indosol black NF1200, corante azo, indústria têxtil, modelagem experimental, adsorção.

4.1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis consomem elevados volumes de água. Estima-se entre 50 e 100 litros de água por quilograma de produto é usado durante o processo, o que gera uma grande quantidade de efluentes para serem tratados (BARCELLOS *et al.*, 2015). Também, assume-se que, em geral, a indústria têxtil consuma mais de 107 kg de corante por ano, e mais de mil kg destes corantes estão sendo descarregados nos corpos d'água (SADAF; BHATTI, 2014).

Neste contexto, as mais perigosas substâncias presentes nos efluentes têxteis são corantes e pigmentos. Os pigmentos sintéticos são substâncias amplamente utilizadas em muitas indústrias, como a de alimentos, papel e têxtil. Como essas substâncias são desenvolvidas para serem não biodegradáveis, elas representam um sério problema quando descartadas, uma vez que algumas dessas substâncias são tóxicas, mutanogênicas, assim como

carcinogênicas. Mesmo em pequenas concentrações essas substâncias são visíveis e indesejáveis (DJILANI *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2016).

Corantes são geralmente compostos de origem sintética e possuem estrutura química complexa, o que os caracteriza como muito estáveis à exposição ao sol e de difícil biodegradação, o que pode levar à bioacumulação desses resíduos nocivos na cadeia alimentar (DJILANI *et al.*, 2015). Corantes azo, muito comuns na indústria têxtil, geralmente possuem um ou mais grupo azo (-N=N-), que, sob certas condições de degradação, podem formar aminas aromáticas, que são compostos tóxicos (LEECHART *et al.*, 2009).

Atualmente, para a remoção de corantes dos efluentes têxteis são aplicadas técnicas que envolvem tratamentos químicos, físicos e biológicos – ou a combinação desses processos. Entre os processos físicos, um dos mais estudados é a adsorção de corantes por carvão ativado, devido a sua alta eficiência. Contudo, os custos para processar e produzir carvão ativado comercial ainda são caros, o que impulsiona o interesse pelo desenvolvimento de materiais adsorventes alternativos mais baratos e eficazes (HEIBATI *et al.*, 2015). Uma alternativa ambientalmente correta e barata seria o uso de biomassa e resíduos como matéria prima para a produção de biocarvão. Este é definido como um material sólido carbonáceo obtido através da pirólise ou gaseificação de biomassa em atmosfera pobre em oxigênio, à temperatura próximas de 350 °C (Song *et al.* 2016; Kolodynska *et al.* 2017). De acordo com Guzel *et al.* (2017), os custos associados à produção de biocarvão são usualmente considerados mais econômicos em relação à produção de carvão ativado comercial.

A conversão de biomassa pode ocorrer por rotas biológicas e termoquímicas. A conversão termoquímica é considerada uma rota atrativa devido a sua maior quantidade de matéria prima e taxas de conversão mais rápidas (SHAHBAZ *et al.*, 2017). Sabe-se que a gaseificação é um processo termoquímico no qual materiais ricos em carbono são transformados em gás na presença de agente gasoso. É uma tecnologia promissora no tratamento de resíduos sólidos, que tem como principal produto um gás energético (gás síntese), alcatrão e carvão/biocarvão (SOARES *et al.*, 2016). Este último tem várias aplicações, incluindo seu uso como um adsorvente para remoção de contaminantes em meio aquoso, como mencionado anteriormente (BENEDETTI *et al.*, 2017).

De acordo com Shahbaz *et al.* (2017), a gaseificação de biomassa promove a liberdade de escolher diferentes matérias primas, sendo considerado economicamente viável em larga escala de produção, e também apresentando vantagens em promover um meio ambiente limpo

e verde. Através deste processo, além de dar destinação aos resíduos, gera-se energia durante a gaseificação, e se produz biocarvão de boa qualidade.

Neste trabalho, utilizou-se biocarvão obtido da gaseificação de resíduos de madeira provenientes da disposição de móveis, material de construção, entre outras fontes. O objetivo do estudo foi avaliar a capacidade adsortiva deste carvão para a remoção do corante azo Indosol Black NF1200, através de um planejamento fatorial 2^2 do processo adsortivo, tendo como variáveis estudadas: pH do meio e a granulometria do biocarvão. Estudos preliminares de dosagem do adsorvente, bem como cinética e equilíbrio de adsorção do processo também foram avaliados em condições básicas e ácidas.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Resíduos de madeira foram cortados e introduzidos na alimentação do gaseificador de biomassa. Os resíduos de madeira foram convertidos em produtos dentro do gaseificador. O processo de conversão envolve algumas etapas, descritas através das reações químicas apresentadas na Tabela 1 (SHAHBAZ *et al.*, 2017):

Tabela 1 - Reações químicas envolvidas no processo de gaseificação.

Tipo	Reação	Equação	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
Gaseificação do carvão	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	(1)	131,50
Reação de troca gás-água	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	(2)	-41,00
reforma a vapor de metano	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$	(3)	206,00
Reação de Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	(4)	172,00
Metanação	$C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$	(5)	-74,80

Fonte: Adaptado de Shahbaz *et al.* (2017).

Depois de obter o biocarvão da madeira, resultante do processo anterior, a amostra foi triturada em almofariz e sua granulometria classificada em peneiras de 40, 70 e 100 Mesh.

O corante azo utilizado durante os testes de adsorção foi o Indosol Black NF1200, de concentração inicial 50 mg.L⁻¹ (BASERI *et al.*, 2012, HEIBATI *et al.*, 2015, LIU *et al.*, 2016). O pH das soluções preparadas para os ensaios foi ajustado com NaOH a 0,1 M e HCl a 0,1 M. As concentrações das soluções foram determinadas em um espectrofotômetro UV-Vis. Outras soluções estoques de 50 mg.L⁻¹ foram preparadas com pH 2 e 12.

O comprimento de onda característico da solução de corante foi 475 nm para pH 2 (curva de calibração $R^2=0,999$). Outra curva foi obtida para pH 12, uma vez que houve um deslocamento do comprimento de onda característico para 585 nm (curva de calibração UV-

Vis $R^2=0,999$). Este fenômeno é chamado de efeito batocrômico, no qual há um deslocamento no sentido de comprimentos de onda mais longos. Segundo Fraga *et al.* (2018) isso também indica que a altas concentrações as espécies podem estar distribuídas em duas formas: monômeros e dímeros. Portanto, para contornar este problema, a alternativa foi confeccionar e usar duas curvas analíticas, uma para cada pH utilizado.

Todos os testes adsorptivos foram executados em uma mesa agitadora da marca Quimis. Para separar o biocarvão da solução após o teste, foi utilizado um papel filtro faixa azul. O efeito adsorptivo do filtro foi considerado durante os cálculos, logo isso não afetou o resultado final. Através da Equação 6, calculou-se o percentual de remoção de corante.

$$\%R = 100 \cdot \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) \quad (6)$$

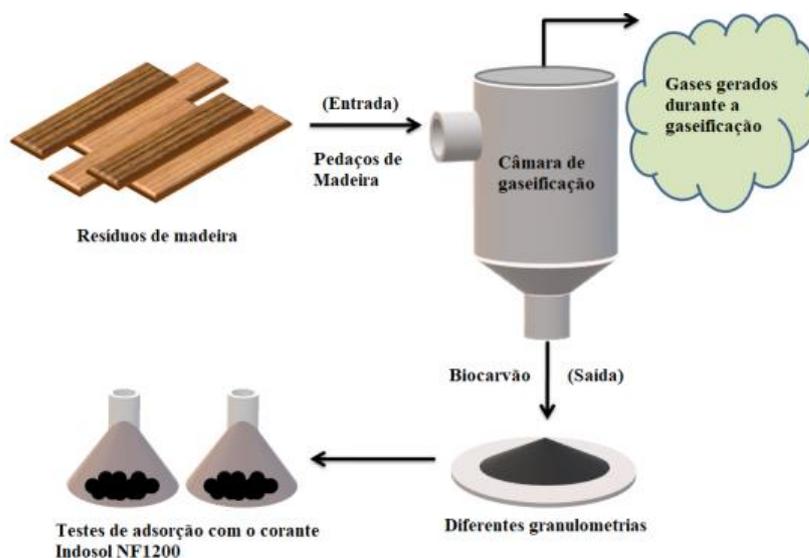
Na qual C_f é a concentração final do corante (mg.L^{-1}) e C_i a concentração inicial (mg.L^{-1}). A quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente (capacidade de adsorção) foi calculada usando a Equação 7.

$$q = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times V \quad (7)$$

onde q é a capacidade de adsorção (mg.g^{-1}) do adsorvente; V é o volume da solução de corante (L) e m a massa do adsorvente (g).

Um esquema simplificado da metodologia aplicada neste trabalho está apresentado na Figura 1:

Figura 1 - Esquema geral da metodologia utilizada neste trabalho.



Caracterização do biocarvão produzido

Foram realizados testes a fim de caracterizar o biocarvão produzido. Para determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) do adsorvente, o material foi submetido a uma metodologia adaptada a partir do experimento de 11 pontos (REGALBUTO; ROBELS, 2004; GIACOMNI *et al.* 2017). Para isso, 0,05 g de biocarvão produzido foram pesados e transferidos para frascos contendo 50 mL de solução aquosa sob pH com valor inicial de: 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12 e 13. O pH de cada solução aquosa foi ajustado utilizando soluções de HCl e NaOH. Depois de 24 horas de equilíbrio sob agitação de 200 rpm em uma mesa agitadora, o pH final de cada solução aquosa foi medido.

A fim de avaliar a existência de grupos funcionais na superfície do biocarvão, realizou-se uma análise por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) no Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM), na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Também foi realizado uma análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no laboratório de imagem da Arconic Alumínio S/A (Igarassu – PE) para a avaliação em escala micro da superfície do biocarvão.

A medição da área superficial através do método Brunauer-Emmet-Teller (BET) e a Análise Termogravimétrica – Análise Térmica Diferencial (TG- ATD) também foram executadas para o biocarvão produzido. As análises foram conduzidas no laboratório da Universidade Federal da Paraíba. Além de realizar a análise BET, a fim de obter uma caracterização sólida-líquida, a capacidade de adsorção máxima do biocarvão e do carvão ativado comercial (para comparação) foram avaliados através de experimentos utilizando o

corante Nylosan Azul Brilhante ($C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$), gentilmente cedido pela Clariant. Testes foram realizados nas seguintes condições: concentrações iniciais variando de 50 a 400 $mg.L^{-1}$, 50 mL de volume da solução e 0,1 g de biocarvão, 210 rpm de agitação constante e temperatura próximas a 28°C.

Procedimentos experimentais para os testes em batelada

Determinação da dosagem ideal do adsorvente

Para determinar qual a massa ideal do carvão a ser utilizada para a remoção do corante, foi realizado um experimento em que se variou a massa do adsorvente de 0,01 g a 0,5 g. Adicionou-se a massa do carvão a um erlenmeyer contendo 25 mL de solução do corante Indosol Black NF1200 a 50 $m.L^{-1}$. Os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente (~28°C) e sob agitação de 200 rpm durante 200 minutos. Foram determinadas a porcentagem de remoção do corante e a capacidade de adsorção do carvão.

Planejamento Fatorial

Essa avaliação teve como objetivo investigar a significância estatística que os efeitos que alguns fatores exercem sobre o processo adsorptivo do corante Indosol Black NF 1200 pelo biocarvão produzido. Para isso, algumas condições foram fixadas: foi utilizado solução aquosa do corante a 50 $mg.L^{-1}$, com tempo de contato de 180 minutos, agitação constante a 200 rpm e a dosagem do adsorvente determinada pelo procedimento descrito anteriormente

As variáveis independentes estudadas foram pH do meio aquoso e granulometria do biocarvão. Os fatores e os níveis do planejamento fatorial estão apresentados na Tabela 2. Os experimentos foram conduzidos em duplicata de forma aleatória.

Tabela 2 - Fatores e níveis do planejamento fatorial.

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
pH	2	7	12
Granulometria (Mesh)	40	70	100

A variável de resposta considerada foi o percentual de remoção do corante (%), calculada utilizando a Equação 6.

Cinética e equilíbrio de adsorção

Os ensaios cinéticos foram conduzidos com tempo total de 240 minutos, utilizando 0,1 mg de carvão em 25 mL de solução de solução do corante a 50 mg.L⁻¹, sob agitação constante de 200 rpm e temperatura ambiente (~28°C). O ensaio foi realizado em duas condições de pH: pH=2 e 12. O objetivo desse estudo foi encontrar o modelo cinético que melhor se adeque ao biocarvão. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 8), pseudo-segunda ordem (Equação 9) e de difusão intra-partícula de Weber e Morris (Equação 10) (HOLANDA *et al.*, 2015).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (8)$$

A Equação 8 apresenta o modelo de pseudo-primeira ordem em sua forma linear, em que q_e e q_t (mg.g⁻¹) correspondem as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (minutos), respectivamente; e k_1 (min⁻¹), a constante de velocidade de primeira ordem.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

A Equação 9 representa a forma linear do modelo de pseudo-segunda ordem, onde k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹), q_e e q_t (mg.g⁻¹) são, novamente, as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (minutos), respectivamente.

$$q = K_{ad} \sqrt{t} + C \quad (10)$$

Na Equação 10, q (mg.g⁻¹) é quantidade de corante adsorvida por grama de carvão em um determinado instante; t corresponde ao tempo (minutos) e C (mg.g⁻¹) uma constante que indica resistência à difusão (LEITE *et al.* 2017; THUE *et al.*, 2018).

Para analisar o equilíbrio de adsorção, foram realizados testes com tempo de contato de 240 minutos (pH=12) e 180 minutos (pH=2), com o objetivo de garantir que o equilíbrio foi alcançado em ambos os casos. 0,1 g de biocarvão (100 Mesh) foi utilizado em 25 mL da solução de corante, com concentração inicial variando de 10 a 300 mg.L⁻¹ para pH 12, e de 50 a 1000 mg.L⁻¹ para pH=2. Os experimentos foram conduzidos sob agitação constante de 200 rpm e temperatura ambiente.

O objetivo foi encontrar o modelo de adsorção que melhor se ajustasse aos dados experimentais. Para isso, os modelos de Langmuir (Equação 11) e Freundlich (Equação 12) foram utilizados (LEITE *et al.* 2017; THUE *et al.* 2018).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (12)$$

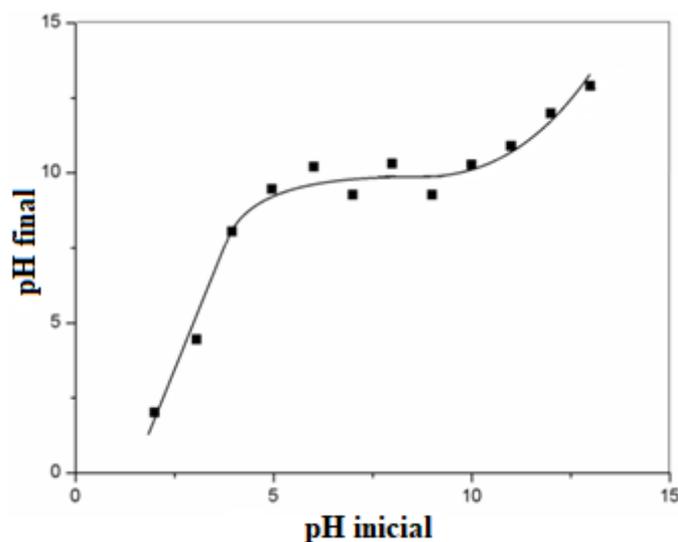
na qual a capacidade de adsorção máxima ($q_{m\acute{a}x}$), as constantes de Freundlich (K_F e n_F) e Langmuir (K_L) são obtidas para cada caso.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do biocarvão

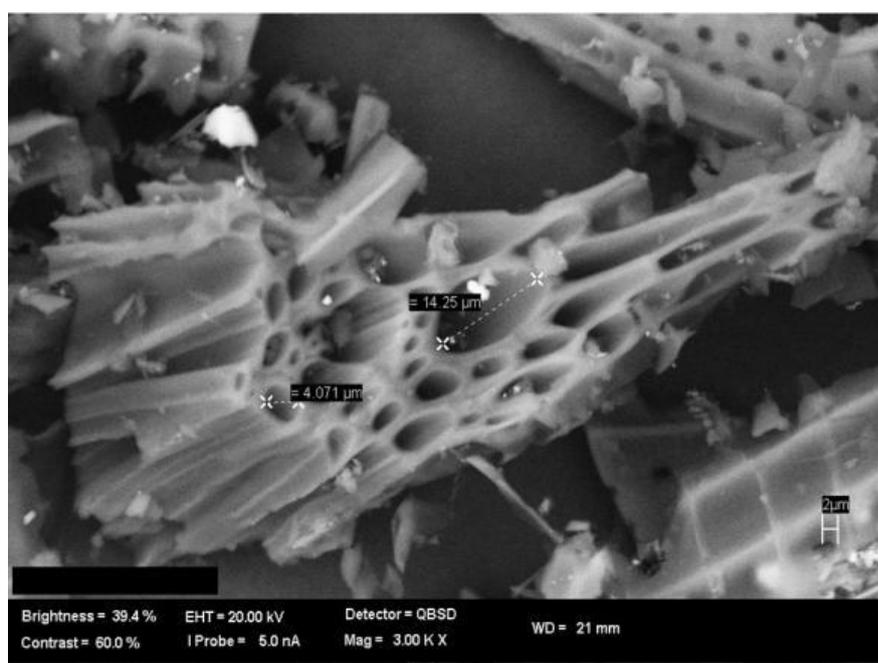
O PCZ representa a faixa de pH em que a carga líquida do adsorvente é neutra, independentemente do valor de pH inicial do meio. Isso pode ser observado na Figura 2, onde o material obtido por gaseificação de resíduos de madeira demonstra um pH_{pcz} equivalente a 9,8, apresentando um platô bem definido em torno dessa região no gráfico. Para valores de pH acima do PCZ, a superfície do carvão é carregada negativamente, já para valores de pH abaixo de PCZ, a superfície é carregada positivamente. É conhecido que corantes aniônicos são mais eficientemente removidos por adsorção quando o processo ocorre em valores de pH mais baixos que o PCZ, e observa-se o oposto para corantes catiônicos (FREITAS *et al.* 2015).

Figura 2 - Estudo do Ponto de Carga Zero (PCZ) para biocarvão obtido a partir de resíduos de madeira.



Güzel *et al.* (2017) obtiveram um valor de pH_{pcz} de 8,0 para um biocarvão à base de ervas carbonizadas. Enquanto Kołodyńska *et al.* (2017) também encontraram um valor de pH_{pcz} de 9.8 ao analisar um biocarvão derivado de esterco produzido via gaseificação, corroborando com os resultados apresentados neste trabalho. Uma imagem da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra do biocarvão produzido é apresentada na Figura 3.

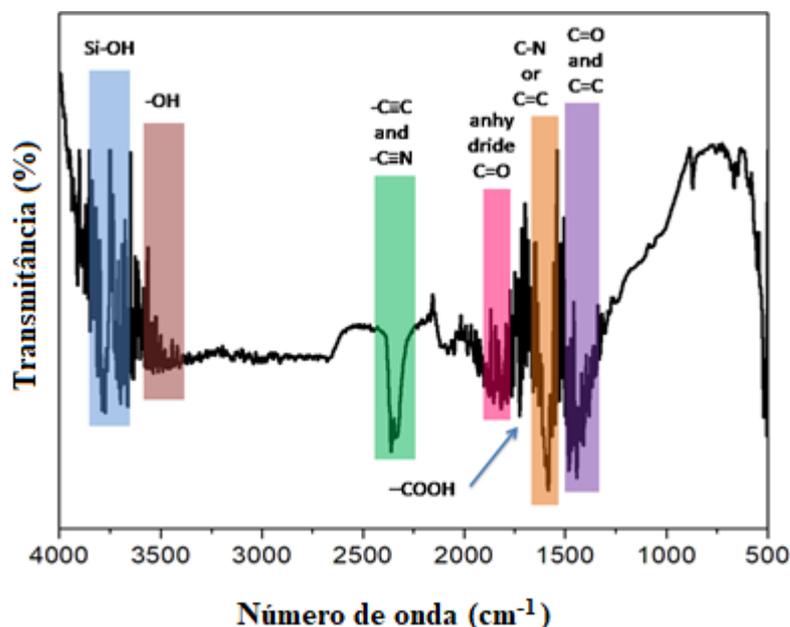
Figura 3 - Imagem da MEV do biocarvão derivado de resíduos de madeira.



De maneira geral, pode-se observar que o material carbonáceo apresenta uma estrutura heterogênea e bem desenvolvida, com diferenças morfológicas e microestruturais em sua superfície (KOŁODYŃSKA *et al.* 2017). Os poros, que provavelmente se desenvolveram durante o processo de gaseificação, aumentaram a área superficial e o volume de poros, e consequentemente, aumentando assim a capacidade de adsorção do material (NAUTIYAL *et al.*, 2016). De acordo com Brewer *et al.* (2009), o descréscimo do tamanho das partículas após a gaseificação ocorre devido à rápida desvolatilização, que produz biocarvões fragmentados e porosos.

A Figura 4 apresenta o espectro Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) do biocarvão obtido por gaseificação de resíduos de madeira.

Figura 4 - Espectro Infravermelho do biocarvão produzido.



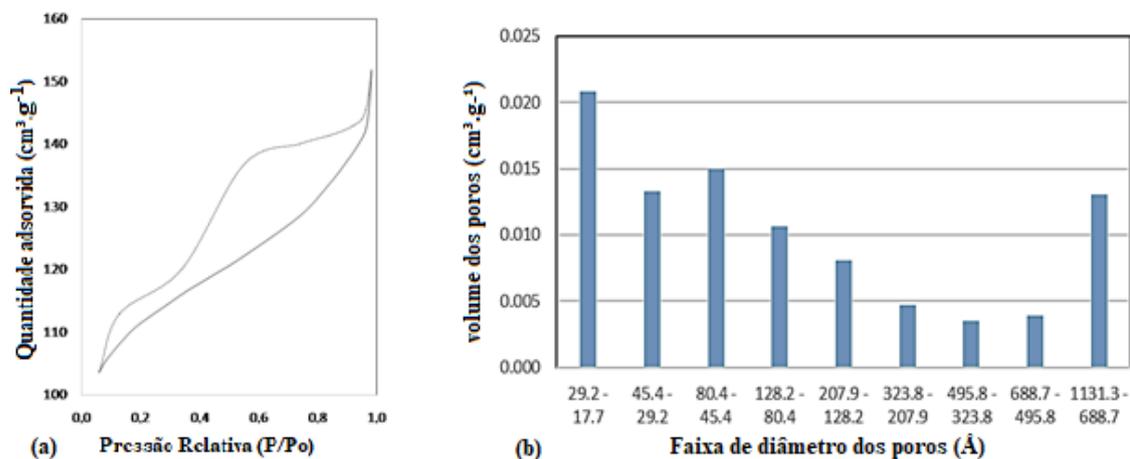
A partir dos padrões observados no espectro infravermelho, nota-se a presença de bandas entre 3600 e 3800 cm^{-1} , que podem estar relacionadas à presença de grupos Si-O-H. Também há um pequeno ombro relativamente largo em torno de 3500 cm^{-1} , que pode ser atribuído à vibração de alongamento O-H, assim como as bandas que variam de 200 a 2500 cm^{-1} podem normalmente se relacionar a ligações $\text{C}\equiv\text{C}$ e $-\text{C}\equiv\text{N}$, ou a $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ e $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Também pode ser observado um pico relativo a grupos aromáticos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$ encontrados em 1440 cm^{-1} , que podem ser explicados devido à presença de ligações C-N ou C=C nos anéis aromáticos. Os picos em torno de 1700 cm^{-1} podem ser devido a ligações C=O em grupos carboxila (-COOH). Finalmente, os picos próximos a 1850 cm^{-1} são relativos à ligações anidrido C=O (FAN *et al.*, 2016; 2017; KOŁODYŃSKA *et al.*, 2017; TRAN; CHAO, 2018).

Os resultados da análise BET estão apresentados a seguir (Figura 5). As isotermas do biocarvão foram classificadas como Tipo IV, de acordo com Allothman (2012) e, mais especificamente, de acordo com a nova classificação proposta por Cychosz *et al.* (2017), como tipo IVa. Em ambos os casos, trata-se essencialmente de um material mesoporoso, como pode ser observado pela distribuição do volume de poros em função do diâmetro do poro (Figura 4.5b).

A histerese ocorre por condensação capilar, pois o poro excede a largura crítica, que depende do tipo de adsorção (CYCHOSZ *et al.* 2017). A histerese é classificada como do tipo H2 (SING *et al.* 1985), sendo atribuída a materiais que são frequentemente desordenados,

com distribuição de tamanhos dos poros e forma não bem definidos, e é também indicativo de poros cilíndricos com estrangulações (ALOTHMAN, 2012).

Figura 5 - Resultados da análise BET: (a) isoterma de adsorção, (b) distribuição de poros.

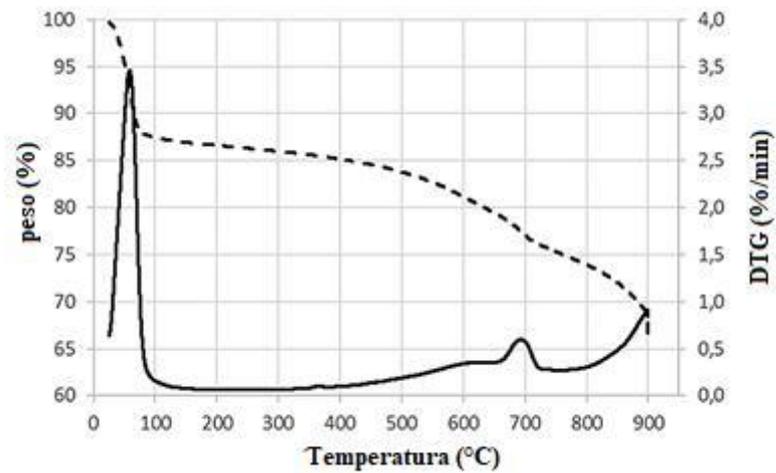


Para o carvão do gaseificador (área superficial de $350,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio dos poros de $12,55 \text{ \AA}$), a capacidade de adsorção máxima obtida foi de $157,57 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$. Para o carvão ativado (área superficial de $545,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio dos poros de $13,13 \text{ \AA}$), foi observado uma capacidade máxima de $123,01 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$.

Nobre *et al.* (2015), ao utilizarem espécies de madeira Maçaranduba, obtiveram um biocarvão com $697,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de área superficial. Contudo, ao estudar outro tipo de madeira, a Garapeira, eles observaram que o biocarvão apresentou uma área superficial um pouco menor a $564,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ao comparar esses valores, a madeira usada no presente trabalho resultou em uma área superficial menor, mostrando que mesmo gênero de matéria prima, no caso a madeira, pode levar a resultados diferentes, uma vez que a matéria prima apresenta estruturas diferentes, resultando em diferentes carvões.

A análise termal do biocarvão produzido de resíduos da madeira está apresentada na Figura 6. Como pode ser visto, a primeira perda de massa (11,5%) ocorre entre 30 e 75°C e é atribuída a água adsorvida (OLIVEIRA *et al.*, 2017). A segunda perda de massa pode ser observada entre 200°C e 700°C , é relacionada à decomposição de todos os grupos funcionais na superfície do biocarvão, seguido pela produção de componentes voláteis como CO_2 , CO , CH_4 , H_2O e H_2 (YAN *et al.* 2015). Segundo Maroto-Valler *et al.* (2004), o pico próximo a 600°C é atribuído a decomposição de grupos fenólicos. Yan *et al.* (2015) menciona que o pico que se inicia a 800°C pode estar relacionada a decomposição do carbono estrutural, com quebra de ligações C-H.

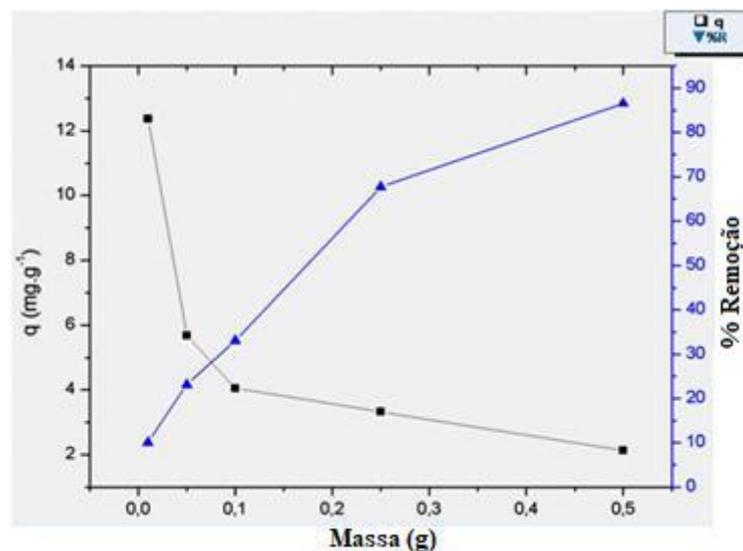
Figura 6 - Análise termal do biocarvão derivado de resíduos de madeira.



Efeito da dosagem do adsorvente

A Figura 7 mostra a variação tanto da capacidade da adsorção do adsorvente, quanto da porcentagem de remoção do corante, em relação a massa de carvão utilizada. As maiores remoções ocorreram com quantidade de adsorvente superior a 0,2 g. Contudo, a capacidade de adsorção decresceu em função do incremento de massa. Portanto, a quantidade biocarvão utilizada para os testes de adsorção foi determinada pela intersecção entre as curvas de porcentagem de remoção do corante e da capacidade adsortiva (Fan *et al.* 2016, Wu *et al.* 2014), sendo este valor assumido como aproximadamente 0,1 g.

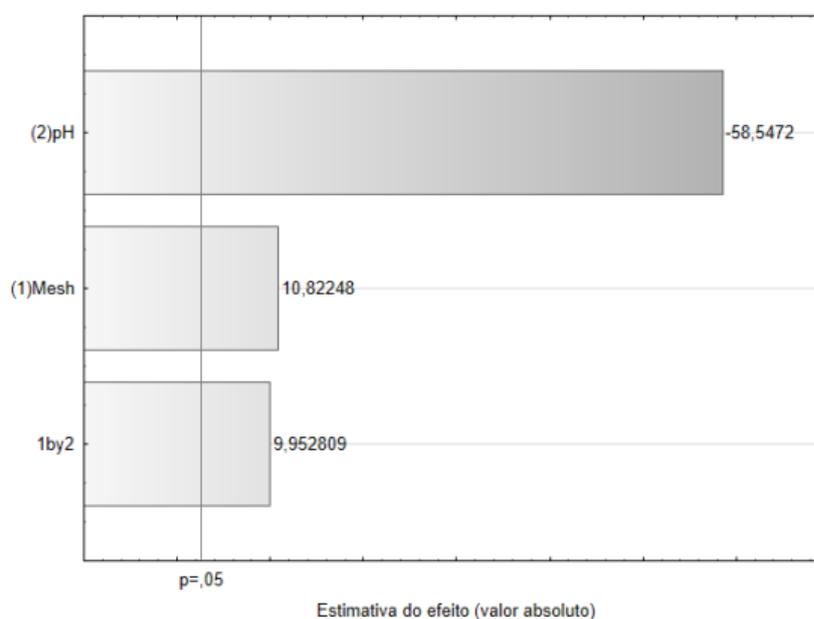
Figura 7 - Influência da massa do adsorvente no processo de remoção do corante utilizando o biocarvão de restos de madeira como adsorvente.



Planejamento fatorial dos experimentos

Através da análise estatística dos fatores considerados nesse estudo, conforme o diagrama de Pareto (Figura 8), os efeitos das duas variáveis estudadas bem como a interação entre elas (1 por 2) foram consideradas estatisticamente significativos, com 95% de confiança.

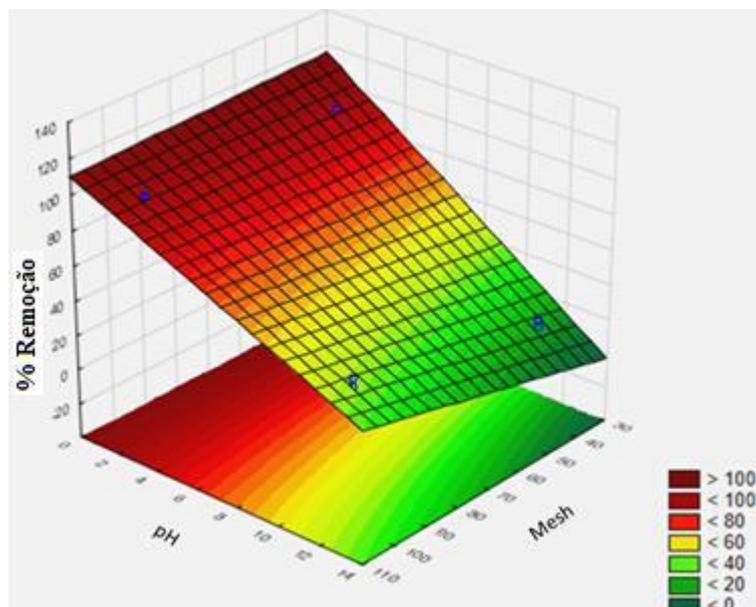
Figura 8 - Diagrama de Pareto dos efeitos para as variáveis analisadas.



O índice de pH negativo indica uma relação inversamente proporcional entre o valor de pH e o percentual de remoção do corante. Este fato confirma-se através das medidas de PCZ, que, abaixo deste valor, apontam para uma superfície positivamente carregada, atraindo assim o corante aniônico para sua superfície, sob essas condições específicas. Em relação ao efeito da granulometria, quando se aumenta o valor em Mesh, uma maior remoção é obtida. A interação entre os fatores também influencia positivamente o processo de adsorção do corante. Também é possível notar que o efeito que efetivamente favorece a adsorção é o pH, sendo quase 6 vezes maior que os demais (BARROS NETO *et al.*, 1996).

O gráfico de superfície de resposta, mostrado na Figura 9, indica a relação entre a remoção do corante e os efeitos principais - pH e granulometria (Mesh).

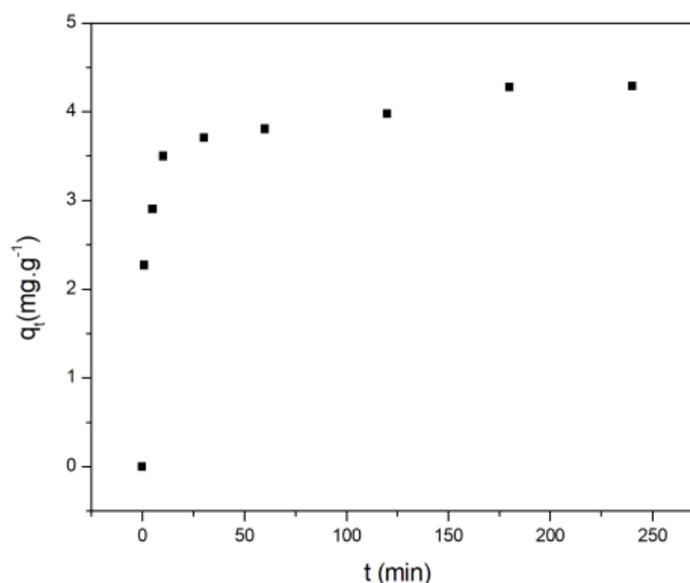
Figura 9 - Superfície de resposta para remoção do corante Indosol Black a partir do biocarvão de retalho de madeira.



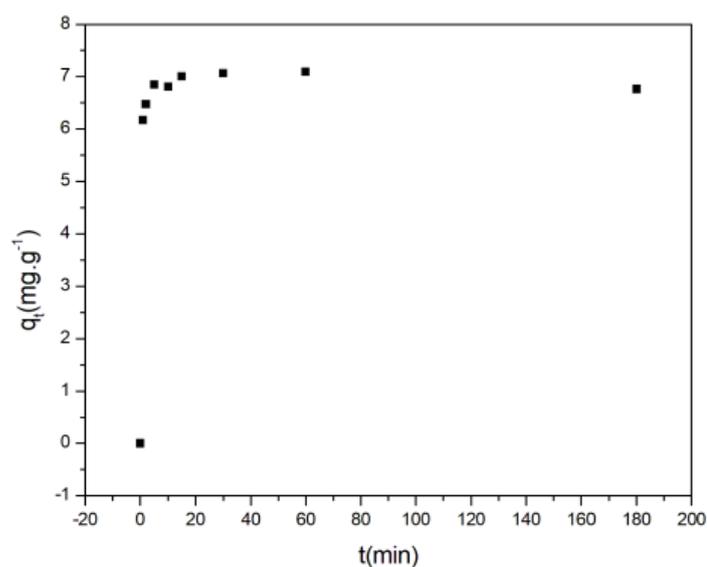
As regiões avermelhadas em que o pH inicial foi ácido, abaixo do pH_{pcz} , apresentaram valores próximos a 100% para remoção do corante da água. Já as regiões mais claras, em que o pH estava próximo ou superior ao PCZ, apresentaram baixa remoção do corante. O indosol black NF1200 é do tipo aniônico, e pH abaixo do PCZ favorecem sua remoção. Sendo assim, a melhor condição para o experimento de adsorção foi em $pH=2$ e granulometria de 100 Mesh. Sadaf e Bhatti (2014), ao trabalhar com o mesmo corante usando bioadsorventes, também encontraram pH 2 como valor ótimo para eficiência do processo adsortivo.

Cinética de Adsorção

Como foi verificado, de acordo com os resultados do planejamento fatorial, em que o pH exerce maior papel sobre o processo adsortivo, os estudos de adsorção foram conduzidos tanto em condições básicas quanto em condições ácidas. Portanto, os experimentos cinéticos foram primeiramente conduzidos em $pH=12$ com duração total de 240 minutos. O gráfico de tal cinética de adsorção é mostrado na Figura 10. Nota-se que o equilíbrio foi atingido depois de 3 horas de experimento. Neste Caso, a capacidade adsortiva obtida experimentalmente foi em torno de $4,3 \text{ mg.g}^{-1}$, e não houve percentual de remoção acima de 39%.

Figura 10 - Dados experimentais do estudo cinético em pH = 12.

Para os testes em pH=2, com um tempo total de 180 minutos, os resultados experimentais da cinética são mostrados na Figura 11. A partir do gráfico, pode ser observado que o equilíbrio foi atingido rapidamente, aproximadamente após 5 minutos de experimento. O valor experimental da capacidade adsortiva foi de aproximadamente 7 mg.g⁻¹, com percentuais de remoção do Indosol Black NF1200 superiores a 90%.

Figura 11 - Dados experimentais do estudo cinético em pH=2.

Inicialmente, os dados experimentais foram ajustados para os modelos linearizados de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Figura 12 e 13 apresentam os gráficos que mostram os ajustes lineares dos dados cinéticos para pH=12 e pH 2, respectivamente.

Figura 12 - Ajuste linear para pseudo-primeira (a) e pseudo-segunda ordem (b) modelos cinéticos em pH = 12.

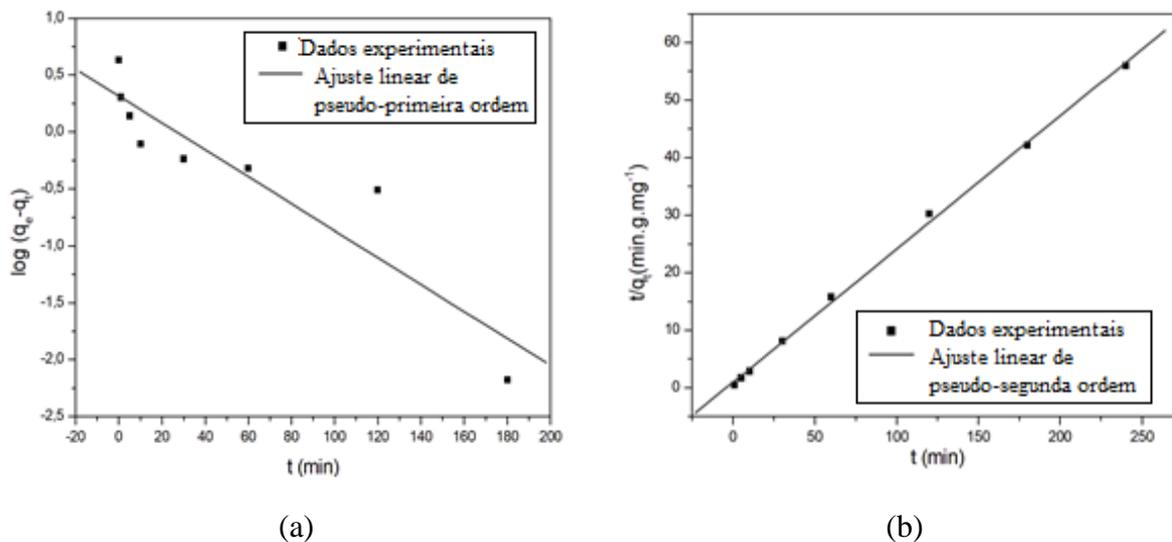
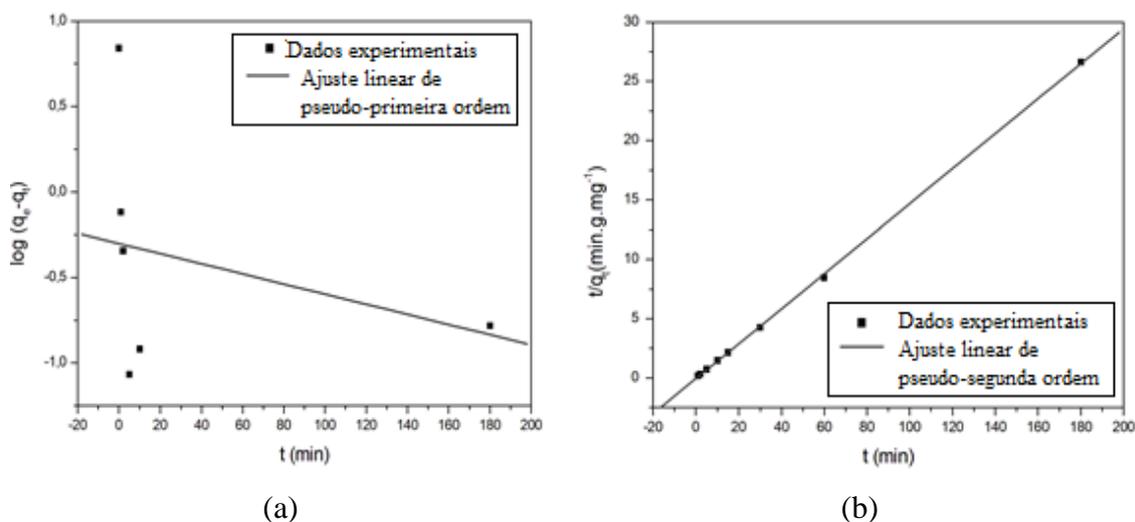


Figura 13 - Ajuste linear para modelos pseudo-primeira (a) e pseudo-segunda ordem (b) cinéticos em pH = 2.



A partir dos resultados apresentados, em ambos os casos, há evidências de que o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem aos dados experimentais ($R^2 < 0,95$ em ambos os sistemas). Por outro lado, analisando o ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, há indicações de que este modelo se ajustou melhor aos dados experimentais, uma vez que o valor de R^2 obtido de ambos foi igual a 0,999 (LEITE *et al.* 2017; THUE *et al.* 2018). De acordo com Fan *et al.* (2017), através do modelo de pseudo-segunda ordem os processos de difusão em filme, adsorção em superfície e difusão intrapartícula podem ser explicados em termos mais razoáveis, este modelo pode fornecer uma ideia mais clara e precisa do

mecanismo de adsorção de corantes no biocarvão, comparado ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Assim sendo, ajustes não lineares dos dados cinéticos foram conduzidos através do modelo de pseudo-segunda ordem. Também tentou-se ajustar os dados ao modelo de difusão intrapartícula. Os parâmetros referentes a esses ajustes estão apresentados na Tabela 3, e as Figuras 14 e 15 mostram os gráficos dos ajustes para ambos valores de pH (2 e 12), respectivamente.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos para ajuste não linear ao modelo de pseudo-segunda ordem e modelo de difusão intra-partícula.

Modelos	Parâmetros							
	pH = 2				pH = 12			
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	χ^2	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	χ^2
	6.99	1.04	0.99	0.013	4.00	0.24	0.97	0.072
Difusão intrapartícula	C_a (mg.g ⁻¹)	K_{dif} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	R^2	χ^2	C_a (mg.g ⁻¹)	K_{dif} (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	R^2	χ^2
	5.02	0.234	0.91	6.44	2.02	0.616	0.89	0.12

Figura 14 - Ajustes não linear aos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (a) e de difusão intrapartícula (b) em pH = 2.

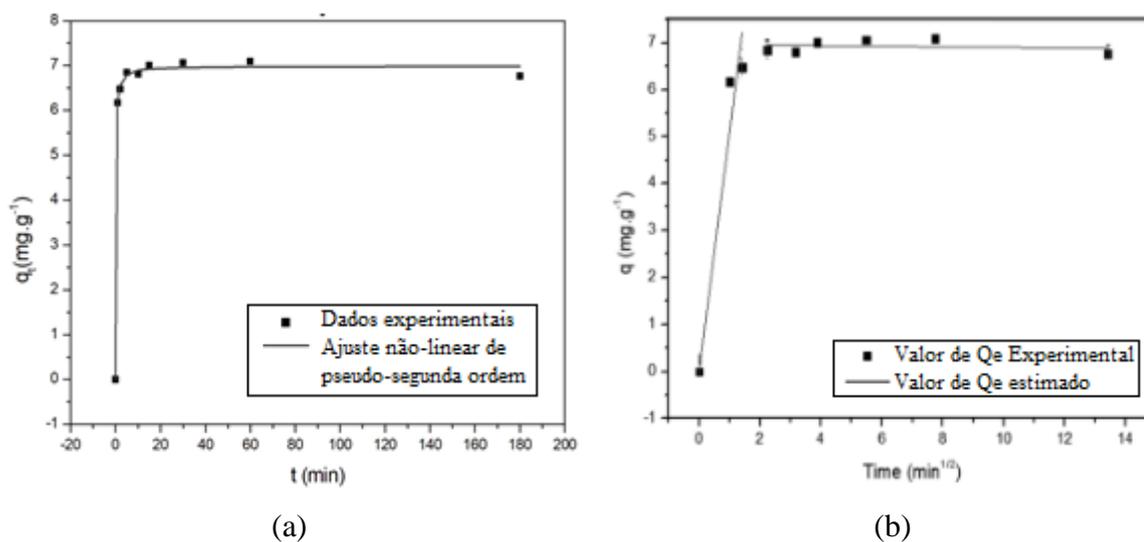
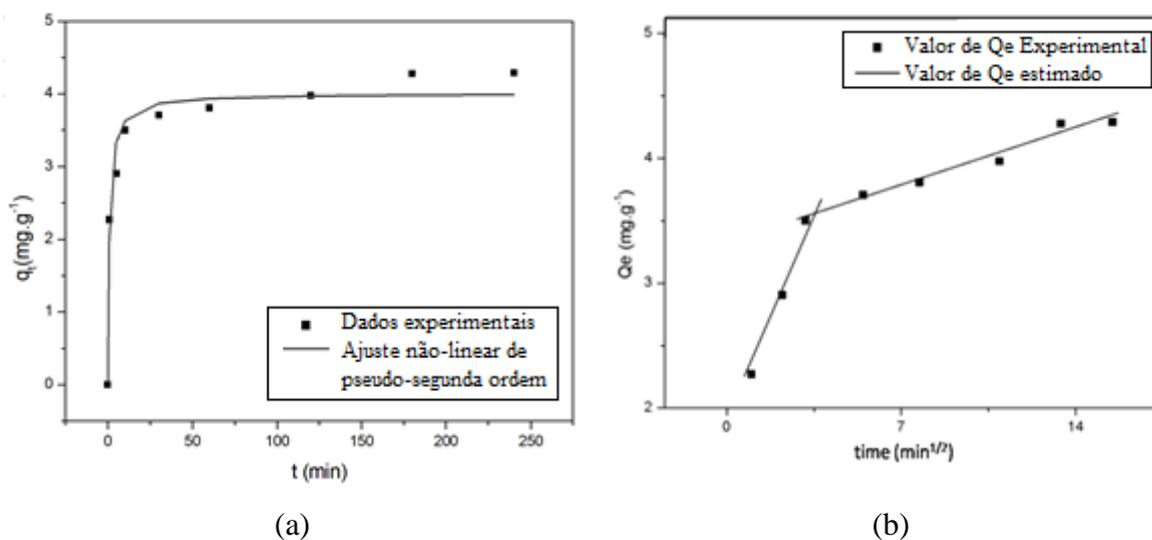


Figura 15 - Ajuste não-linear para modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (a) e de difusão intrapartícula (b) para pH 12.



Analisando os resultados, pode-se notar que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem em ambos os casos. A partir da Tabela 3, é possível observar que os valores de R^2 são maiores para o modelo de pseudo-segunda ordem comparado ao obtido pelo modelo de difusão intrapartícula ($R^2 < 0,92$). Também os valores X^2 estão baixos para o modelo de pseudo-segunda ordem.

Segundo Maneerung *et al.* (2016), o modelo de difusão intrapartícula, em teoria, assume que a difusão é uma etapa limitante do processo de adsorção. Neste caso, porém, o modelo de difusão intrapartícula apresentou valores de C_a diferentes de zero, o que indica que a difusão intrapartícula esteve presente como parte do processo de difusão, mas não foi uma etapa dominante no processo adsorptivo para ambos os sistemas (WU *et al.* 2014). Sadaf e Bhatti (2014), que estudaram o uso de casca de amendoim pré-tratada e linginalizada como bioadsorvente para remoção de Indosol Black NF de meio aquoso, verificaram que o processo de bioadsorção segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Esses resultados corroboram com os obtidos aqui.

Todas essas informações sugerem que o mecanismo de difusão intrapartícula não é dominante durante a adsorção, sendo importante considerar outras etapas limitantes importantes que influenciam o processo adsorptivo, como a transferência de massa externa, ou mesmo interações eletrostáticas entre os grupos funcionais do adsorbato e das superfícies de adsorventes. (CARVALHO *et al.*, 2010; KILIC *et al.*, 2011; SILVEIRA NETA *et al.*, 2012; AL-KHATEEB *et al.*, 2014).

Neste caso, as taxas rápidas de adsorção obtidas em pH 2 poderiam estar relacionadas a adsorção devido às interações eletrostáticas entre as moléculas do corante e os grupos funcionais na superfície do adsorvente. A este pH, como o pH_{pcz} indicou, a superfície adsorvente é carregada positivamente, o que favorece a adsorção de substâncias aniônicas (Indosol Black NF 1200). Além disso, o espectro infravermelho (FT-IR) mostrou a presença de grupos funcionais de oxigênio e nitrogênio no biocarvão (KOŁODYŃSKA *et al.* 2017).

Equilíbrio de Adsorção

Os dados de equilíbrio obtidos para ambas condições de pH considerada (pH=2 e pH=12) são apresentadas nas Figuras 16 e 17.

Figura 16 - Dados Experimentais sobre o estudo de equilíbrio em pH 2.

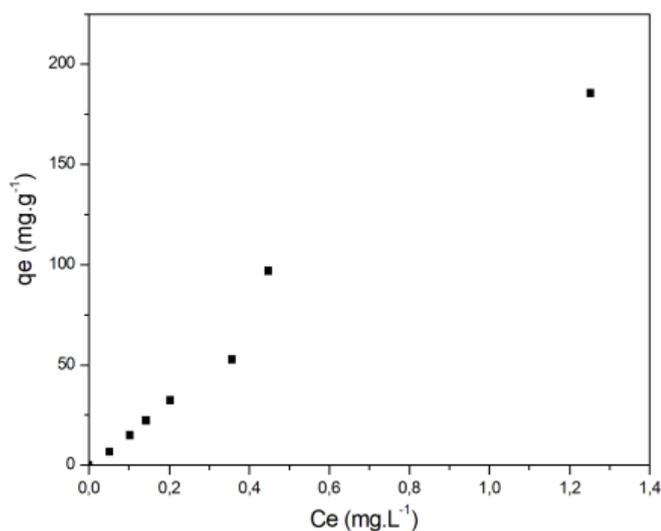
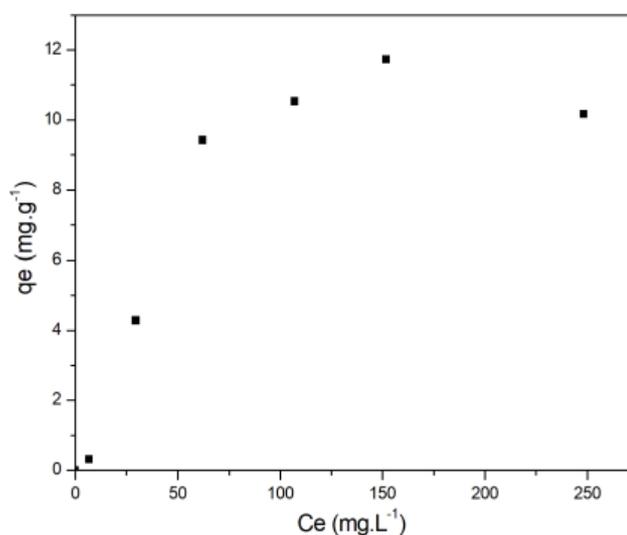


Figura 17 - Dados experimentais sobre estudo de equilíbrio em pH 12.



Pode ser notado que o valor da capacidade adsortiva máxima obtida experimentalmente ($q_{\max \text{ exp}}$) em $\text{pH} = 12$ não é superior a 12 mg.g^{-1} . Analisando o formato da isoterma, observa-se que o processo adsortivo é favorável, e há uma afinidade adsorvente-adsorbato. De acordo com o sistema de classificação de isotermas de Charles e Smith (1974), esta curva pode ser classificada dentro do subgrupo 2, onde é possível identificar um platô, que representa a conclusão da primeira monocamada de adsorção.

Segundo Tommes *et al.* (2015), este tipo de isoterma é característico de materiais que apresentam a distribuição de tamanho de poros em uma ampla faixa, que pode incluir microporos mais largos e mesoporos estreitos ($< \sim 2,5 \text{ nm}$). Esta informação está de acordo com o encontrado nos resultados da análise BET e da microscopia eletrônica de varredura discutidas anteriormente.

Contudo, quando em $\text{pH}=2$, o máximo valor q_e atingido é superior a 185 mg.g^{-1} . Observando a forma da isoterma, como o equilíbrio possivelmente não foi atingido, é provável que o valor teórico de q_{\max} possa ser muito superior ao valor experimental. Ainda de acordo com Charles e Smith (1974) e Thommes *et al* (2015), nessa situação, a monocamada de adsorbato não foi completada ainda, o que caracteriza curvas classificadas no subgrupo 1. Isso ocorre geralmente para dificuldades experimentais. Neste caso em específico, para concentrações iniciais superiores a 1000 mg.L^{-1} o platô ainda não havia sido alcançado, e não era viável do ponto de vista operacional proceder com concentrações superiores, não sendo possível continuar aumentando o intervalo de concentrações.

Os dados de equilíbrio foram ajustados para os modelos de Langmuir e Freundlich. As Figuras 18 e 19 apresentam os gráficos referentes aos ajustes lineares em ambas as condições estudadas.

Figura 18 - Ajuste linear ao modelo de Langmuir (a) e Freundlich (b) em pH = 2.

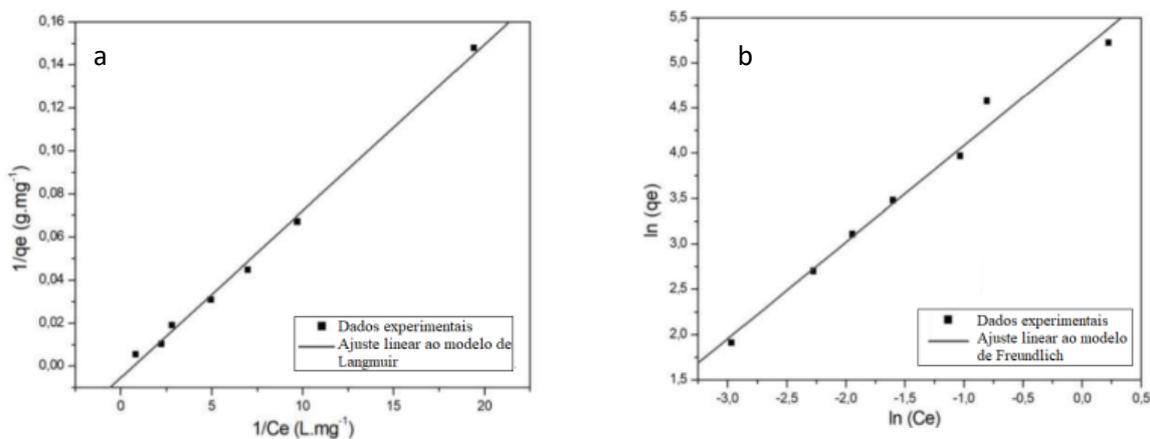
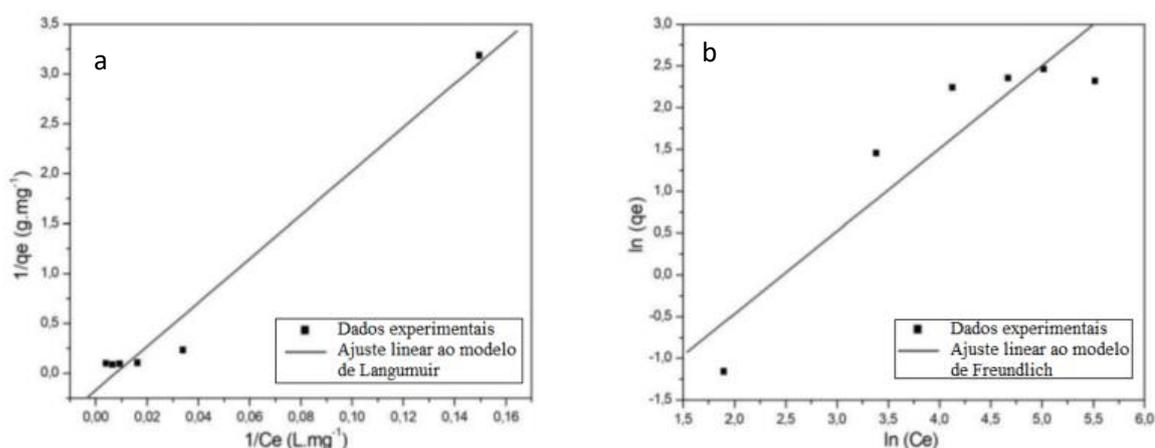


Figura 19 - Ajuste linear aos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b) para pH = 12.

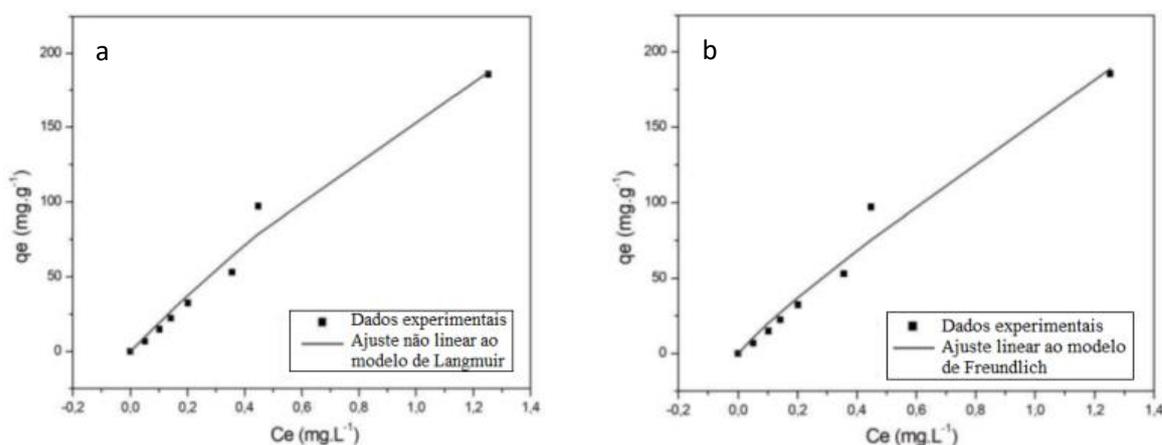
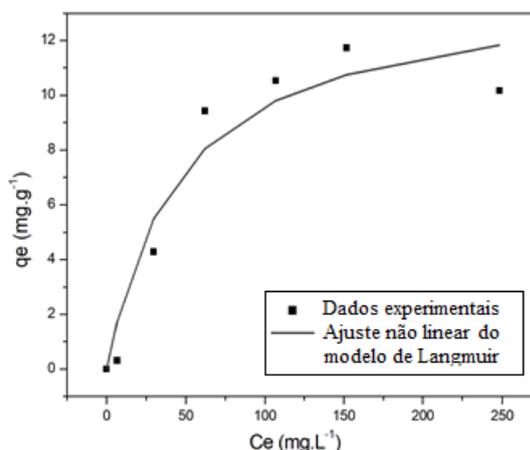


Dos gráficos lineares, em ambos os casos, há evidências de que os dados de equilíbrio se ajustaram bem ao modelo de Langmuir ($R^2 > 0,98$ em ambas condições estudadas). Por outro lado, observando os ajustes na isoterma de Freundlich, notou-se que o modelo se ajustou aos dados quando em pH = 2 ($R^2 > 0,99$), mas quando em pH = 12 ($R^2 < 0,92$) o ajuste não foi tão alto quanto no primeiro caso.

Portanto, ajustes não lineares para os dados de equilíbrio foram conduzidos para a isoterma de Langmuir, para ambas condições de pH, assim como para o modelo de Freundlich, porém este apenas para pH = 2. Os dados referentes aos ajustes não-lineares são apresentados na Tabela 4, e as Figuras 20 e 21 mostram os gráficos para os ajustes não-lineares.

Tabela 4 - Parâmetros não lineares de equilíbrio para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelos	Parâmetros							
	pH = 2				pH = 12			
Langmuir	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	X^2	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	X^2
	805.17	0.24	0.98	89.93	14.02	0.022	0.94	1.93
Freundlich	n_F	K_F (mg.g ⁻¹ . (L.mg ⁻¹) ^{1/n})	R^2	X^2	n_F	K_F (mg.g ⁻¹ . (L.mg ⁻¹) ^{1/n})	R^2	X^2
	1.12	154.46	0.98	107.38	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>

Figura 20 - Ajuste não linear do modelo de Langmuir (a) e de Freundlich (b) em pH 2.**Figura 21** - Ajuste não-linear do modelo de Langmuir para pH 12.

Para pH=12, o valor de $q_{a \max}$ obtido foi próximo ao valor experimental (12,0 mg.g⁻¹), embora observou-se que o valor R^2 diminuiu após o ajuste não-linear ao modelo de Langmuir. Por outro lado, para o pH=2, pode-se observar que ambos os valores de R^2 permaneceram altos, apenas com uma diminuição de 0,99 para 0,98, o que pode indicar que os modelos de Langmuir e Freundlich se encaixam aos dados experimentais. O valor de q_{\max} (805,0 mg.g⁻¹) foi muito superior ao experimental (185,0 mg.g⁻¹), que pode ser explicado pelo fato de a isoterma ainda não ter atingido o platô de equilíbrio, como explicado anteriormente. Assim,

de fato, q_{\max} pode ser maior que o valor experimental obtido, no entanto, não tão alto como o modelo Langmuir mostrou (LEITE *et al.*, 2017; THUE *et al.*, 2018).

Com relação à isoterma de Freundlich, é importante mencionar que este modelo considera a adsorção com formação de múltiplas camadas (diferentemente do modelo de Langmuir, que considera a adsorção em apenas uma camada), e a distribuição logarítmica de energia de adsorção ocorre ao longo da superfície adsorvente (FOO; HAMEED, 2010). O valor de $1/nF$ variando de 0 a 1 é, em geral, considerado uma indicação da intensidade de adsorção e heterogeneidade da superfície. Na Tabela 4, o valor $1/nF$ foi de 0,89. Normalmente, quando $1/nF$ é menor que 1/2, o adsorbato pode ser rapidamente adsorvido; já os valores $1/nF$ maiores que 2, o adsorbato é pouco adsorvido. O alto valor obtido para a KF também pode indicar que o biocarvão produzido tem alta capacidade de adsorção e afinidade com o Indosol Black NF 1200 (WU *et al.* 2014; FAN *et al.* 2017).

Na Tabela 5 estão listados os principais achados do presente estudo, comparado a trabalhos anteriores da literatura que também utilizaram biocarvão/biomassa para remoção de corantes por adsorção. Todos os valores q_{\max} incluídos na Tabela 5 são dados à temperatura ambiente (28 ± 3 °C).

Tabela 5 - Comparação dos principais achados com trabalhos anteriores.

Adsorvente	Adsorbato (corantes azo)	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	Modelo de equilíbrio	Modelo cinético	Referência
Biocarvão de resíduos de madeira	Indosol Black NF1200	185,00	Langmuir and Freundlich	pseudo-segunda ordem	<i>Presente estudo</i>
Biocarvão de resíduos de madeira	Rhodamine B	189,83	Langmuir	pseudo-segunda ordem	Maneerung <i>et al.</i> (2016)
Biomassa de casca de amendoim pré-tratada	Indosol Black NF	89,60	Langmuir	pseudo-segunda ordem	Sadaf, Bhatti (2014)
Casca de amendoim modificada com etilenodiamina	Sunset Yellow	114,90	Langmuir	Difusão intra-partícula	Song <i>et al.</i> (2016)
Biocarvão de biomassa de algas	Congo Red	51,28	Freundlich	-	Nautiyal <i>et al.</i> (2016)
Carvão ativado de noqueira	Acid Red 18	30,30	Langmuir and Freundlich	pseudo-segunda ordem	Heibati <i>et al.</i> (2015)
Resíduos de <i>Mabea fistulifera</i> Mart	Reactive Blue 21	11,13	Langmuir	pseudo-segunda ordem	Silveira Neta <i>et al.</i> (2012)
Resíduos <i>Mabea fistulifera</i> Mart	Direct Red 80	4,92	Langmuir	Difusão intra-partícula	Silveira Neta <i>et al.</i> (2012)

De acordo com a Tabela 5, observa-se que, no geral, os dados de equilíbrio foram melhor ajustados aos modelos de Langmuir e/ou Freundlich, e os dados cinéticos ajustaram-se melhor para os modelos de pseudo-segunda ordem ou difusão intrapartícula. Comparando os resultados do presente estudo com os obtidos por Maneerung *et al.* (2016), como ambos aplicaram biocarvão a partir de resíduos de madeira para remover corantes azo, é interessante notar que os valores q_{\max} obtidos foram semelhantes, embora os adsorbatos fossem diferentes. Esses dois também são os valores de q_{\max} mais altos mostrados na tabela. Sadaf e Bhatti (2014) também utilizaram indosol black NF como adsorbato, mas utilizando casca de amendoim pré-tratada como adsorvente, o q_{\max} obtido foi quase metade comparado ao valor obtido no presente estudo (pH=2).

De forma genérica, os testes de equilíbrio mostraram as grandes diferenças nas capacidades de adsorção sob diferentes condições de pH. Experimentalmente, quando o pH=2, o valor q_{\max} é mais de 15 vezes superior ao obtido em pH=12. Assim, o biocarvão produzido por gaseificação de resíduos de madeira parece ser um adsorvente promissor para remover os corantes azo das águas residuais têxteis. Estudos preliminares de dessorção indicam reversibilidade do processo e a natureza física da adsorção neste caso, conforme observado por Demirbas (2009).

4.4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados do planejamento fatorial, o efeito do pH é o que domina o processo de adsorção. Valores de pH abaixo de 3 fornecem as melhores condições para remoção do Indosol Black NF1200 por adsorção com biocarvão gerado por gaseificação de resíduos de madeira. O biocarvão apresentou 99% de remoção do corante (concentração inicial de 50 mg.L⁻¹) em pH 2 nas granulometrias de 100 e 40 Mesh. Em relação aos estudos de adsorção realizados em pH 2 e 12, os sistemas se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Concluiu-se que quando em pH 12, o equilíbrio de adsorção é alcançado em 3 horas de experimento, o q_{\max} predito pelo modelo de Langmuir foi próximo a 14 mg.g⁻¹, e os dados experimentais ajustaram-se satisfatoriamente ao modelo de Langmuir. Por outro lado, quando o pH=2, o equilíbrio foi atingido após 5 minutos, o valor experimental de q_{\max} foi de 185 mg.g⁻¹ e os dados foram ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich. Experimentalmente, quando pH=2 o valor de q_{\max} é mais de 15 vezes superior ao q_{\max} obtido em pH 12. Concluiu-se que o biocarvão produzido via gaseificação de resíduos de madeira parece ser um promissor adsorvente para remoção de corantes azo de efluentes têxteis, não

apenas pela alta eficiência na remoção de corantes, mas pelas vantagens do ponto de vista ambiental.

REFERÊNCIAS

- AL-KHATEEB, L.A., ALMOTIRY, S., SALAM, M.A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. **Chem Eng J**, 248, p. 191–199, 2014. doi: 10.1016/j.cej.2014.03.023
- ALOTHMAN, Z.A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials (Basel)**, 5, p. 2874–2902, 2012. doi: 10.3390/ma5122874
- BARCELLOS, I.O., LIMA, T., BLOSFELD, A.M. Determinação do número de ciclos de reuso do adsorvente cinza de casca de arroz no tratamento de um banho residual de tingimento têxtil. **Eclet Quim**, 40, p. 1–15, 2015.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 1 ed. Campinas: Editora UNICAMP, 1996.
- BASERI J R, PALANISAMY P N, SIVAKUMAR P (2012). Comparative studies of the adsorption of direct dye on activated carbon and conducting polymer composite. **J. of Chemistry**, 9: 1122-1134.
- BENEDETTI, V.; PATUZZI, F.; BARATIERI, M. Characterization of char from biomass gasification and its similarities with activated carbon in adsorption applications. **Applied Energy**, v. 227, p.92-99, out. 2018.
- BREWER, C.E., SCHMIDT-ROHR, K., SATRIO, J.A., BROWN, R.C. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n. 3, p.386-396, out. 2009.
- CARVALHO, T.E.M., FUNGARO, D.A, IZIDORO J.D.C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quim Nov**, 33, p.358–363, 2010.
- CHARLES, G., SMITH, D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 47, n. 3, p.755-765, jun. 1974.
- CYCHOSZ, K.A., GUILLET-NICOLAS, R., GARCÍA-MARTÍNEZ, J., THOMMES, M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p.389-414, 2017.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1-3, p.1-9, 15 ago. 2009
- DJILANI, C., ZAGHDOUDI, R., DJAZI, F., *et al.* Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 53, p.112-121, ago. 2015.
- FAN, S., TANG, J., WANG, Y., *et al.* Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 220, p.432-441, ago. 2016.

FOO, K.Y., HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p.2-10, 1 jan. 2010.

FRAGA, T.J.M, CARVALHO, M.N, FRAGA, D.M.D.S.M, DA SILVA, M.D.C.L, FERREIRA J.M, MOTTA SOBRINHO, M.A.D. Treated residue from aluminium lamination as adsorbent of toxic reactive dyes – a kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Environmental Technology**, p.1-13, 21 ago. 2018.

FREITAS, F.B.A, CÂMARA, M.Y.F, MARTINS, D.F.F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chem Proc**, 3:8, 2015.

GIACOMINI, F, MENEGAZZO, M.A.B, DA SILVA, M.G, *et al.* Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Revista Matéria**, vol.22, n.2, 2017.

GÜZEL, F, SAYĞILI, H, AKKAYA SAYĞILI, G, *et al.* Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and its application in removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, p.260-265, fev. 2017

HEIBATI, B, RODRIGUEZ-COUTO, S, AL-GHOUTI, M.A, *et al.* Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 208, p.99-105, ago. 2015.

HOLANDA, C.A, SOUZA, J.L, DOS SANTOS, C.C, *et al.* Remoção do Corante Têxtil Turquesa de Remazol Empregando Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como Adsorvente. **Orbital - Electron J Chem**, v.7, p.141–154, 2015.

KILIC, M, APAYDIN-VAROL, E, PÜTÜN, A.E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 189, n. 1-2, p.397-403, maio 2011.

KOŁODYŃSKA, D, KRUKOWSKA, J, THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 307, p.353-363, jan. 2017.

LEECHART, P, NAKBANPOTE, W, THIRAVETYAN, P. Application of ‘waste’ wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 2, p.912-920, fev. 2009.

LEITE, A. J, LIMA, E.C, REIS, G.S, THUE, P.S, SAUCIER, C, RODEMBUSCH, F.S, DIAS, S.L.P, UMPIERRES, C.S, DOTTO, G.L. Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p.4307-4318, out. 2017

LIU, J, LI, E, YOU, X, HU, C, HUANG, Q (2016) Adsorption of methylene blue on an agro-waste oiltea shell with and without fungal treatment. **Scientific reports**, 6, 38450, 2016. doi: 10.1038/srep38450

- MANEERUNG, T, LIEW, J, DAI, Y, *et al.* Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 200, p.350-359, jan. 2016.
- MAROTO-VALER, M.M, DRANCA, I., LUPASCU, T., NASTAS, R. Mercedes *et al.* Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons. **Carbon**, [s.l.], v. 42, n. 12-13, p.2655-2659, 2004.
- NAUTIYAL, P., SUBRAMANIAN, K.A, DASTIDAR, M.G. Adsorptive removal of dye using biochar derived from residual algae after in-situ transesterification: Alternate use of waste of biodiesel industry. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p.187-197, nov. 2016.
- NOBRE, J.R.C, CASTRO, J.P, MOTTA, J.P, BIANCHI, M.L, TRUGILO, P.F, BORGES, W.M.F, MOULIN, J.C. Production of activated carbon from the timber residue of the Amazon region. **Sci Forestalis**, v.43, n.108, p.895-906, 2015.
- OLIVEIRA, G.F.D, ANDRADE, R.C.D, TRINDADE, M.A.G, ANDRADE, H.M.C, CARVALHO C.T.D. Thermogravimetric and spectroscopic study (TG–DTA/FT–IR) of activated carbon from the renewable biomass source Babassu. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p.284-292, 27 nov. 2016.
- REGALBUTO, J.R, ROBLES, J.O. **The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. Univ Illinois , Chicago 13, 2004.
- SADAF, S, BHATTI, H.N. Equilibrium modeling for adsorptive removal of Indosol Black NF dye by low-cost agro-industrial waste: batch and continuous study. **Desalination And Water Treatment**, v. 52, n. 22-24, p.4492-4507, 8 jun. 2013
- SHAHBAZ, M, YUSUP, S, INAYAT, A, *et al.* The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p.468-476, jun. 2017.
- SILVEIRA NETA, J. DE J, SILVA, C.J, MOREIRA, G.C, *et al* (2012) Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de Mabea fistulifera Mart. como biossorbente. **Rev Ambiente Água**, v. 7, p. 104–119, 2012.
- SING, K.S.W, EVERETT, D.H, HAU, L R.A.W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure And Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p.603-619, 1 jan. 1985.
- SOARES, D, RAMOS PACION, I.T, DI DOMENICO, M, *et al.* Gaseificação de serragem de madeira com vapor de água: estudo cinético. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n. 2, p.119-124, 10 out. 2016.
- SONG, Y., XU, H., REN, J. Adsorption study for removal of sunset yellow by ethylenediamine-modified peanut husk. **Desalination And Water Treatment**, v. 57, n. 37, p.17585-17592, 12 set. 2015.
- THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A.V., OLIVIER, J.P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p.1051-1069, 1 jan. 2015.

THUE, P.S., SOPHIA, A.C., LIMA, E.C., WAMBA, A.G., ALENCAR, W.S., REIS, G.S., RODEMBUSCH, F.S., DIAS, S.L. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p.30-44, jan. 2018.

TRAN, H.N, CHAO, H.P. Adsorption and desorption of potentially toxic metals on modified biosorbents through new green grafting process. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 25, n. 13, p.12808-12820, 23 fev. 2018.

WU, Z., ZHONG, H., YUAN, X., *et al.* Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. **Water Research**, v. 67, p.330-344, dez. 2014.

YAN, Q., LI, R., TOGHIANI, H., CAI, Z., ZHANG, J. Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres Obtained by Hydrothermal Carbonization of Wood-derived and Other Saccharides. **Trends In Renewable Energy**, [s.l.], p.119-128, 5 jul. 2015

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com relação ao tratamento de lixiviado por coagulação utilizando o biocoagulante e o policloreto de alumínio, concluiu-se que:

- O tratamento por biocoagulante obteve valores médios de remoção de cor de 70% na condição de pH ácido e dosagem do biocoagulante. Já a remoção de DQO máxima alcançada não superou 48%. Remoções médias de turbidez alcançaram 83% em condição alcalina
- Para o tratamento com biocoagulante seguido do processo fotocatalítico foi constatado que a remoção global de cor não aumentou significativamente, contudo houve um aumento de 31% para 49% de remoção global de DQO. Em relação a turbidez, observou-se aumento de remoção de turbidez de 59% para 95%.
- O tratamento utilizando o policloreto de alumínio alcançou remoções de cor, de turbidez e de DQO alcançaram valores de 77%, 89% e 42%, respectivamente, utilizando a melhor condição obtida no planejamento fatorial: dosagem de 3g.L⁻¹, pH 9 e velocidade de mistura rápida de 120 rpm.
- O pré-tratamento com policloreto de alumínio melhorou o desempenho da fotocatalise para remoção de DQO. Sem o pré-tratamento, a remoção de DQO por TiO₂/UV ficou em torno de 20%. Após a coagulação, o rendimento aumentou para 35%. Na remoção global, a fotocatalise foi responsável por quase metade da remoção de DQO nesse sistema.
- Os testes de germinação mostraram que os tratamentos não foram eficazes para diminuição deste parâmetro em espécies de *Lactuca sativa L*: houve inibição na germinação das sementes quando imersos em lixiviados tratados por biocoagulante e por fotocatalise, e a associação de ambos, exceto para a diluição de 1%. O lixiviado bruto e o tratado por policloreto de alumínio não apresentaram inibição nas concentrações de 1% e 3%. Já a associação de policloreto de alumínio com fotocatalise heterogênea se mostrou inibitória à germinação das sementes em todas as diluições estudadas.

Sugere-se como pesquisas futuras:

- Avaliar o resultado de um pré-tratamento do lixiviado por coagulação com os produtos utilizados nesse trabalho e em seguida aplicar o processo Fenton;

- Realizar testes de toxicidade em outros níveis tróficos;
- Estudar a viabilidade econômica do uso dos coagulantes seguido de um processo oxidativo avançado.

Com relação à adsorção de corante azo por biocarvão de resíduos de madeira, foi constatado:

- O material foi caracterizado com um pH_{pcz} equivalente a 9,8. Sua estrutura pode ser classificada de maneira geral como sendo heterogênea e bem desenvolvida, com diferenças morfológicas e microestruturais em sua superfície. Sua área superficial é de 350,4 m².g⁻¹ e diâmetro médio dos poros de 12,55 Å.
- O efeito do pH é dominante sobre o processo de adsorção do corante indosol Black NF1200. Valores abaixo de 3 forneceram melhores condições para a remoção do corante (99% em granulometria 100 mesh e 40 mesh);
- O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou em estudos realizados em pH 2 e pH 12;
- Na condição de pH 12, a adsorção atingiu o equilíbrio em 3 horas. O modelo de equilíbrio que melhor se ajustou foi o de Langmuir. O q_{max} predito pelo modelo foi próximo a 14 mg.g⁻¹, já o experimental, 12 mg.g⁻¹;
- Na condição de pH 2, o equilíbrio foi atingido em 5 minutos de ensaio. Os dados se ajustaram melhor as isotermas de Langmuir e Freundlich. O valor de “q” experimental foi superior a 185 mg.g⁻¹, quinze vezes superior à condição de pH 12.
- O biocarvão parece ser um promissor adsorvente pela sua eficiência e pelas vantagens do ponto de vista ambiental.

Como pesquisas futuras, sugere-se:

- Avaliar a influência de outros fatores importantes no processo adsorvente;
- Estudar o bioadsorvente aplicado ao tratamento de efluentes têxteis reais;
- Estudar a viabilidade econômica do uso do bioadsorvente em questão;
- Viabilizar a reutilização do material após o processo de adsorção.

REFERÊNCIAS

- ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and bioremediation perspective of textile effluent dyes and metals by indigenous Bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 322-328, 2009.
- AL-KHATEEB, L.A., ALMOTIRY, S., SALAM, M.A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. **Chem Eng J**, 248, p. 191–199, 2014. doi: 10.1016/j.cej.2014.03.023
- ALOTHMAN, Z.A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials (Basel)**, 5, p. 2874–2902, 2012. doi: 10.3390/ma5122874
- AMARAL, F.M. **Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil por processo anaeróbio seguido de aeróbio**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011. 76f.
- AMOR, C., TORRES-SOCÍAS, E., PERES, J.A., MALDONADO, M.I., OLLER, I., MALATO, S., LUCAS, M.S. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, 286, p. 261-268, 2015.
- AMORIM, S.M. **Avaliação da interferência de diferentes doadores de elétrons e mediadores redox sobre a remoção anaeróbia de cor em efluentes têxteis**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010. 82 f.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21.ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
- ARUNBABU, V., *et al.* Leachate pollution index as an effective tool in determining the phytotoxicity of municipal solid waste leachate. **Waste Management**, v. 68, p.329-336, out. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS. **Cartilha indústria têxtil e de confecção brasileira**. Brasília: ABIT, 2013. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004**: resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- _____. **ABNT NBR 8.419/1992**: apresentação de projetos de aterros sanitários e resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- BAIJU, A., GANDHIMATHI, R., RAMESH, S.T., NIDHEESH, P.V. Combined heterogeneous electro-fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, 210, p.328-337, Jan, 2018.
- BARCELLOS, I.O., LIMA, T., BLOSFELD, A.M. Determinação do número de ciclos de reuso do adsorvente cinza de casca de arroz no tratamento de um banho residual de tingimento têxtil. **Eclét Quim**, 40, p. 1–15, 2015.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, p. 201-296, 2002.

BASERI J R, PALANISAMY P N, SIVAKUMAR P (2012). Comparative studies of the adsorption of direct dye on activated carbon and conducting polymer composite. **J. of Chemistry**, 9: 1122-1134.

BATISTA, G., CERVANTES, T.N.M., MOORE, G.J., SANTANA, H. Fotocatálise aplicada no estudo da descoloração e remoção da DQO dos percolados de aterro sanitário. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 2, p. 121-130, Jul/Dez, 2014.

BENEDETTI, V.; PATUZZI, F.; BARATIERI, M. Characterization of char from biomass gasification and its similarities with activated carbon in adsorption applications. **Applied Energy**, v. 227, p.92-99, out. 2018.

BHATT, Arpita H. *et al.* Stimating landfill leachate BOD and COD based on rainfall, ambient temperature, and waste composition: Exploration of a MARS statistical approach. **Environmental Technology & Innovation**, [S. l.], n. 8, p. 1-16, 18 mar. 2017.

BRAGA, B. *et al.* **Introdução a engenharia ambiental**. São Paulo: Pearson- Prentice Hall, 2005.

BRASIL. **Lei 9.605, de 12 de fevereiro de 1998**. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasil, 12 de fevereiro de 1998.

_____. **Lei no 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. 2010. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 2010.

_____. MINISTÉRIO DAS CIDADES. SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **Diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos. 2017**. Disponível em: < <http://www.snis.gov.br/diagnostico-residuos-solidos/diagnostico-rs-2017>>. Acesso em: 14 fev 2019.

_____. MINISTÉRIO DAS CIDADES. SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos Sólidos: projeto, operação e monitoramento de aterros sanitários: guia do profissional em treinamento: nível 2**. Belo Horizonte: ReCESA, 2008.

BREWER, C.E., SCHMIDT-ROHR, K., SATRIO, J.A., BROWN, R.C. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n. 3, p.386-396, out. 2009.

BURWELL, R. L.; INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION. COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units -- appendix 2 : definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part 2, Heterogeneous catalysis**. [s.l: s.n.].

CARVALHO, T.E.M., FUNGARO, D.A, IZIDORO J.D.C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Quim Nov**, 33, p.358–363, 2010.

CHAGAS, M.A. **Tratamento de efluente têxtil por processos físico-químico e biológico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009. 61f.

CHARLES, G., SMITH, D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 47, n. 3, p.755-765, jun. 1974.

COSTA, M.P.D., PANCOTTO, J.V.S., ALCÂNTARA, M.A.K., CAVALCANTI, A.S., GUIMARÃES, O.L.C., IZÁRIO FILHO, H.J. Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂) versus catálise homogênea (H₂O₂). **Ambiente & Água**, v.8, n. 1, p. 290-306, 30 Abr. 2013.

COUTO JUNIOR, O.M.; STRÖHER, A.P.; BARROS, M.A.S.D. Tratamento de efluentes da indústria têxtil por coagulação e floculação utilizando coagulantes naturais. **Revista de ciências exatas**, Taubaté, v. 18, n. 1, p. 14-22, 2012.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Revista visão acadêmica**, v. 9, num. 1, NIPCF – UFPR, Curitiba – PR, 2008.

CYCHOSZ, K.A., GUILLET-NICOLAS, R., GARCÍA-MARTÍNEZ, J., THOMMES, M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p.389-414, 2017.

DANTAS, T.L.P. **Decomposição do peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. 120f.

DAVIS, M. L.; MASTEN, S. J. **Princípios de engenharia ambiental**. 3. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1-3, p.1-9, 15 ago. 2009

DENG, Y, ENGLEHARDT, J.D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, n. 20, p.3683-3694, dez. 2006.

DI MARIA, F. SISANI, F. A life cycle assessment of conventional technologies for landfill leachate treatment. **Environmental Technology & Innovation**, 8, p. 411-422, Set, 2017.

DJILANI, C., ZAGHDOUDI, R., DJAZI, F., *et al.* Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 53, p.112-121, ago. 2015.

FAN, S., TANG, J., WANG, Y., *et al.* Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p.432-441, ago. 2016.

FAUST, S. D. SAMUEL D.; ALY, O. M. **Adsorption processes for water treatment**. [s.l.] Butterworth, 1987.

FEBRIANTO, J. *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, mar. 2009.

FERREIRA, Andréa Pacheco. **Degradação do fármaco cloridrato de tetraciclina via processos oxidativos avançados**. 2015. 105 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologias e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

FERREIRA, D.S. **Estudo comparativo da coagulação/floculação e eletrocoagulação no tratamento de lixiviado de aterro**. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação de mestrado- Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro 2013.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4. ed. [s.l.]: Prentice Hall, 2005. 1120 p.

FOO, K.Y., HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p.2-10, 1 jan. 2010.

FRAGA, T.J.M, CARVALHO, M.N, FRAGA, D.M.D.S.M, DA SILVA, M.D.C.L, FERREIRA J.M, MOTTA SOBRINHO, M.A.D. Treated residue from aluminium lamination as adsorbent of toxic reactive dyes – a kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Environmental Technology**, p.1-13, 21 ago. 2018.

FREITAS, F.B.A, CÂMARA, M.Y.F, MARTINS, D.F.F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chem Proc**, 3:8, 2015.

GAO, J., OLOIBIRI, V., CHYS, M., AUDENAERT, W., DECOSTERE, B., HE, Y., VAN LANGENHOVE, H., DEMEESTERE, K., VAN HULLE, S. W. H. (2014). The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, 14(1), 93–122.
doi:10.1007/s11157-014-9349-z

GHAFAARI, S., AZIZ, H.A., ISA, M.H., ZINATIZADEH, A.A. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminium chloride (PAC) and alum. **Journal of Hazardous Materials**, 163, p. 650-656, 2009.

GIACOMINI, F, MENEGAZZO, M.A.B, DA SILVA, M.G, *et al.* Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Revista Matéria**, vol.22, n.2, 2017.

GIMENES, Erick; HISING, Ederson. **Aterros sanitários, aterros controlados e lixões: entenda o destino do lixo no Paraná**. [S. l.], 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/biogas/2017/08/01/aterros-sanitarios-aterros-controlados-e-lixoes-entenda-o-destino-do-lixo-no-parana/>. Acesso em: 25 dez. 2018.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2003.

GUARANTINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GÜZEL, F, SAYĞILI, H, AKKAYA SAYĞILI, G, *et al.* Optimal oxidation with nitric acid of biochar derived from pyrolysis of weeds and its application in removal of hazardous dye methylene blue from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, p.260-265, fev. 2017

HASSAN, M.; ZAO, Y.; XIE, B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264–275, 2015.

HASSEMER, M.E.N. **Oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2006.

HEIBATI, B, RODRIGUEZ-COUTO, S, AL-GHOUTI, M.A, *et al.* Kinetics and thermodynamics of enhanced adsorption of the dye AR 18 using activated carbons prepared from walnut and poplar woods. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 208, p.99-105, ago. 2015.

HOLANDA, C.A, SOUZA, J.L, DOS SANTOS, C.C, *et al.* Remoção do Corante Têxtil Turquesa de Remazol Empregando Aguapé (Eichhornia crassipes) como Adsorvente. **Orbital - Electron J Chem**, v.7, p.141–154, 2015.

HOWE, K. J. *et al.* **Princípios de Tratamento de Água**. São Paulo: Cengage., 2016.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, ion exchange and catalysis : design of operations and environmental applications**. [s.l.] Elsevier, 2006.

JIA, C., WANG, Y., ZHANG, C., QIN, Q. UV-TiO₂ Photocatalytic Degradation of Landfill leachate. **Water Air Soil Pollut**, 217, p. 375-385, 2011.

KILIC, M, APAYDIN-VAROL, E, PÜTÜN, A.E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 189, n. 1-2, p.397-403, maio 2011.

KJELDSEN, P. BARLAZ, M.A. ROOKER, A.P. BAUN, A. LEDIN, A. CHRISTENSEN, T. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. **Environmental Science and Technology**, 32(4), p. 297-336, 2002.

KLAUCK, C. R.; GIACOBBO, A.; ALTENHOFEN, C. G.; SILVA, L. B.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M. A. S. Toxicity elimination of landfill leachate by hybrid processing of advanced oxidation process and adsorption. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 246-225, 2017.

KOŁODYŃSKA, D, KRUKOWSKA, J, THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 307, p.353-363, jan. 2017.

KURNIAWAN, T; LO, W; CHAN, G. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p.80-100, 28 fev. 2006.

LACERDA, Ângela. *In*: ESTADÃO. **Agreste tem 2º maior polo têxtil do País**. toritama,

2013. Disponível em: <https://economia.estadao.com.br/noticias/geral,agreste-tem-2-maior-polo-textil-do-pais-imp-,981078>. Acesso em: 20 nov. 2018.

LANGE, L.C., ALVES, J.F., AMARAL, M.C.S., MELO JÚNIOR, W.R, Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton, **Eng Sanit Ambient**, v.11, n.2, p. 175-183, abr/jun. 2006.

LEECHART, P, NAKBANPOTE, W, THIRAVETYAN, P. Application of ‘waste’ wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 2, p.912-920, fev. 2009.

LEITE, A. J, LIMA, E.C, REIS, G.S, THUE, P.S, SAUCIER, C, RODEMBUSCH, F.S, DIAS, S.L.P, UMPIERRES, C.S, DOTTO, G.L. Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p.4307-4318, out. 2017.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 2. ed. ed. Campinas, SP.: Editora Átomo, 2008.

LIU, J, LI, E, YOU, X, HU, C, HUANG, Q (2016) Adsorption of methylene blue on an agro-waste oiltea shell with and without fungal treatment. **Scientific reports**, 6, 38450, 2016. doi: 10.1038/srep38450

LUCENA, L.G., ROCHA, E.M.R. Processo Foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados. **Revista DAE**, 200, p.49-63, 2015.

LUCENA, L.G., ROCHA, E.M.R., SILVA, F.L.H., CAHINO, A.M, Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários, **Eng Sanit Ambient**, v.23, n.3, p.499-507, maio/jun. 2017.

MACHADO, Gleysson. **Aterro controlado**. 2013. Disponível em: <https://portalresiduossolidos.com/aterro-controlado/>. Acesso em: 26 dez. 2018.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1–3, p. 81–88, set. 2004.

MANEERUNG, T, LIEW, J, DAI, Y, *et al.* Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 200, p.350-359, jan. 2016.

MARAÑÓN, E. CASTRILLÓN, L. FERNÁNDEZ-NAVA, Y. FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A. Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant. **Journal of Hazardous Materials**, 156, p. 538-544, Jan, 2008.

MARAÑÓN, E. CASTRILLÓN, L. FERNÁNDEZ-NAVA, Y. FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A. Colour, turbidity and COD removal from old landfill leachate by coagulation-flocculation treatment. **Waste Management & Research**. 28, p. 731-737, 2010.

MARCELINO. D.M.S. **Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil através de reatores biológicos sequenciais**. 2013. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Caruaru, 2013.

MAROTO-VALER, M.M, DRANCA, I., LUPASCU, T., NASTAS, R. Mercedes et al. Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons. **Carbon**, [s.l.], v. 42, n. 12-13, p.2655-2659, 2004.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6ª edicao. USA: Mc Graw Hill, p. 1132, 2000.

MERABET, S., BOUZAZA, A., WOLBERT, D. Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process-influence of some operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, 166, p.1244-1249, 2009.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5 ed ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MIODUSKI, J. **Avaliação da toxicidade de extratos da semente de moringa oleifera lam. frente aos organismos *Daphnia magna straus.* e *Artemia salina lench.*** Curitiba, 2014. Dissertação de mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná -UTFPR, Curitiba, 2014.

MORAIS, Maria Monize de. **Influência das características físico-químicas de lixiviados na eficiência de tratamento por processos oxidativos avançados**. Recife, 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Centro de Tecnologias e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, 2018.

NASCIMENTO. I.O.C. **Avaliação do processo de coagulação-floculação de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes**. Salvador, 2013. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador 2013.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. *E-book*.

NAUTIYAL, P., SUBRAMANIAN, K.A, DASTIDAR, M.G. Adsorptive removal of dye using biochar derived from residual algae after in-situ transesterification: Alternate use of waste of biodiesel industry. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p.187-197, nov. 2016.

NE10. **Estudo será realizado para expansão do aterro sanitário de Caruaru**. Disponível em: <<https://noticias.ne10.uol.com.br/interior/agreste/noticia/2018/07/09/estudo-sera-realizado-para-expansao-do-aterro-sanitario-de-caruaru-726400.php>>. Acesso em: 28 de outubro de 2018.

NOBRE, J.R.C, CASTRO, J.P, MOTTA, J.P, BIANCHI, M.L, TRUGILO, P.F, BORGES, W.M.F, MOULIN, J.C. Production of activated carbon from the timber residue of the Amazon region. **Sci Forestalis**, v.43, n.108, p.895-906, 2015.

OLIVEIRA, Eveline Haiana Costa de. **Utilização de nanomateriais de grafite para adsorção de corantes têxteis aniônicos**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

OLIVEIRA, G.F.D, ANDRADE, R.C.D, TRINDADE, M.A.G, ANDRADE, H.M.C, CARVALHO C.T.D. Thermogravimetric and spectroscopic study (TG–DTA/FT–IR) of activated carbon from the renewable biomass source Babassu. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p.284-292, 27 nov. 2016.

OLIVEIRA, Natália M. B. **Estatística Experimental**. Valinhos: 2017.

OLIVEIRA, Z.L. **Lixiviado de aterro sanitário tratado com extratos de moringa oleifera lam isolados e combinados com *Abelmoschus esculentus l. moench* e biossurfactante**. Recife. 2015. Tese de doutorado – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

OLOIBIRI, V., UFOMBA, I., CHYS, M., AUDENAERT, W., DEMEESTEREE, K., VAN HULLE, S.W.H. A comparative study on the efficiency of ozonation and coagulation-flocculation as pretreatment to activated carbon adsorption of biologically stabilized landfill leachate. **Waste Management**, 43, p.335-342, 2015.

OULEGO, P., COLLADO, S., LACA, A., DÍAZ, M., Impact of leachate composition on the advanced oxidation treatment, **Water Research**, (2015), doi: 10.1016/j.watres.2015.09.048.

PAWAR, Rajendra; LEE, Caroline Sunyong. **Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification**. Tradução: Fotocatálise de nanocompósitos heterogêneos para purificação de água. 1. ed. [S. l.]: Elsevier, 2015. 110 p. ISBN 9780323393102. *E-book*.

PENG, Y. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, (2013), v.10, n.2, pS2567-S2574, Mai, 2017.

PEREIRA, L., PEREIRA, R., OLIVEIRA, C. S., APOSTOL, L., GAVRILESCU, M., PONS, M. N., ZAHRAA, O., ALVES, M. M. UV/TiO₂. Photocatalytic degradation of xanthene dyes. **Photochemistry and Photobiology**, 89, p. 33–39, 2012.

POSTACCHINI, L. CIARAPICA, F.E. BEVILACQUA, M. Environmental assessment of a landfill leachate treatment plant: Impacts and research for more sustainable chemical alternatives. **Journal of Cleaner Production**, 183, p.1021-1033, Feb, 2018.

QUEIROZ, Thaís. **Consumo, Consumismo e seus impactos no Meio Ambiente**. [S. l.], 2015. Disponível em: <http://www.recicloteca.org.br?p=56>. Acesso em: 26 dez. 2018.

REGALBUTO, J.R, ROBLES, J.O. **The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. Univ Illinois , Chicago 13, 2004.

RENOU, S.; POULAIN, S.; GIVAUDAN, J. G.; MOULIN, P. Treatment process adapted to stabilized leachates: lime precipitation – prefiltration – reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**. v. 313, p. 9-22, 2008.

RESENDE, L.P. Reuso na indústria têxtil e lavanderias. **Revista Hydro**, São Paulo, ano VI, n. 66, abr. 2012.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p.4311-4340, 2011.

ROCHA, Etienne Elayne Meireles da. **Precipitação química associada aos processos de tratamento de lixiviados**. 2013. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, Centro de Tecnologias e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SADAF, S, BHATTI, H.N. Equilibrium modeling for adsorptive removal of Indosol Black NF dye by low-cost agro-industrial waste: batch and continuous study. **Desalination And Water Treatment**, v. 52, n. 22-24, p.4492-4507, 8 jun. 2013.

SALGADO, B.C.B.; NOGUEIRA, M.I.C; RODRIGUES, K.A.; SAMPAIO; G.M.M.S.; BUARQUE, H.L.B.; ARAÚJO, R.S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processo fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Eng. Sanit Ambient**, v. 14, p.1-8, 2009.

SANTOS, B.R.T. **Efeito de diferentes doadores de elétrons e da variação de concentração de sulfato na decoloração reductiva do corante *Direct Black 22***. 2012. 69f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, 2011.

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Estudo econômico do arranjo produtivo local de confecções do agreste pernambucano**. Sebrae: Recife, 2013. Disponível em:

<<http://www.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/Anexos/Estudo%20Economico%20do%20APL%20de%20Confeccoes%20do%20Agreste%20-%202007%20de%20MAIO%202013%20%20docx.pdf>>. Acesso em: 18 ago. 2018.

SHAHBAZ, M, YUSUP, S, INAYAT, A, *et al*. The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p.468-476, jun. 2017.

SILVEIRA NETA, J. DE J, SILVA, C.J, MOREIRA, G.C, *et al* (2012) Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de *Mabea fistulifera* Mart. como biossorbente. **Rev Ambiente Água**, v. 7, p. 104–119, 2012.

SING, K.S.W, EVERETT, D.H, HAU, L R.A.W, *et al*. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure And Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p.603-619, 1 jan. 1985.

SOARES, D, RAMOS PACION, I.T, DI DOMENICO, M, *et al*. Gaseificação de serragem de madeira com vapor de água: estudo cinético. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n. 2, p.119-124, 10 out. 2016.

SONG, Y., XU, H., REN, J. Adsorption study for removal of sunset yellow by ethylenediamine-modified peanut husk. **Desalination And Water Treatment**, v. 57, n. 37, p.17585-17592, 12 set. 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos** – Caderno 03. 1. ed. Campinas: Unicamp, 1-65 p., 2004.

TELLES, C. A.S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2010. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. D. BARRY D. . **Adsorption technology and design**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 1998.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A.V., OLIVIER, J.P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S. Physisorption of gases, with special reference

to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p.1051-1069, 1 jan. 2015.

THUE, P.S., SOPHIA, A.C., LIMA, E.C., WAMBA, A.G., ALENCAR, W.S., REIS, G.S., RODEMBUSCH, F.S., DIAS, S.L. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p.30-44, jan. 2018.

TRAN, H.N, CHAO, H.P. Adsorption and desorption of potentially toxic metals on modified biosorbents through new green grafting process. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 25, n. 13, p.12808-12820, 23 fev. 2018.

TRIBUNAL DE CONTAS DO ESTADO DE PERNAMBUCO (TCE-PE). **Estudo mostra que lixões ainda são usados pela maioria dos municípios**. Recife, 2018. Disponível em: <<https://www.tce.pe.gov.br/internet/index.php/mais-noticias-invisivel/191-2018/fevereiro/3553-estudo-do-tce-mostra-que-lixoes-ainda-sao-usados-pela-maioria-dos-municipios>> . Acesso em: 20 maio 2018.

UNITED NATIONS. **World Population Prospects World Population Prospects The 2017 Revision**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://esa.un.org/unpd/wpp/Publications/Files/WPP2017_KeyFindings.pdf>. Acesso em 10 out. 2018.

VASCONCELOS, J.C.F. **Tratamento de efluentes têxteis com o uso de radiações gama**. 2011. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, 2011.

VILAR, V.J.P.; CAPELO, S.M.S.; SILVA, T.F.C.V; BOAVENTURA, R.A.R. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. **Catalysis Today**, v. 161, p. 228-234, 2011a.

VOGNA, D., MAROTTA, R., ANDREOZZI, R., NAPOLITANO, A., & D' ISCHIA, M. (2004). Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere**, 54(4), 497–505.

WU, Z., ZHONG, H., YUAN, X., *et al.* Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. **Water Research**, v. 67, p.330-344, dez. 2014.

YAN, Q., LI, R., TOGHIANI, H., CAI, Z., ZHANG, J. Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres Obtained by Hydrothermal Carbonization of Wood-derived and Other Saccharides. **Trends In Renewable Energy**, [s.l.], p.119-128, 5 jul. 2015.

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

ZANIN, M., and MANCINI, SD. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia** [online]. 2nd ed. São Carlos: EdUFSCar, 2009.

ZHANG, S., *et al.* Effects of aeration and leachate recirculation on methyl mercaptan emissions from landfill. **Waste Management**, v. 68, p.337-343, out. 2017.