

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

P
P
G
E
C



TESE DE DOUTORADO

**TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS
SANITÁRIOS POR COAGULAÇÃO E
ADSORÇÃO EM CONCHAS CALCINADAS DE
BIVALVES**

Patrícia Maria de Souza Paulino Noronha

Maurício Alves da Motta Sobrinho
Joelma Moraes Ferreira

PPGEC - Programa de Pós-graduação
em Engenharia Civil

Cidade Universitária Recife – PE

Tel: (081) 2126 8977

Recife/PE

JULHO/2015

Patrícia Maria de Souza Paulino Noronha

**Tratamento de lixiviados de aterros sanitários por coagulação e
adsorção em conchas calcinadas de bivalves**

Tese submetida ao corpo docente da Coordenação do Programa de Pós-graduação da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Maurício de Motta Sobrinho

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Joelma Morais Ferreira

RECIFE, JULHO DE 2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

N852t Noronha, Patrícia Maria de Souza Paulino.
Tratamento de lixiviados de aterros sanitários por coagulação e adsorção em conchas calcinadas de bivalves / Patrícia Maria de Souza Paulino Noronha - 2015.
114folhas, II. Abre. Eq. Sigl. Simb. e Tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício de Motta Sobrinho.
Coorientadora: Profa. Dra. Joelma Morais Ferreira.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação Engenharia Civil, 2015.
Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Lixiviados. 3. Adsorção. 4. Resíduo da malacocultura. 5. ostra. 6. Biogás. I. Motta Sobrinho, Maurício de. (Orientadora). II. Ferreira, Joelma Morais(Coordenadora).

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-156

**TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS
POR COAGULAÇÃO E ADSORÇÃO EM CONCHAS
CALCINADAS DE BIVALVES**

Patrícia Maria de Souza Paulino Noronha

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO COMO PARTE INTEGRANTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovado por:

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

Profa. Dra. Maria do Carmo Martins Sobral - UFPE

Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Borba Braga - UFPR

Prof.^a Dr.^a Luiza Carla Girard Mendes Teixeira - UFPA

Prof.^a Dr.^a Liana Filgueira Albuquerque - UFPB

“A graça de Deus elimina todas as possibilidades de fracasso”.

*Dedico este trabalho à Deus pela proteção e força concedida, aos meus pais **Lêmio Paulino e Cristina Paulino**, que primeiro se dedicaram a mim, e ao meu esposo **Antônio Noronha** pelo carinho e compreensão concedida.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por sempre me conceder sabedoria para enfrentar os momentos mais difíceis e me sustentar nessa caminhada.

Aos meus pais Lêmio Paulino e Cristina Paulino, e a minha irmã Priscila, pelo apoio e incentivo de sempre.

Ao meu querido esposo Antônio Noronha, sempre companheiro, que soube me dar carinho e segurança em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Maurício Motta, em especial agradecimento pelo apoio e pelas contribuições durante toda pesquisa.

À minha co-orientadora Profa. Joelma Moraes pelo tempo dedicado em contribuir na qualidade dos trabalhos, na análise dos resultados e pelos momentos de descontração e alegria.

À Maria do Carmo Lourenço, professoras e pesquisadoras do GPTA, pelo grande apoio e contribuição no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. José Fernando Thomé Jucá pelo apoio e pelo conhecimento que ajudou a adquirir juntamente com o Grupo de Resíduo Sólido – GRS.

À minha amiga Pulkra pelos momentos de luta nessa caminhada, pela paciência dispensada e pelos momentos de descontração e alegria que tivemos.

Ao amigo Sávio, pessoa compreensiva que estava sempre a disposição, obrigada pela atenção e apoio em todos os momentos no GRS.

Aos amigos de sempre, Etiene, Cláudio, Diego, Vitor, Luiz, que juntos lutamos nessa caminhada acadêmica, agradeço pela amizade, companheirismo e contribuição para conclusão desta tese.

À minha grande amiga de longas datas Gemima Manço, pelos momentos de descontração, incentivo e companheirismo, que mesmo distante seu apoio e orações contribuíram para finalização deste trabalho.

À secretaria de Pós-graduação, Andréia Negromonte e Claudiana pela atenção dispensada nos momentos de solicitações e durante todo período acadêmico.

Ao técnico Marcelo do Departamento de Engenharia de Minas (Grupo de Tecnologia Mineral).

À todos do aterro da Murribeça pela disponibilidade e colaboração, em coletar e transportar o lixiviado utilizado na pesquisa.

A FACEPE pela concessão da bolsa de estudo.

RESUMO

Toda atividade humana é por natureza geradora de resíduos, sejam sólidos, líquidos ou gasosos e estes devem ser gerenciados corretamente, para minimizar os custos e reduzir o potencial de geração de problemas sanitários e ambientais em comunidades. No Brasil, são produzidos anualmente cerca de 62 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos, dos quais 6,4 milhões deixam de ser coletados e, por consequência, tiveram destino impróprio. Uma maneira apropriada para disposição desses resíduos são os aterros sanitários. A geração de lixiviados constitui-se na principal preocupação quanto à degradação ambiental de áreas localizadas próximas ao local de disposição final dos resíduos sólidos urbanos (RSU), uma vez que o tratamento desses efluentes tem se mostrado um grande desafio. Diante dessas questões, observou-se que para obter uma remoção de poluentes satisfatória, se faz necessário uma combinação de tratamentos físico-químicos devido à complexidade e o alto grau de poluição desse efluente. Neste trabalho foi utilizada a combinação das técnicas de coagulação/floculação e adsorção para o tratamento do lixiviado e posteriormente, realizado um estudo da geração de biogás do efluente. Inicialmente o lixiviado foi coletado do Aterro de Resíduos Sólidos da Muribeca-PE, e pré-tratado pelo processo de coagulação/floculação utilizando hidróxido de cálcio (cal comercial de São Paulo) como coagulante, nas condições já otimizadas por estudos realizados anteriormente. Após o lixiviado ter sido pré-tratado, foi submetido ao processo de adsorção com o intuito principal de remover as substâncias húmicas (responsável pela cor do lixiviado) através do uso de resíduo do cultivo de ostras e mariscos como adsorventes, os quais foram comparados como o carvão ativado pulverizado. Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada utilizando as melhores condições encontradas através da técnica de planejamento experimental fatorial: adsorvente com granulometria de 100 Mesh calcinado a 1000 °C durante 30 minutos e processo adsorvente a temperatura ambiente, com 3 g de adsorvente, sob de 300 rpm. A observação do comportamento cinético da adsorção da cor do lixiviado (substâncias húmicas) sobre as conchas de ostra e marisco resultou na determinação do tempo de equilíbrio que foi entre 40 e 50 minutos, todavia, para garantir o equilíbrio e a uniformidade dos ensaios foi utilizado o tempo de 60 minutos. As isotermas de adsorção se ajustaram ao modelo de Langmuir e capacidade máxima de adsorção foi de 45,45 Hazen.L/g para ostra. O pH do lixiviado que era de 8,7 passou a ser após a combinação de tratamento 12,55. A combinação dos processos de tratamento em questão foi bastante eficiente em diversos aspectos, obtendo uma redução de aproximadamente 95% da DBO, 40% da DQO, 70% e 80% da cor do lixiviado para ostra e marisco respectivamente. Mostrando que na técnica de adsorção as conchas da ostra e marisco são bons adsorventes para redução dos poluentes potenciais..

Palavras-chave: lixiviados, adsorção, resíduo da malacocultura, ostra, biogás.

ABSTRACT

All human activity is by nature generates waste, whether solid, liquid or gaseous, and these must be managed properly to minimize costs and reduce the potential for generation of health and environmental problems in communities. In Brazil, are produced annually about 62 million tons of municipal solid waste, of which 6.4 million are no longer collected and therefore had improper destination. An appropriate way for disposal of these wastes are landfill. The generation of leachate constitutes the main concern regarding the environmental degradation of areas located near the site of final disposal of municipal solid waste, since the treatment of these effluents has been a great challenge. In view of these issues, it was noted that to obtain a satisfactory removal of pollutants, it is necessary combination of physical-chemical treatments due to the complexity and high degree of pollution of the effluent. This work used a combination of techniques coagulation / flocculation and adsorption for the treatment of the leachate and thereafter, a study of the generation of biogas effluent. Initially the leachate was collected from the Landfill Solid Waste Muribeca-PE, and pre-treated by coagulation / flocculation using calcium hydroxide (lime commercial São Paulo) as coagulant, the conditions already optimized by previous studies. After the leachate has been pretreated was subjected to adsorption technique with the primary purpose of removing humic substances (responsible for the color of the leachate) by use of crop residue such as clams and oysters adsorbents, like activated charcoal sprayed. The adsorption experiments were carried out in batch using the best conditions found using the technique of factorial experimental design: adsorbent particle size of 100 mesh calcined at 1000 ° C for 30 minutes, 3 g quantity of adsorbent stirring at 300 rpm. The study of biogas production from leachate was carried out by analyzing the specific methanogenic activity (AME) and BMP tests with the use of sewage sludge as biomass Hose inoculated in the effluent. The observation of the kinetic behavior of adsorption of the color of the leachate (humic substances) on the oyster shells and shellfish resulted in determining a time. Although the process adsorptive adsorption kinetics followed in time between approximately 40 and 50 minutes, the balance study was performed in 60 minutes to ensure their full equilibrium. The adsorption isotherms followed the Langmuir model and the maximum adsorption capacity was 45.45 Hazen.L / g for oyster and for shellfish. The pH of the leachate was 8.7 which is now following the combination treatment 12.55. The combination treatment process in question is very efficient in many ways, obtaining a reduction of approximately 95% of BOD, COD 40%, 70% and 80% of the color leached oyster and shellfish respectively. Showing that the adsorption technique of oyster shells and shellfish are good adsorbents for reducing potential pollutants. In general, the higher rate of biogas generation was obtained from the raw leachate + sewage sludge hose equal to 150.0 Nml. Based on these data, it can be suggested that the BMP test presents itself as an excellent experimental tool for obtaining characteristic curves biogas generation in municipal solid waste leachate. And according to the composition of the BMP test gas, which has higher concentration of methane (CH₄) in the waste water + sludge hose, confirmed the results of the assay was also found AME where increased production of methane.

Keywords: Leachate, adsorption, residue malacoculture, oyster, biogas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE EQUAÇÕES	iii
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	iv
RESUMO	
ABSTRACT	
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivos	23
1.1.1 Objetivo Geral.....	23
1.1.2 Objetivos específicos.....	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Resíduos sólidos urbanos.....	23
2.2 Disposição final dos resíduos sólidos urbanos.....	24
2.3 Geração e composição química do lixiviado de aterro sanitário.....	27
2.4 Adsorção.....	31
2.5 Coagulação/floculação	42
2.6 Estudo toxicológico utilizando sementes.....	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 Materiais.....	48
3.1.1. Área de Estudo.....	48
3.1.2 Coagulante.....	49
3.1.3 Adsorvente.....	49
3.2 Métodos.....	51
3.2.1 Caracterização do lixiviado.....	51
3.2.2 Ensaio de coagulação/floculação do lixiviado.....	52
3.2.3 Caracterização do adsorvente.....	52

3.2.3.1	Área superficial específica- BET.....	44
3.2.3.2	Difração de Raio X.....	45
3.2.4	Estudos preliminares do lixiviado coagulado combinado com o processo de tratamento adsorativo.....	53
3.2.5	Planejamento fatorial dos experimentos.....	54
3.2.5.1	Planejamento experimental I – Otimização do adsorvente.....	55
3.2.5.2	Planejamento experimental II – Otimização do processo adsorativo.....	56
3.2.6	Estudo do processo adsorativo.....	57
3.2.6.1	Estudo cinético.....	57
3.2.6.2	Estudo de equilíbrio.....	58
3.2.7	Estudo toxicológico	58
3.2.8	Interferência dos Íons Ca^{2+} na Remoção de Cor do lixiviado	59
3.2.8.1	Precipitação química.....	59
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1	Caracterização do lixiviado.....	61
4.2	Caracterização dos adsorventes.....	62
4.2.1	Área superficial e volume dos poros.....	62
4.2.2	Difração de Raio X.....	68
4.3	Pré-tratamento.....	70
4.4	Estudos Preliminares de lixiviado coagulado combinado com o processo adsorativo.....	71
4.5	Planejamento Fatorial dos experimentos.....	73
4.5.1	Planejamento experimental I- Otimização do tratamento dos adsorventes.....	73
4.5.2	Planejamento experiemental II- Otimização do processo adsorativo.....	79
4.6	Avaliação do Processo Adsorativo.....	84
4.6.1	Estudo Cinético de Adsorção.....	85
4.6.2	Estudo de Equilíbrio de Adsorção.....	86
4.6.3	Parâmetro termodinâmico.....	91

4.6.4 Cinética de remoção.....	92
4.7 Avaliação Geral do Processo.....	94
4.8 Avaliação do ensaio de toxicidade.....	97
4.9 Interferência dos íons de Ca ²⁺ na remoção de cor do lixiviado.....	99
5. CONCLUSÃO.....	101
5.1 CONCLUSÃO.....	101
5.2 PERSPETIVAS.....	103
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Composição gravimétrica dos RSU no Brasil.....	24
Figura 2:	Classificação das isotermas de adsorção.....	34
Figura 3:	Vista aérea do aterro da Muribeca com detalhe do ponto de amostragem (georeferenciamento -8.161588, -34.979006).....	49
Figura 4:	Conchas de ostra (a) e conchas de marisco (b) sem trituração “in natura” respectivamente.....	50
Figura 5:	Mesa agitadora com experimento em andamento.....	54
Figura 6:	Distribuição percentual do volume dos poros em função do diâmetro para o pó da ostra in natura (a) e calcinada (b).....	64
Figura 7:	Distribuição percentual do volume dos poros em função do diâmetro para o pó de marisco in natura (a) e calcinada (b).....	65
Figura 8:	Distribuição percentual do volume dos poros em função do diâmetro para o carvão ativado em pó.....	65
Figura 9:	Isoterma de adsorção e dessorção para ostra calcinada (1000 °C).....	65
Figura 10:	Isoterma de adsorção e dessorção para marisco calcinado.....	66
Figura 11:	Isoterma de adsorção e dessorção para carvão ativado em pó.....	67
Figura 12:	Espectro de difração de raios X sobre amostra de pó de ostra “in natura” (a) e calcinada (b).....	68
Figura 13:	Espectro de Difração de Raios X sobre amostra de pó de marisco “in natura” (a) e calcinada (b).....	69
Figura 14:	Difratograma de raios X para o carvão em pó.....	69
Figura 15:	Variação de cor e capacidade de remoção de cor do lixiviado coagulado combinado com processo de adsorção com diferentes massas do adsorvente calcinado t=2 h, agitação=400 rpm, vol.= 0,1 L.....	71
Figura 16:	Variação da capacidade adsortiva com diferentes massas do adsorvente calcinado no processo de adsorção. t=2 h, agitação=400 rpm, vol.= 0,1 L.....	72
Figura 17:	Lixiviado após o estudo preliminar com o adsorvente calcinado a 1000 °C durante três horas com diferentes massas (0,5 a 10 g) de adsorvente.....	73
Figura 18:	Gráfico de Pareto referente a análise dos fatores que mais influenciaram na otimização	74

	da ostra.....	
Figura 19:	Gráfico de Pareto referente a análise dos fatores que mais influenciaram na otimização do marisco.....	75
Figura 20:	Superfície de resposta para redução da cor do lixiviado pelas variáveis granulometria e temperatura (ostra).....	76
Figura 21:	Superfície de resposta para redução da cor do lixiviado pelas variáveis tempo de calcinação e granulometria (ostra).....	77
Figura 22:	Superfície de resposta para redução da cor do lixiviado pelas variáveis temperatura e granulometria (marisco).....	78
Figura 23:	Superfície de resposta para redução da cor do lixiviado pelas variáveis tempo e temperatura (marisco).....	78
Figura 24:	Gráfico de Pareto referente à análise dos fatores que mais influenciaram no processo adsorativo utilizando ostra.....	80
Figura 25:	Gráfico de Pareto referente à análise dos fatores que mais influenciaram no processo adsorativo usando marisco.....	80
Figura 26:	Gráfico de Pareto para as variáveis do processo adsorativo utilizando carvão.....	81
Figura 27:	Superfície de resposta para redução da cor do lixiviado pelas variáveis massa e agitação (ostra).....	83
Figura 28:	Superfície de resposta para redução da cor do lixiviado pelas variáveis massa e agitação (marisco).....	84
Figura 29:	Superfície de resposta para redução da cor do lixiviado pelas variáveis massa e agitação (carvão).....	84
Figura 30:	Evolução cinética da quantidade adsorvida da cor do lixiviado sobre as conchas de ostra.....	85
Figura 31:	Evolução cinética da quantidade adsorvida da cor do lixiviado sobre as conchas de marisco.....	85
Figura 32:	Evolução cinética da quantidade adsorvida da cor do lixiviado sobre carvão ativado.....	86
Figura 33:	Isoterma adsorção Langmuir-Freundlich	87
Figura 34:	Isoterma de adsorção Freundlich	88
Figura 35 a:	Modelo cinético Pseudo-primeira ordem.....	93
Figura 35 b:	Modelo cinético Pseudo-primeira ordem (marisco).....	93
Figura 35 c:	Modelo cinético Pseudo-primeira ordem (carvão).....	94

Figura 36:	Foto do lixiviado coagulado (a) e após a adsorção com ostra (b).....	96
Figura 37:	Ilustração do lixiviado coagulado (a) e após a adsorção com marisco (b).....	96
Figura 45:	Placa de Petri com semente de alface.....	97
Figura 46	Percentual de inibição.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Prováveis características do lixiviado de aterros brasileiro.....	28
Tabela 2:	Caracterização do lixiviado dos diferentes estados brasileiros.....	29
Tabela 3:	Aplicação do bioensaio com semente de alface <i>Lactuca sativa</i>	46
Tabela 4:	Métodos e equipamentos utilizados na caracterização do lixiviado.....	51
Tabela 5:	Matriz do planejamento experimental fatorial 2^3 para tratamento da ostra e do marisco.....	55
Tabela 6:	Variáveis e níveis estudados no primeiro planejamento fatorial 2^3 - otimização do adsorvente.....	55
Tabela 7:	Variáveis e níveis estudados no planejamento experimental fatorial 2^3 - processo de adsorção.....	56
Tabela 8:	Resultado da caracterização do lixiviado da Muribeca-PE	61
Tabela 9:	Resultado sumarizado das análises da área específica e volume dos poros dos adsorventes estudados.....	64
Tabela 10:	Resultado da caracterização do lixiviado do aterro da Muribeca, pré-tratado pelo método de coagulação/floculação.....	70
Tabela 11:	Matriz de planejamento fatorial 2^3 para tratamento dos adsorventes ostra e marisco.....	74
Tabela 12:	Análise da variância do planejamento Experimental I (concha de ostra).....	75
Tabela 13:	Análise da variância do Planejamento Experimental I (concha de marisco).....	76
Tabela 14:	Matriz do planejamento experimental 2^2 para otimização do processo adsorativo da ostra, marisco e carvão ativado, respectivamente.....	79
Tabela 15:	Análise da variância do Processo Adsorativo utilizando pó de cocha de ostra.....	81
Tabela 16:	Análise da variância ANOVA para o processo adsorativo utilizando o pó de marisco.....	82
Tabela 17:	Análise da variância ANOVA para o processo adsorativo utilizando o pó de carvão ativado.....	82
Tabela 18:	Parâmetro das isotermas de Langmuir-Freundlich e Langmuir para adsorção do lixiviado.....	89
Tabela 19:	Parâmetro termodinâmico de ativação da adsorção com os adsorventes concha de ostra.....	91
Tabela 20:	Parâmetro cinético dos modelos pseudo-primeira e segunda ordem na remoção de cor do lixiviado.....	92
Tabela 21:	Resultados obtidos no tratamento combinado do lixiviado.....	95

Tabela 22: Resultados dos efeitos dos íons Ca^{+2} nas soluções.....

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Capacidade adsorvativa do adsorvente em adsorver o adsorvato.....	43
Equação 2	Isoterma de Langmuir.....	46
Equação 3	Isoterma de Langmuir linearizada.....	46
Equação 4	Equação de Freundlich.....	47
Equação 5	Equação de Freundlich.....	47
Equação 6	União entre o modelo de Langmuir com a equação de Freundlich.....	47
Equação 7	Linearização da equação de equilíbrio.....	47
Equação 8	Capacidade de remoção de cor.....	48
Equação 9	Modelo empírico para o sistema experimental.....	69
Equação 10:	Capacidade de remoção de cor.....	86
Equação 11	Modelo empírico para o sistema experimental.....	98
Equação 12	Modelo empírico para o sistema experimental.....	98
Equação 13:	Modelo empírico para o sistema experimental.....	98

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AME	Atividade Metanogênica Específica
BMP	Potencial Bioquímico do Metano
Ca(OH)₂	Hidróxido de cálcio
CH₄	Metano
CO₂	Gás carbônico
DBO₅	Demanda bioquímica de oxigênio.
DBO/DQO	Razão de biodegradabilidade
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPS	Substância Polissacarídica Extracelular
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
H	Hidrogênio
H₂S	Gás Sulfídrico
OHPA	Produtoras Obrigatórias de Hidrogênio
O₂	Oxigênio
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial Hidrogênionico
RNA	Ácido Ribonucléico
rpm	Rotação por Minuto
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixo
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis

1. INTRODUÇÃO

Toda atividade humana é por natureza geradora de resíduos, sejam sólidos, líquidos ou gasosos e estes devem ser gerenciados corretamente, para minimizar os custos e reduzir o potencial de geração de problemas ambientais e de saúde pública em comunidades.

O aterro sanitário tem sido aceito como um dos meios de disposição dos resíduos sólidos urbanos mais adequados quando corretamente implantados e monitorados, de modo a minimizar os efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde pública causados pela disposição inadequada de tais resíduos. Os resíduos em decomposição sob o solo, juntamente com a água proveniente principalmente da chuva, geram o lixiviado ou percolado, o qual escoar até a base do aterro onde, posteriormente deverá ser drenado e tratado. O lixiviado é um líquido escuro e com forte odor e que possui alto potencial patogênico e toxicológico. Falha na impermeabilização do aterro e tratamento ou manejo inadequado do lixiviado podem comprometer o meio ambiente local, na medida em que este efluente pode se tornar uma fonte de contaminação hidrogeológica (MORAES; BERTAZZOLI, 2009).

O lixiviado é um líquido poluente, originado de processos biológicos, químicos e físicos da decomposição de resíduos orgânicos. Estes processos somados à ação da água das chuvas ou humidade do solo, se encarregam de lixiviar compostos orgânicos presentes nos lixões, compõem o lixiviado, o qual deve ser coletado e tratado antes de ser descartado no meio ambiente (JORDÃO; PESSOA, 2014).

Os riscos associados aos lixiviados são, dentre outros, devidos às altas concentrações de poluentes orgânicos e nitrogênio amoniacal, há também a liberação de gases (principalmente metano e gás carbônico) que podem causar incêndios ou explosões. Comumente agentes patogênicos e substâncias químicas tóxicas podem também estar presentes (LANG, 2009).

Ainda que o aterro sanitário seja considerado uma das maneiras mais seguras de se dispor os resíduos, alguns problemas ambientais podem ser observados. A geração de lixiviados constitui-se na principal preocupação quanto à degradação ambiental de áreas localizadas próximas ao local de disposição final dos resíduos sólidos urbanos (RSU), uma vez que o tratamento desses efluentes tem se mostrado um grande desafio.

Durante a vida útil do aterro e após cessar o seu funcionamento é necessário que haja o monitoramento cuidadoso dos gases, bem como o emprego de técnicas de tratamento dos líquidos lixiviados. Assim, pode-se afirmar que a composição dos lixiviados de um aterro de resíduos sólidos é bastante diversificada, podendo variar consideravelmente de um local para outro, como também em um mesmo local e entre uma e outra época do ano (REINHART e GROSH, 1998 *apud* PAES, 2003).

Diante da problemática causada pelos lixiviados, a pressão dos órgãos ambientais no cumprimento à legislação ambiental é crescente. Transcrita em parâmetros de controle cada vez mais rigorosos e restritivos, requer a adoção de um conjunto de medidas e procedimentos operacionais que se consubstanciem na efetiva mitigação dos impactos ambientais, sendo necessário um sistema de tratamento que atinja os padrões exigidos pela legislação.

Os processos mais empregados para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários são os biológicos. Todavia, percebem-se, com frequência, dificuldades ao se utilizar tratamentos biológicos para lixiviados, e isso é devido a carga orgânica muito variável, necessidade de uma grande área para implantação e baixa eficiência de tratamento para lixiviados antigos ou pouco biodegradáveis. É também frequente, ao final do processo, o tratamento realizado ser ineficiente e o lixiviado não se enquadrar nos padrões estabelecidos pela legislação ambiental.

No tratamento do lixiviado de aterros sanitários, dentre os métodos físico-químicos, o processo de coagulação-floculação tem se mostrado eficiente e sido largamente empregado no pré-tratamento para remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis e íons metálicos. A execução da coagulação/floculação é muito importante no tratamento do lixiviado, pois visa proporcionar um pré-tratamento ou a diminuição dos parâmetros como, por exemplo, a cor, principal objeto de estudo deste trabalho. As vantagens deste tratamento físico-químico é principalmente sua simplicidade e baixo custo, eficiência e pode ser facilmente executado *in loco* (TATSI, 2003).

Entre os tratamentos utilizados para remover compostos orgânicos recalcitrantes do lixiviado, a adsorção é um processo a se destacar entre as técnicas utilizadas, devido aos conhecimentos físicos e químicos a que esta inserida.

De acordo com Kargi e Pamukoglu (2004) utiliza-se usualmente uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos para o tratamento do lixiviado, visto que,

segundo eles, é difícil se obter uma remoção de poluentes satisfatória usando-se apenas um destes processos, dada à complexidade e o alto grau de poluição deste efluente.

Considerando que a melhor condição para um processo de tratamento deve envolver baixo custo (de instalação e de operação) associado à elevada eficiência, deve-se então buscar uma combinação eficaz para o tratamento do lixiviado de aterros sanitários. Com isso, optou-se por estudar a combinação de dois processos físico-químicos. Como pré-tratamento a coagulação/floculação, e a adsorção como pós-tratamento do lixiviado.

Os materiais selecionados para o estudo de adsorção foram dois resíduos da malacocultura (cultivo de moluscos bivalves) e o carvão ativado, no Brasil essa atividade, devido ao seu potencial comercial tem contribuído para o desenvolvimento social das comunidades produtoras (PETRIELLI, 2008), porém sua prática desordenada não contribui para um desenvolvimento sustentável, gerando uma quantidade muito maior de resíduos quando comparada com a produção natural, e isso causa inúmeros impactos ambientais, poluição visual, odores em terrenos de acumulação do material descartado, danos à atividade turística, assoreamento de áreas de cultivo, alterações locais na qualidade das águas.

Então, pensando na inclusão desses resíduos, propõe-se usar as conchas de marisco e ostras como materiais adsorventes não convencionais de baixo custo para o pós-tratamento de lixiviado.

Para verificar a eficiência das metodologias, quanto ao uso dos adsorventes ostra, marisco e carvão ativado, será realizado ensaio biológico com sementes a fim de avaliar a redução da toxicidade do lixiviado após o tratamento.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Realizar um tratamento do lixiviado com a combinação de processos físico-químicos como a coagulação-floculação e adsorção, verificando a viabilidade do resíduo da malacocultura como adsorvente, realizando estudos de otimização do processo adsorvente na remoção da cor do lixiviado.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar as amostras de lixiviado do Aterro da Muribeca-PE, por meio de análises físico-químicas;
- Avaliar a eficiência da aplicação da coagulação química, como pré-tratamento do lixiviado;
- Agregar valor a um passivo ambiental, utilizando-o como alternativa de tratamento de outros resíduos;
- Avaliar a eficiência da aplicação da adsorção;
- Determinar o efeito, nas condições otimizadas, da coagulação e adsorção sobre parâmetros físico-químicos relevantes em termos ambientais;
- Realizar estudos toxicológicos com os efluentes tratados com ostra e marisco.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Ainda hoje, muitas vezes, os resíduos sólidos são tratados com a mesma indiferença da época das cavernas, quando os resíduos gerados não eram verdadeiramente um problema, seja pela menor quantidade gerada, seja pela maior facilidade da natureza em reciclá-lo. Entretanto, em tempos mais recentes, a quantidade de resíduos sólidos urbanos gerados no mundo tem sido grande e seu mau gerenciamento, além de provocar gastos financeiros significativos, pode provocar graves danos ao meio ambiente e comprometer a saúde e o bem-estar da população. É por isso que o interesse em estudar resíduos sólidos tem se mostrado crescente. O assunto tem se tornado tópico de debates em diversas áreas do conhecimento e sua importância crescente deve-se a três fatores principais: A grande quantidade de resíduos gerados, os gastos financeiros relacionados ao gerenciamento dos resíduos e os impactos negativos causados ao meio ambiente e a saúde da população.

Segundo estudos realizados pela ABRELPE (2014), foram coletados no Brasil 76,38 milhões de toneladas de resíduos sólidos, o que resulta em uma cobertura de 90%. Da quantidade coletada, o Sudeste responde por 53% e o Nordeste por 22%. Nessas duas regiões estão concentrados 75% de todo o lixo do território nacional. Já a destinação final adequada dos resíduos coletados houve uma singela evolução de 2012 para 2013, passando de 57,89% para 58,26%, o que corresponde à um aumento de aproximadamente 0,5% em relação a 2012, todavia a destinação inadequada decresceu proporcionalmente, em termos quantitativos.

A quantidade de resíduos sólidos urbanos coletados no ano de 2013 aumentou em todas as regiões. A região sudeste continua sendo a que mais produz e coleta os RSU, respondendo por mais de 50% dos RSU coletados e o maior percentual de cobertura dos serviços de coleta do país (ABRELPE, 2014).

A Figura 1 a seguir apresenta a composição gravimétrica média dos RSU coletados no Brasil, juntamente com seu percentual de composição que permite visualizar de um modo geral a participação de diferentes materiais na fração total dos RSU. Sabendo-se que onde está mencionado materiais recicláveis inclui-se metais, papelão, papel, plástico e vidro. Referida composição, porém, é bastante diversificada

nas diferentes regiões, uma vez que está diretamente relacionada com características, hábitos e costumes de consumo e descarte da população local.

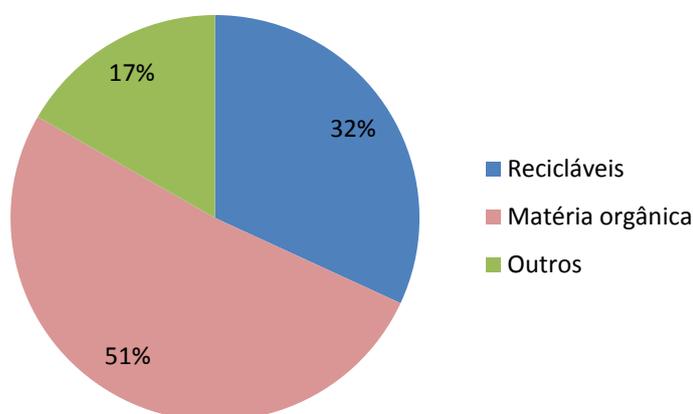


Figura 1: Composição gravimétrica dos RSU no Brasil

Fonte: Plano Nacional de Resíduos Sólidos - Versão pós Audiências e Consulta Pública para Conselhos Nacionais (Fevereiro/2012).

2.2 DISPOSIÇÃO FINAL DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Em agosto de 2010 foi aprovada e publicada a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Esse documento contém diretrizes para gestão, gerenciamento e manejo dos resíduos sólidos. Ela impôs que os municípios brasileiros têm um prazo até agosto de 2014 para se adaptarem à nova regulamentação, devendo, entre outras medidas, eliminar os lixões a céu aberto e criar leis municipais que evitem o descarte de resíduos que possam ser reciclados ou reutilizados (BRASIL, 2010). Contudo, poucos municípios buscaram adequar a disposição dos seus resíduos sólidos atendendo a esse dispositivo, sendo necessário um novo prazo estabelecido para sua regularização.

A preferência pela utilização de aterros sanitários deve-se ao fato de ser hoje, a forma de disposição final mais viável dentro da realidade brasileira, tanto do ponto de vista técnico quanto do ponto de vista econômico. No entanto, o aterro sanitário requer medidas de proteção ambiental local e de suas proximidades, tendo em vista o impacto que este pode causar com a geração de biogás e produtos lixiviados (CASTILHOS JUNIOR, 2006).

A técnica mais utilizada mundialmente para disposição de resíduos sólidos urbanos é o aterro sanitário. Sua construção baseia-se na criação de uma estrutura impermeabilizada, com o objetivo de impedir que elementos tóxicos, produzidos pela

decomposição do lixo, entrem em contato com a água e o solo, poluindo o meio ambiente, seguindo critérios de engenharia e normas de operação.

Em aterros sanitários, o resíduo sólido urbano é depositado em camadas, compactado e coberto com argila no final de cada operação (QASIM, 1994). Os resíduos, após chegarem ao aterro, passam por processos físicos, químicos, e principalmente biológicos, gerando dois produtos principais: gases e líquidos (JORDÃO; PESSOA, 2004). Porém, um dos grandes problemas encontrados na gestão de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos diz respeito à produção e ao tratamento do lixiviado, ou percolado, produzido.

Após o encerramento dos aterros sanitários (fim da vida útil), é imprescindível que haja um monitoramento cuidadoso dos gases, bem como o emprego de técnicas de tratamento dos líquidos percolados gerados, no caso o chorume.

O chorume é definido como “líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, que tem como características a cor escura, o mau cheiro e a elevada DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio)”, de acordo com a norma NBR 8849/1985. No entanto, lixiviado é composto pelo chorume e pelo líquido que entra na massa de lixo dos aterros sanitários advindo de fontes externas, tais como sistemas de drenagem superficial, chuva, lençol freático, nascentes e aqueles resultantes da decomposição do lixo (SEGATO; SILVA, 2000).

De acordo com El-Fadel *et al.* (2002), os fatores que influenciam no processo de formação de lixiviados podem ser divididos naqueles que contribuem diretamente no teor de umidade do aterro (drenagem superficial, chuva, águas subterrâneas, conteúdo de umidade inicial, recirculação e a decomposição dos resíduos) e aqueles que afetam a distribuição da umidade dos resíduos aterrados (compactação, permeabilidade, granulometria, vegetação, camada de cobertura, impermeabilização, entre outros).

Dentre as fontes que contribuem para a formação do lixiviado, a água da chuva que percola por meio da camada de cobertura é, sem dúvida, a mais relevante (D'ALMEIDA e VILHENA, 2000 *apud* ALCÂNTARA, 2007). Nem toda a água que alcança a superfície do aterro se converte em lixiviado. Parte desta água se perde por escoamento superficial, se os resíduos do aterro estão cobertos superficialmente com solo, e pode ser tratada como água limpa. Outra parte da água se perde por evaporação direta do solo e transpiração vegetal. Ambos os processos normalmente se combinam e denomina-se evapotranspiração. O restante da água infiltrar-se-á na cobertura de solo e uma porção desta ficará retida no solo (MONTEIRO, 2003). Teoricamente, nenhum

lixiviado será formado até, que a umidade do meio exceda a capacidade de campo, que de acordo com Alcântara (2007) representa a quantidade de água provável que será retida pelos resíduos, antes da produção de lixiviado.

Para que ocorra a formação do lixiviado, se faz necessário que a massa do resíduo absorva água até que seu teor de umidade seja ultrapassado. Tal fenômeno é denominado capacidade de campo que é definida como o máximo conteúdo de umidade que é retido no meio poroso sem que seja produzido percolado. A determinação da capacidade de campo dos resíduos sólidos tem relação direta com a composição física e peso específico do mesmo, sendo o seu conhecimento essencial para se ter um controle do teor total de umidade no aterro, uma vez que esse é um fator importante que pode influenciar nas condições de biodegradabilidade e produção de metano.

Durante o processo de biodegradação da massa do resíduo sólido urbano (RSU) ocorre uma associação mútua entre diferentes tipos de microrganismo, podendo eles ser: bactérias e fungos. No momento em que ocorre a disposição dos resíduos sólidos urbanos, encontram-se ali microrganismos aeróbios, por existir uma fonte de oxigênio (oxidante) para realizar suas atividades metabólicas. Com o passar do tempo ocorre a proliferação de organismos anaeróbios, os quais degradam a matéria orgânica na ausência de oxigênio e perduram durante toda vida em um aterro (MELO, 2003).

Fungos, juntamente com as bactérias heterotróficas, são os principais decompositores da biosfera, quebrando os produtos orgânicos e reciclando carbono, nitrogênio e outros compostos do solo e do ar. Muitos fungos são economicamente importantes para o homem como destruidores de alimentos estocados e outros materiais orgânicos (LEITE, 2008).

Espécies fúngicas responsáveis por causar infecções em seres humanos e animais, como do gênero *Aspergillus* e espécies de *A. fumigatus* são encontrados em compostos de RSU. Como os fungos são microrganismos esporógenos, a sua presença ao longo do processo de degradação de RSU em aterros, sugere que eles possam permanecer por muito tempo, no ambiente do aterro, mesmo após a estabilização do material orgânico (ALCÂNTARA, 2007).

A depender das condições de oxigênio do ambiente onde são encontradas as bactérias, elas podem ser aeróbias, anaeróbias ou facultativas. A decomposição aeróbia, geralmente é curta em aterro de RSU. Em aterros com profundidades inferior a 3m ou quando se garante suprimento extra de oxigênio essa fase pode se estender por um tempo maior.

As condições do meio influenciam muito no que diz respeito a composição e características do lixiviado, podendo variar amplamente em razão das diferentes fases no processo de degradação. Para efeitos didáticos de compreensão essas fases são divididas, porém na prática, durante a decomposição desses resíduos no aterro, estas fases não são bem definidas (MORAIS; ZAMORA, 2005).

2.3 GERAÇÃO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O lixiviado de aterro sanitário é um líquido de coloração escura e odor forte associado à grande quantidade de nitrogênio amoniacal presente no meio (VIGNERON *et al.*, 2007; BOHDZIEWICZ *et al.*, 2008; RENOUE *et al.*, 2008). Esta água residuária é gerada devido à lixiviação das substâncias presentes na massa de resíduos, resultado dos processos químicos e biológicos que ocorrem durante a degradação dos resíduos aterrados (CHRISTENSEN *et al.*, 2001; BERTAZOLLI; PELLEGRINI, 2002).

O processo de compactação dos resíduos sólidos domésticos, associado à biodegradabilidade que ocorre em aterros, torna o sistema um ambiente biológico anaeróbico, com características similares entre aterros (KJELDSEN *et al.*, 2002). Entretanto, a biodegradabilidade do lixiviado diminui à medida que ele se torna mais estável, isto é, com grande parte do carbono orgânico do meio na forma de compostos altamente refratários (HAMADA; MATSUNAGA, 2000).

Souto e Povinelli (2007) reuniram dados disponíveis na literatura referentes a 25 aterros localizados em nove estados no Brasil. Com base neste levantamento foram construídas distribuições de frequência que permitiram determinar as faixas mais prováveis de concentração para 30 variáveis físico-químicas do lixiviado (Tabela 1).

Tabela 1: Prováveis características do lixiviado de aterros brasileiros.

<i>Variável</i>	<i>Faixa máxima</i>	<i>Faixa mais provável</i>	<i>FVMP</i>
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78%
Alcalinidade Total(mg.L ⁻¹ de CaCO ₃)	750 – 11 400	750 - 7 100	69 %
Dureza (mg.L ⁻¹ de CaCO ₃)	95 - 3 100	95 – 2 100	81 %
Condutividade (µS/cm)	2 950 - 25 000	2 950 - 17 660	77 %
DBO (mgO ₂ .L ⁻¹)	< 20 - 30 000	< 20 - 8 600	75 %
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	190 – 80 000	190 - 22 300	83 %
Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹)	10 – 480	10 – 170	63 %
Fenóis (mg.L ⁻¹ de C ₆ H ₅ OH)	0,9 – 9,9	0,9 – 4,0	58 %
NTK (mg.L ⁻¹)	80 - 3 100	não há	-
N-amoniaco (mg.L ⁻¹)	0,4 - 3 000	0,4 - 1 800	72 %
N-orgânico (mg.L ⁻¹)	5 - 1 200	400 - 1 200	80 %
N-nitrito (mg.L ⁻¹)	0 – 50	0 – 15	69 %
N-nitrato (mg.L ⁻¹)	0 – 11	0 – 3,5	69 %
P-total (mg.L ⁻¹)	0,1 – 40	0,1 – 15	63 %
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	0 – 35	0 – 10	78 %
Sulfato (mg.L ⁻¹)	0 - 5 400	0 - 1 800	77 %
Cloreto (mg.L ⁻¹)	500 - 5 200	500 - 3 000	72 %
Sólidos totais (mg.L ⁻¹)	3 200 - 21 900	3 200 - 14 400	79 %
Sólidos totais voláteis (mg.L ⁻¹)	630 - 20 000	630 - 5 000	60 %
Sólidos totais fixos (mg.L ⁻¹)	2 100 - 14 500	2 100 - 8 300	74 %
Sólidos suspensos totais (mg.L ⁻¹)	5 - 2 800	5 – 700	68 %
Sólidos suspensos voláteis (mg.L ⁻¹)	5 – 530	5 – 200	62 %
Ferro (mg.L ⁻¹)	0,01 – 260	0,01 – 65	67 %
Manganês (mg.L ⁻¹)	0,04 – 2,6	0,04 – 2,0	79 %
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,005 – 0,6	0,05 – 0,15	61 %
Níquel (mg.L ⁻¹)	0,03 – 1,1	0,03 – 0,5	71 %
Cromo (mg.L ⁻¹)	0,003 – 0,8	0,003 – 0,5	89 %
Cádmio (mg.L ⁻¹)	0 – 0,26	0 – 0,065	67 %
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,01 – 2,8	0,01 – 0,5	64 %
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,01 – 8,0	0,01 – 1,5	70 %

FVMP: frequência de ocorrência dos valores mais prováveis.

(Fonte: Souto e Povinelli, 2007.)

A Tabela 2 apresenta a caracterização do lixiviado realizado em diferentes estados brasileiros, na qual são mostrados os valores mínimo, médio e máximo para os principais parâmetros analisados para o lixiviado.

Tabela 2 – Caracterização do lixiviado das diferentes estados brasileiros.

Parâmetros	Unidade	Mínimo	Média	Máximo
DQO total	mg O ₂ .L ⁻¹	619,25	3283,66	4965
DQO filtrada	mg O ₂ .L ⁻¹	503,14	3058,95	4712
Carboidratos	mg.L ⁻¹	11,65	134,66	235
Lipídeos	mg.L ⁻¹	1,65	285,15	861,63
Substâncias Húmicas	mg.L ⁻¹	76,86	854,99	1997,43
Proteínas	mg.L ⁻¹	70	735,76	1490,64
Alcalinidade	mg.L ⁻¹	2025	7440,91	11605
pH	-	7,75	8,31	9,23
N-NH ₃	mg.L ⁻¹	388,96	1402,34	2178
Fósforo	mg.L ⁻¹	1,4	19,08	47,90
ST	mg.L ⁻¹	3030	9897,27	19442
STF	mg.L ⁻¹	2440	7536,91	15916
STV	mg.L ⁻¹	590	2343,91	4826
SST	mg.L ⁻¹	8,5	162,92	590
SSF	mg.L ⁻¹	1,5	65,66	213
SSV	mg.L ⁻¹	7	97,23	377
Ferro	mg.L ⁻¹	11,68	22,18	52,80
Zinco	mg.L ⁻¹	0,03	0,72	1,49
Cromo	mg.L ⁻¹	< 0,15	0,68	1,97
Cádmio	mg.L ⁻¹	< 0,02	< 0,05	< 0,2
Chumbo	mg.L ⁻¹	< 0,02	0,65	1,55
Condutividade	mS.cm ⁻¹	6,14	19,34	27,90
COT	mg.L ⁻¹	618	1127,57	1571
Cloretos	mg.L ⁻¹	1644	3029,29	5526
Turbidez	NTU	19,3	148,70	347

Fonte: Lange, 2012.

Durante o processo de degradação ocorridos nos resíduos sólidos, uma das maneira de analisar o estágio em que se encontra esse resíduo, é através da relação DBO₅/DQO indicando a maturidade do aterro e do lixiviado a qual aumenta com o tempo. Na presença de grandes quantidades de matéria orgânica no lixiviado, os aterros são considerados novos, de fácil biodegradação. A relação DBO₅/DQO encontra-se na faixa de 0,4 a 0,6. Para aterros mais antigos, esta relação situa-se normalmente na faixa entre 0,05 e 0,2. A relação é menor porque o lixiviado proveniente de aterros antigos

contém tipicamente mais ácidos húmicos e fúlvicos, constituintes considerados recalcitrantes ou de difícil biodegradação e a matéria orgânica biodegradável já foi quase todo degradada (EL FADEL *et al.*, 2002; TCHOBANOGLOUS *et al.*, 1993). Para alguns autores, o lixiviado pode ser classificado em novo (jovem), intermediário e estabilizado (velho) (BRAIG *et al.*, 1999).

A composição química de lixiviados gerados em aterros que recebam resíduos municipais e de pequenos geradores, ou seja, sem compostos químicos ou biológicos de elevada periculosidade, pode ser dividida em quatro grupos principais (CHRISTENSEN, 2001; KJELDSEN *et al.*, 2002): matéria orgânica dissolvida; macrocomponentes inorgânicos; compostos xenobióticos e metais pesados.

1. Matéria orgânica dissolvida, expressa como demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT), incluindo metano (CH₄), ácidos graxos voláteis e mais compostos recalcitrantes, como por exemplo as substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos);
2. Macrocomponentes inorgânicos: cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), amônia (NH₃), ferro (Fe), manganês (Mn), cloro (Cl), sulfato (SO₄²⁻) e bicarbonato (HCO₃⁻).
3. Metais pesados: cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn);
4. Compostos orgânicos xenobióticos, presentes em baixas concentrações, que incluem uma variedade de hidrocarbonetos aromáticos, compostos fenólicos e alifáticos clorados;

Além desses constituintes, Christensen *et al.* (2001) citam outros componentes do lixiviados encontrados em baixíssimas concentrações como boro (B), arsênio (As), selênio (Se), bário (Ba), lítio (Li), mercúrio (Hg) e cobalto (Co). Nesse tipo de efluente é possível também encontrar um número elevado de bactérias, sendo as mais comuns: acetogênicas, redutoras de sulfato, desnitrificantes e espécies patogênicas como as pertencentes ao grupo coliforme.

No lixiviado são encontradas também *Archaeas metanogênicas*, microrganismos fundamentais no processo de digestão anaeróbia (BARLAZ *et al.*, 1993). Além desses organismos são encontrados também cisto de protozoários e ovos de helmintos (PAES, 2003).

2.4 ADSORÇÃO

Segundo Fogler (2002) a separação de substâncias de uma fase fluida para outra sólida, resultando no acúmulo dessa substância, é considerado adsorção.

Chama-se de adsorvato o material adsorvido, enquanto que a substância a ser adsorvida (aquela que ainda não está em contato com a superfície) é chamada de adsorvivo. Para o material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente (FOUST; CLUMP, 1982).

A adsorção pode diferencia-se em física ou química, chamada de fisiossorção e quimiossorção respectivamente. De acordo com as forças de ligação que ocorre entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente que estão no mesmo processo de adsorção. Podendo ocorrer em multicamadas ou monocamadas (FOGLER, 2002).

Uma das características da adsorção física é a ocorrência de sítios de energias favoráveis, por meio de atrações intermoleculares. Não havendo troca de elétrons, independente das propriedades eletrônicas das moléculas envolvidas no processo. O adsorvato é mantido na superfície por forças relativamente fracas, chamadas forças de van der Waals, cujas interações eletrostáticas inclui polarização, dipolo e interação quadrupolo. Camadas múltiplas podem se formar com aproximadamente o mesmo calor de adsorção. O calor de adsorção na fisiossorção é baixo e, por isso, esse tipo de adsorção é estável apenas a temperaturas abaixo de 150°C (CARVALHO, 2010).

Para que seja considerado que houve uma adsorção química, é necessário que ocorra troca de elétrons entre sítios específicos da superfície e moléculas do soluto, resultando na formação de uma ligação química. A quimiossorção é caracterizada por energias de interação entre a superfície e o adsorvato, energias comparáveis às forças de ligações químicas; conseqüentemente, a quimiossorção é mais forte e mais estável a elevadas temperaturas do que a adsorção física. Apenas uma única camada molecular pode ser adsorvida. As ligações formadas podem ser iônicas, covalentes ou a mistura das duas. Para as ligações iônicas, a facilidade de passagem de elétrons por meio da superfície plana pode decidir tanto a facilidade de formação quanto à força de ligação. No caso das ligações covalentes, elas somente podem ser formadas se o adsorvente possuir orbitais com elétrons solitários capazes de entrar em covalência (FOGLER, 2002).

As características gerais que diferenciam a adsorção física da química estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Diferenças entre adsorção física e química

<i>Adsorção Física</i>	<i>Adsorção Química</i>
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 x menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou Multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons.	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente

Fonte: Ruthven (1984).

A capacidade adsorptiva do adsorvente em remover adsorvato no processo de adsorção é definida pela Equação 1:

$$q_t = \frac{C_{A0} - C_A}{M} \times V \quad (\text{Eq 1})$$

na qual: q_t = capacidade adsorptiva no tempo t (mg.g^{-1}); C_{A0} = concentração inicial de adsorvato (mg.L^{-1}); C_A = concentração final de adsorvato (mg.L^{-1}); V = volume da solução de corante (L); M = massa de adsorvente (g).

a) Fatores que influenciam na adsorção

Segundo Ruthven (1984) para caracterizar um adsorvente se faz necessário saber sua área superficial, distribuição do tamanho dos poros e tipo de grupos funcionais presentes na superfície.

Os principais fatores no mecanismo de adsorção em soluções aquosas diluídas são a superfície química do adsorvente e as características químicas da substância a ser adsorvida, pois influenciam fortemente nas interações eletrostáticas e não eletrostáticas.

Durante a interação de dispersão, os grupos funcionais presentes no adsorvente ou na fase a ser adsorvida tem grande interferência. Com isso, é importante analisar as características químicas da substância que se deseja adsorver e do adsorvente para determinar a escolha do melhor adsorvente (ZUIM, 2010).

Segundo Fogler (2002) a natureza do adsorvato depende da: polaridade; hidrofobicidade; tamanho da molécula; solubilidade: grupos polares diminuem a adsorção; acidez ou basicidade, determinado pela natureza do grupo funcional presente.

A capacidade adsortiva depende do tamanho da molécula a ser adsorvida porque isso define seu acesso aos poros do adsorvente (microporos, mesoporos ou macroporos) e a solubilidade determina as interações hidrofóbicas (ZUIM, 2010).

As condições de contorno (características químicas e temperatura de adsorção) incluem a (FOGLER, 2002): temperatura: geralmente a adsorção é exotérmica; velocidade de agitação: dispersão de partículas homogêneas; relação sólido-líquido: quanto mais alta maior a taxa de adsorção; tamanho das partículas: quanto menor o tamanho maior a superfície de contato e a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção.

Para Moreno-Castilla (2004) a quantidade do componente de interesse a ser adsorvido é inversamente proporcional ao aumento da temperatura, uma vez que a adsorção é um processo espontâneo (ZUIM, 2010). No entanto, isso pode não acontecer em alguns casos. Lataye *et al.* (2008) estudaram a adsorção de piridina em carvão ativado granular e os estudos termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção é endotérmico, ou seja, a remoção de piridina aumenta com o aumento da temperatura.

b) Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são a maneira pela qual se expressa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente. São utilizadas para avaliar quantitativamente o processo (OLIVEIRA, 2009).

De acordo com McCabe *et al.* (2001), as isotermas de adsorção são classificadas em: Favorável; Fortemente Favorável; Linear; Irreversível e Desfavorável. A Figura 2 apresenta os tipos de isoterma, no qual é possível classificá-las de acordo com o formato da curva.

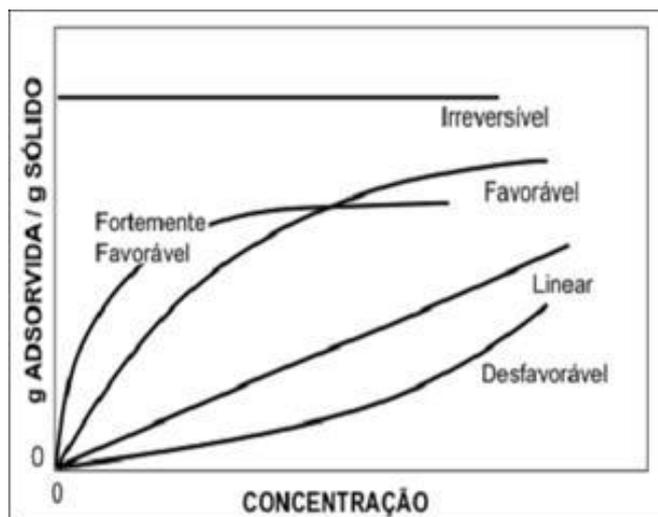


Figura 2: Classificação das Isotermas de adsorção.
 Fonte: McCabe *et al.*, 2001

Durante o processo de adsorção a distribuição de soluto que ocorre entre as duas fases pode ser medida em função da concentração e natureza do soluto e da solução, como em função da concentração de soluto remanescente na solução de equilíbrio. Normalmente, a quantidade de material adsorvido para a massa unitária de adsorvente aumenta com o aumento de concentração, embora não diretamente (OLIVEIRA, 2009).

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura. A isoterma linear passa por meio da origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido (OLIVEIRA, 2009). Para líquidos, a concentração é frequentemente expressa em unidades de massa. A concentração do adsorvato no sólido é dada como a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original.

Dentre os modelos mais utilizados para representar o comportamento de equilíbrio da solução está o modelo de Langmuir, pois as principais características propõem que seja considerada a existência de um ponto de saturação em termos de sítio de adsorção, interações independentes em sítios vizinhos e possibilidades de equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção (CAVALCANTI, 2006).

A equação de Freundlich é uma das melhores descrições matemáticas conhecidas do equilíbrio de adsorção. Os sistemas reais podem ser representados por este tipo de isoterma (OLIVEIRA, 2009).

O primeiro (Langmuir) assume que as forças atuantes na adsorção são, em natureza, semelhantes àsquelas que envolvem uma reação química e que a sorção se

resume a uma única camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente, sendo as forças atrativas desenvolvidas entre o sorvente e o sorvido, essencialmente, de curta duração; e o segundo corresponde à um modelo que em baixas concentrações, segue o comportamento do modelo de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto que em altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação (Ferreira *et al.*, 2007). A principal diferença entre esses dois modelos é que Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, enquanto Langmuir o faz. Esses dois modelos se ajustam à maioria dos sistemas, mas a suposição de Freundlich representa melhor os sistemas reais.

Isoterma de Langmuir

Este modelo assume que a máxima adsorção ocorre em uma monocamada saturada com moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente. Este comportamento é esperado na quimiossorção e deve-se fazer algumas considerações importantes, tais como: Adsorção de todas as moléculas em sítios definidos na superfície do adsorvente; Cada molécula pode ocupar um sítio; Todos os sítios possuem a mesma energia de adsorção; Quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, esta não interagem entre si.

A isoterma de Langmuir esta expressa pela Equação 2.

$$\frac{q_A}{q_A^{sat}} = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (\text{Eq. 2})$$

na qual : q_A é a capacidade de adsorção; C_A a concentração de soluto (equilíbrio); q_A^{sat} é a capacidade de adsorção de saturação na monocamada em mg/g; K_A é a constante de equilíbrio da adsorção;

A equação da Isoterma de Langmuir, já linearizada, é apresenta na Equação 3:

$$\frac{1}{q_A} = \left(\frac{1}{K_A q_A^{sat}} \right) \frac{1}{C_A} + \frac{1}{q_A^{sat}} \quad (\text{Eq. 3})$$

A eficiente utilização de um adsorvente requer que as condições de operação sejam tais que pelo menos faça o uso completo da capacidade de equilíbrio, caso não seja possível utilizar o total da capacidade limite (SILVA, 2008).

Isoterma de Freundlich

Esse modelo descreve um processo reversível (fisiossorção) e não fica restrito à formação de uma monocamada. Uma das melhores definições matemáticas conhecidas do equilíbrio de adsorção é dada pela equação de Freundlich. Os sistemas reais podem ser representados por este tipo de isoterma que pode ser expressa por meio das Equações 4 e 5.

$$q = K_{eq} C^n \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\log q = n \log C + \log K_{eq} \quad (\text{Eq. 5})$$

Sendo que q e C têm os mesmos significados já definidos para isoterma de Langmuir e K_{eq} e n não são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam, respectivamente, com a distribuição da capacidade de adsorção dos sítios ativos e a do adsorvente (CAVALCANTE JR., 1998).

Isoterma de Langmuir-Freundlich

Nesta isoterma ocorre à união entre o modelo de Langmuir com o equação potencial de Freundlich, para tentar representar da melhor forma os dados experimentais. A interação contaminante/adsorvente pode ser descrita pela Equação 6.

$$\frac{q_A}{q_A^{sat}} = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (\text{Eq. 6})$$

na qual: q_A é a capacidade de adsorção; C_A a concentração de contaminante no meio; q_A^{sat} a capacidade de adsorção de saturação; K_A a constante de equilíbrio da adsorção e n a ordem do sistema.

Linearizando-se a equação de equilíbrio, obtém-se a Equação 7.

$$\frac{1}{q_A} = \left(\frac{1}{K_A q_A^{sat}} \right) \frac{1}{C_A^n} + \frac{1}{q_A^{sat}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Então, plotando o gráfico de $1/q_A$ versus $1/C_A$, obtém-se o valor de $1/q_A^{sat}$ e o valor de $1/K_A q_A^{sat}$ será dado pela inclinação da curva.

A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich deu origem ao modelo de Langmuir-Freundlich, também conhecido como modelo de Sips (SIPS, 1950), onde C_s é a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1}), K_{LF} é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich (L mg^{-1}), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e n é o parâmetro de heterogeneidade (Equação 8). Este modelo, quando em baixas concentrações, segue o comportamento do modelo de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto que em altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação. Quando o valor do parâmetro de heterogeneidade é 1, o modelo assume a Equação de Langmuir; para $n > 1$, considera-se uma cooperatividade positiva e quando $0 < n < 1$ se espera uma cooperatividade negativa de adsorção (RUTHVEN, 1984).

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (\text{Eq. 8})$$

em que,

q_{eq} = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1});

$q_{m\acute{a}x}$ = capacidade de adsorção de saturação na monocamada (capacidade de adsorção máxima) (mg.g^{-1});

K_A = constante de equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1});

C_A = concentração final de adsorvato (mg.L^{-1}).

n = parâmetro de heterogeneidade

Estes resultados mostram que os adsorventes não têm um único sítio de adsorção podendo envolver diferentes processos, incluindo quimiossorção, difusão e complexação (GADD, 2009). O valor de $c > 1$ indica um cooperativismo positivo, isto é, a adsorção de corante favorece ainda mais a adsorção, mostrando que não ocorre saturação do adsorvente.

Considerando os valores de capacidade máxima de adsorção, através do modelo de Langmuir-Freundlich é possível observar que os derivados hidrofóbicos apresentam maior capacidade de adsorção.

c) Modelos cinéticos

Modelos fenomenológicos de transferência de massa muitas vezes apresentam dificuldade matemáticas, logo, cresceu a necessidade de desenvolvimento de modelos mais práticos matematicamente, ou seja, a criação de modelos empíricos que concordem com os dados experimentais. Estes modelos devem proporcionar um bom ajuste aos dados experimentais e também perspectivas sobre os mecanismos de adsorção (HO e MCKAY, 1999a; LAZARIDIS *et al.*, 2003). A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de pseudo-primeira ordem para a adsorção em sistema líquido/sólido. A velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (LAGERGREN, 1898).

Os modelos mais utilizados pela literatura são os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, e o modelo de difusão intrapartícula.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 6) correlaciona os dados experimentais cinéticos, quando a adsorção ocorre devido a uma força motriz gerada a partir de uma diferença de concentração. Utiliza-se este modelo quando o processo de adsorção é controlado pelo coeficiente de transferência de massa externo. A principal vantagem deste modelo é a simplicidade matemática (HO; MCKAY, 1999a; UZUN e GÜZEL, 2005; SKODRAS *et al.*, 2008). A Equação 9 traz o modelo de pseudo-primeira ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t) \quad (\text{Eq 9})$$

Dados cinéticos também podem ser analisados empregando o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem desenvolvidas por Ho *et al.* (1999), em que a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. A taxa de adsorção pode ser descrita pela Equação 10.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 10})$$

sendo K_1 o coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), e K_2 coeficiente de transferência de massa do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{min.g.}(\text{mg})^{-1}$), q_{eq} e q_t representam a quantidade adsorvida de corante (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no instante de tempo t , respectivamente.

d) Termodinâmica do processo adsorptivo

Parâmetros termodinâmicos podem fornecer informações mais detalhadas sobre mudanças energéticas próprias ao processo adsorptivo.

O cálculo destes parâmetros permite avaliar se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, bem como a espontaneidade do sistema e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia.

A termodinâmica de adsorção é determinada utilizando os coeficientes de equilíbrio termodinâmico obtidos a diferentes temperaturas, a fim de verificar os eventuais mecanismos de adsorção.

A variação de energia livre de Gibbs (G) é calculada de acordo com a seguinte relação (Equação 11).

$$\Delta G_{Ads} = -RT \ln K_e \quad (\text{Eq 11})$$

Sendo K_e a constante de equilíbrio termodinâmico, R é a constante universal dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K). K_e é obtida a partir da inclinação da (relação entre q_e/C_e para C_e tendendo a zero) das isoterma de adsorção (LIU, 2009).

Energia livre de Gibbs é dada pela diferença entre a entalpia de adsorção (ΔH_{Ads} em kJ/mol) e a entropia de adsorção (ΔS_{Ads} em J/Kmol), a uma temperatura constante (Equação 12). Assim, ao aplicar este conceito à Equação 10, obtém-se a equação de Van't Hoff (Equação 13) que pode ser usada para determinar os parâmetros

termoquímicos através da relação entre $\ln K_e$ e $1/T$, obtendo-se um coeficiente angular igual a $-\frac{\Delta H_{Ads}}{R}$ e um coeficiente linear igual a $\frac{\Delta S_{Ads}}{R}$.

$$\Delta G_{Ads} = \Delta H_{Ads} - T \cdot \Delta S_{Ads} \quad (\text{Eq 12})$$

$$\ln(K_e) = -\frac{\Delta H_{Ads}}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta S_{Ads}}{R} \quad (\text{Eq 13})$$

Valores positivos de ΔH_{Ads} indicam um processo endotérmico, que ocorre com absorção de energia, já valores negativos desta grandeza denotam um processo exotérmico, ou seja, com liberação de energia. Valores negativos para ΔG_{Ads} indicam que o processo é espontâneo, termodinamicamente favorável e que o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente. Por isso, valores negativos de ΔG_{Ads} implicam em uma maior força motriz do processo de adsorção, resultando em altas capacidades de adsorção. Valores negativos para ΔS_{Ads} demonstram que os corantes são dispostos de maneira ordenada na fase sólida. Portanto, a adsorção provoca uma redução na perturbação do sistema (DOTTO, 2012; DAI, 1998; CHAO, 2005).

e) Adsorventes

Pode-se identificar os adsorventes como sólidos porosos que mantêm o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas e químicas (FERNANDES, 2005). Sua utilização é dada usualmente na forma granular, possuindo certas propriedades que dependem do seu campo de aplicação. São materiais que por sua natureza química conferem alguma resistência, com elevada capacidade de adsorção, sendo alguns muito específicos na sua capacidade em adsorver certas substâncias em grandes quantidades. Outra propriedade importante dos adsorventes é a área superficial específica (área superficial por unidade de massa ou volume). A área mais significativa não é a superfície externa das partículas granulares, mas sim a superfície do interior dos poros das partículas (GEADA, 2006).

No contexto da fisiossorção, os poros de materiais adsorventes são classificados da seguinte forma pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry

1985): poros com diâmetros maiores que 50 nm (500 Å) são chamados de macroporos; poros com diâmetros entre 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å) são chamados de mesoporos; poros com diâmetros menores que 2 nm (20 Å) são chamados de microporos.

f) Adsorção e tratamento de lixiviado

Lins (2008) avaliou o emprego da zeólita natural, que é um tipo de adsorvente alternativo e de baixo custo, como barreira reativa permeável para tratamento terciário de lixiviado proveniente de aterro de resíduos sólidos urbanos, com vista na redução de concentração de nitrogênio amoniacal. O processo de adsorção apresentou-se promissor, na capacidade de sorção do nitrogênio amoniacal, para um sistema de polimento final do tratamento do lixiviado, considerando os ensaios realizados em batelada. Durante os ensaios com coluna foi constatado uma redução da permeabilidade da zeólita com relação ao lixiviado, provavelmente devido a colmatação da zeólita. No decorrente do processo de sorção utilizando a zeólita natural, observou-se apenas uma pequena variação do pH e redução da DQO, já em relação a cor do lixiviado não foram verificadas nenhuma alteração significativa.

A aplicabilidade do Carvão Ativado Granular (CAG) na remoção de compostos poluentes foi estudada, em escala de bancada, por Kawahigashi *et al* (2014) como pós tratamento de lixiviado, apresentando eficiência com remoções variando entre 94 e 100% para cor verdadeira, com valor máximo de 8 uH; entre 45 a 76% para DQO com valor máximo de 167 mg.L⁻¹ e entre 23 e 67% para COT com valor residual máximo de 93 mg.L⁻¹.

Gao *et al.* (2015) afirmam que, com a rigorosidade cada vez mais das leis e normas ambientais envolvendo o descarte do lixiviado, muitas vezes é necessário um custo elevado para tratá-lo antes do descarte. Os processos individuais de tratamento não são suficientes para atingir o nível de purificação necessária para reduzir totalmente o impacto do lixiviado ao meio ambiente. Um tratamento combinado é de fato capaz de melhorar a qualidade do efluente e minimizar o resíduo gerado com custo bem menor.

Gandhimathi *et al.* (2013) durante estudos referentes ao tratamento de lixiviado, conseguiram uma eficiência de 82% de remoção de DQO combinando o método de coagulação/floculação mais adsorção em um tempo de equilíbrio da adsorção de 210 min, utilizando como adsorvente cinzas de combustível pulverizadas (cinzas volantes) e

uma concentração de 6 g.L^{-1} do coagulante cloreto de alumínio para lixiviados estabilizado.

2.5. COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

O tratamento de lixiviado empregando a técnica de coagulação/floculação, acompanhada da decantação, com foco na eficiência de remoção de matéria orgânica recalcitrante tem sido estudada por autores como Kawahigashi (2012) e Pozzetti (2014).

Na coagulação ocorre o processo de desestabilização de partículas coloidais e em suspensão, pela adição do agente coagulante, o qual possui carga positiva, enquanto que estas partículas possuem cargas negativas. A coagulação é um processo controlado pelos seguintes parâmetros: gradiente de velocidade, tempo e temperatura, pH, concentração de coagulante e natureza das impurezas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Após a desestabilização das partículas, as mesmas irão se agregar pelo processo de floculação, o qual é baseado nos choques entre as partículas submetidas à um gradiente de velocidade fornecido ao sistema de forma mecânica ou hidráulica. Em um segundo estágio, para a formação de flocos maiores, pode ser utilizado polieletrólitos com cargas elétricas fracas ou moderadas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Em seguida ocorre o processo de sedimentação no qual há a separação da fase sólida (flocos) do meio líquido (água ou efluente tratado).

Vários estudos têm sido feitos para se avaliar as condições ótimas do processo de coagulação/floculação no tratamento do lixiviado. Os estudos englobam os melhores produtos químicos e suas melhores dosagens e avaliam o pH ótimo do processo.

GUO *et al.* (2010) empregaram a coagulação/floculação no pós-tratamento de lixiviado para a remoção de sólidos em suspensão. Eles alcançaram uma eficiência de 36% para remoção de DQO em pH 5, com uso de 800 mg.L^{-1} de FeCl_3 .

Já Kamaruddin *et al.* (2015) empregaram processos para o tratamento de lixiviado de aterro antigo. Foram avaliados os processos de tratamento biológico, troca iônica, coagulação-floculação, adsorção, processos oxidativos avançados (POAs) e flotação. O processo que apresentou melhor resultado foi o de troca iônica através da sequência catiónico/aniônico com remoção de cor (96,8%), DQO (87,9%), e $\text{NH}_3\text{-N}$ (93,8%) do lixiviado, em comparação com outros métodos de tratamento. Já o processo de coagulação-floculação e oxidativos avançados apresentaram elevadas eficiências na remoção da DQO e da cor do lixiviado. Todavia eles não conseguiram tratar

eficientemente o nitrogênio amoniacal. Já tratamento biológico removeu 71% do NH₃-n, mas foi menos eficiente na redução da (29%) e da cor (22%). A adsorção em composto mineral de carbono exibiu uma melhor remoção tanto para DQO (68,4%) quanto para o NH₃-N (92,6%).

CASTRILLÓN *et al.* (2010) avaliaram o sistema de coagulação/floculação utilizando os coagulantes FeCl₃, Al₂(SO₄)₃ e PAX (policloreto de alumínio) em diferentes dosagens e pH. Esses autores obtiveram uma eficiência de remoção da DQO de 34% usando 4 g.L⁻¹ de PAX em pH 6,5 para amostra coletada da nova área do aterro que iniciou a operação em 2005 (lixiviado novo) e uma eficiência de remoção de 73% de DQO em pH 5 usando 1,7 g.L⁻¹ de FeCl₃ em amostra coletada do aterro que opera desde 1986 (lixiviado velho). Deve-se observar que para uma remoção de DQO de 34% os autores utilizaram uma dosagem muito alta de PAX (4g.L⁻¹).

Estudos de coagulação/floculação após o processo de remoção de nitrogênio amoniacal por arraste com ar utilizado como pré-tratamento de lixiviado foram realizados por PI *et al* (2009) para remoção de DQO e aumento da biodegradabilidade.

Para a realização do processo há a necessidade de utilizar coagulantes químicos. Os mais utilizados são: Sulfato de Alumínio, Cloreto Férrico e Hidróxido de cálcio, pois os custos são relativamente baixos. O coagulante reage com o lixiviado formando hidróxidos, produzindo íons positivos que desestabilizam as cargas negativas dos coloides, permitindo a formação dos coágulos (LIMA, 2005).

Felici *et al.* (2011) obteve uma remoção 80,9% da DQO devido ao pré-tratamento em um sistema de tratamento por lodo ativado em batelada precedido por dois tanques de stripping, realizado antes do tratamento por coagulação/floculação, e devido a esse fato, a dosagem de coagulante foi a menor dentre os trabalhos levantados.

Cavalcanti *et al* (2015) propuseram um tratamento de lixiviado pelo processo foto-fenton solar, o qual teve como sua maior eficiência em 88 % na redução de DQO. Segundo legislação ambiental, o parâmetro de controle para descarte em água superficial (DBO) não apresentou a concentração estabelecida após a oxidação do lixiviado, o que mostra que o lixiviado deve passar por um outro tipo de tratamento. Dentro do delineamento do planejamento de experimentos avaliado para a degradação de lixiviado *in natura* pelo processo foto-Fenton, o melhor resultado em função da redução de DQO obtido foi de 88,7 %. Mas, a viabilidade econômica e operacional do processo foto-oxidativo tendeu a uma eficiência de 84,4 % na redução de DQO.

Liu *et al.* (2012) fizeram um estudo para avaliar o desempenho de diferentes coagulantes a base de ferro durante o processo de coagulação / floculação na remoção de compostos recalcitrantes, bem como DQO, cor e turbidez presentes no lixiviado. A metodologia de superfície de resposta foi aplicada para otimização do processo e verificaram-se que a concentração inicial do coagulante e o pH inicial foram variáveis que demonstram maior influência no processo. Nas condições otimizadas, a eficiência da remoção simultânea da DQO, cor, compostos recalcitrantes e turbidez foi respectivamente de 55,87%, 74,65%, 94,13% e 53,64% para o coagulante 7-hydrate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e de 56,38%, 63,38%, 89,79% e 70,41% com o sulfato poliférrico.

Torres-Socías *et al.* (2015) realizaram o tratamento do lixiviado com físico-químico preliminar, seguido por um processo de oxidação avançada (POA) por meio de energia solar foto-Fenton e um biotratamento final. Os resultados obtidos o lixiviado com elevada carga orgânica (40 g O_2/L de DQO) foi de uma redução 33% da DQO, com um consumo de 5.8 g H_2O_2 por g DQO solúvel. O custo estimado para o tratamento proposto por eles foi de 43 €/m³.

Moradia e Ghanbari (2014) otimizaram o processo de coagulação do lixiviado usando o método da superfície de resposta. A análise de superfície de resposta permitiu determinar os melhores valores dos fatores (pH e dosagem de coagulante) para as respostas DQO, cor e remoção de SST). Em condições ótimas do processo de coagulação (pH = 7 e 1500mg /L FeCl_3), a redução da DQO, cor e SST médios foram de aproximadamente 65%, 79% e 97%, respectivamente.

2.6 ESTUDOS TOXICOLÓGICOS UTILIZANDO SEMENTES

Os ensaios de toxicidade foram incorporados na Resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. No Capítulo IV desta resolução, no que diz respeito às condições e padrões de lançamento de efluentes, é estabelecido nos § 1 e 2 do Artigo 34, que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, e que os critérios de toxicidade devem se basear em resultados de ensaios toxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos. Nesse contexto, os ensaios de toxicidade têm sido incluídos nas recentes atualizações das legislações brasileiras (CONAMA 357/2005; CONAMA 430/2011; CEMA N°. 0070/2009; CEMA N°. 081/2010), sendo assim, de

fundamental importância a consideração da toxicidade, além dos parâmetros físicos e químicos na avaliação de desempenho dos sistemas de tratamento de efluentes, visando a preservação do meio ambiente aquático.

Uma maneira simples e rápida de avaliar se um efluente tratado diminuiu seu potencial tóxico é através de estudos toxicológicos utilizando sementes, mediante avaliação do processo de germinação. Nesse processo, a água representa um dos fatores do ambiente que mais exerce influência. Com a absorção de água, por embebição, ocorre a reidratação dos tecidos e, conseqüentemente, a intensificação da respiração e de todas as outras atividades metabólicas, que resultam com o fornecimento de energia e nutrientes necessários para a retomada de crescimento por parte do embrião (NASSIF et al., 1998).

Ao absorver a água do solo, as plantas absorvem e acumulam em seus tecidos certos constituintes (íons tóxicos) que em altas concentrações pode provocar danos e retardar o seu desenvolvimento, considerando assim um problema de toxicidade (AYERS e WESTCOT, 1991).

Durante o processo de germinação ocorre uma seqüência de eventos fisiológicos que são influenciados por fatores externos (ambientais) e internos (dormência, inibidores) (NASSIF et al., 1998). Em síntese, a germinação de sementes através dos ensaios de toxicidade, são ferramentas muito eficientes para avaliação da potencialidade de uso de águas residuárias tratadas.

Os testes são avaliados pela utilização de variáveis biológicas como: letalidade, imobilidade, alteração no desenvolvimento, crescimento, reprodução, metabolismo, fisiologia e comportamento dos organismos (ARAGÃO; ARAUJO, 2008). Para a realização dos bioensaios de toxicidade devem ser utilizadas espécies cuja fisiologia, genética e comportamento sejam bem conhecidos, o que pode facilitar a interpretação dos resultados.

Rizzo (2011) relaciona como principais ensaios de toxicidade aqueles realizados com invertebrados (*Daphnia magna*, *Daphnia similis*, *Paracentrotus Lividius*, *Artemia salina*), plantas e algas (*Scenedesmus subspicatus*, *Dunaliella tertiolecta*, *Lactuca sativa*, *Raphidocelis subcapitata*), microrganismos (*Pseudomonas fluorescens strain*, *Spirillum sp.*, *Vibrio fischeri*, bactéria de lodos ativados) e peixes (*Danio rerio*, *Oncorhynchus mykiss*).

Desta forma, as sementes tornam-se organismos bem apropriados para ensaios toxicológicos realizados em espaços que não exigem técnicas e equipamentos

sofisticados, nem ambientes extremamente controlados, tornando-se uma metodologia importante para popularização dos ensaios toxicológicos e para avaliação da qualidade do tratamento de águas residuárias que se pretende utilizar em atividades agrícolas.

Wang et al. (2007) avaliaram o efeito tóxico da amônia em efluentes domésticos desinfetados com hipoclorito de sódio empregando *Photobacterium phosphoreu*. Relataram que a toxicidade dos efluentes utilizando-se diminuía quando era aumentada a concentração da amônia, o que foi justificado porque a presença de cloro livre no efluente reagindo possivelmente com a amônia, formando cloraminas que são substâncias menos reativas que o cloro livre.

Bayo, Angosto, Gómez-López (2009) estudaram o efeito da dosagem de cloro em efluente doméstico tratado, eles constataram que um aumento da dosagem de cloro causa um aumento da toxicidade para a *V. fischeri*. Eles constataram também que um aumento do pH pode aumentar a degradação dos subprodutos tóxicos.

Ma et al. (2011), estudaram a variação de toxicidade nos diferentes estágios de uma estação de tratamento de efluentes domésticos que realiza a desinfecção do efluente utilizando-se hipoclorito de sódio e a clarificação utilizando-se policloreto de alumínio, empregando ensaios de toxicidade com *Vibrio qinghaiensis-sp*. Os autores observaram um aumento da toxicidade após a coagulação secundária utilizando-se policloreto de alumínio e quando o efluente secundário foi desinfetado por cloração. O aumento da toxicidade após a cloração pode ser uma indicação da formação de produtos da desinfecção, que possuem efeitos tóxicos. O aumento da toxicidade após a coagulação pode ser atribuída ao alumínio residual no efluente (MA et al., 2011).

O bioensaio com sementes de alface tem sido bastante utilizado, assim como a artemia para avaliar a toxicidade de distintos sistemas, como descrito na Tabela 3.

Tabela 3: Aplicações do bioensaio com sementes de alface *Lactuca sativa*.

Aplicações bioensaios com <i>Lactuca sativa</i>	Referências
Análise de toxicidade de solo/água com metais.	MONTEIRO <i>et al.</i> , 2009;
Análise da toxicidade de cianotoxinas com surfactantes.	WANG <i>et al.</i> , 2011
Análise da toxicidade e atividade de extratos naturais.	CHAPLA e CAMPOS, 2010
Análise de toxicidade de resíduos industriais de corantes.	PALÁCIO <i>et al.</i> , 2009
Análise de toxicidade e estabilidade de diversos tipos de resíduos sólidos.	KOMILIS e TZIOUVARAS, 2009
Análise de toxicidade de resíduos de efluentes.	GINOS <i>et al.</i> , 2006

Fonte: Adapado de Cunha, 2011

Este ensaio mostra-se muito importante devido a sua ampla aplicabilidade, como mostra a Tabela 3. Vale salientar também que o ensaio com sementes de alface pode ser realizado com amostras líquidas, assim como também pode ser realizado sobre amostras sólidas.

Morales (2004) detalha uma metodologia para ensaios que permitem obter a toxicidade utilizando-se sementes de alface, obtendo a concentração de inibição (CI50). A CI50 é a concentração capaz de provocar uma inibição de 50% dos organismos expostos. Esses testes estimam a toxicidade aguda utilizando efluentes líquidos em um teste contínuo, num sistema estático, com duração de 120 horas e na ausência de luz (REIS, 2003).

3. MATERIAL E MÉTODOS

No presente capítulo são apresentados os materiais e equipamentos utilizados, bem como os métodos empregados no tratamento do lixiviado do Aterro da Muribeca para remoção da cor e avaliação do potencial gerador de biogás. Para melhor sistematizar a apresentação do trabalho, serão apresentadas seções referentes aos materiais e aos métodos utilizados nos processos.

3.1 MATERIAIS

3.1.1. Área de Estudo

Para a realização dos ensaios, foi utilizado o lixiviado do aterro controlado da Muribeca, localizado em Jaboatão dos Guararapes – PE a 16 km da Cidade do Recife-PE. Este aterro, que de 1985 até o ano de 2009 recebeu toda a massa de resíduos sólidos das cidades de Recife e de Jaboatão dos Guararapes, possui uma área de 64 há e perímetro de 3,85 km (SÁ *et al.*, 2012; SANTOS FILHO, 2013).

O aterro controlado da Muribeca foi o maior aterro em operação na Região Metropolitana do Recife. Inicialmente era o lixão da Muribeca, que teve seu processo de recuperação iniciado em 1994, transformando-o em aterro controlado, na tentativa de diminuir os impactos ambientais causados pela disposição inadequada dos resíduos. Nesta reestruturação, foram construídas de 9 células revestidas por uma camada de solo impermeabilizante e um sistemas de drenagem de lixiviado e de águas superficiais (PAULINO *et al.*, 2012; LINS, 2011).

O lixiviado foi coletado na caixa de vazão localizada entre a lagoa de decantação e lagoa anaeróbica da estação de tratamento de lixiviado da Muribeca (Figura 3). O lixiviado foi coletado em bombonas de polietileno com capacidade volumétrica entre 10 e 20 litros, mantido sob refrigeração a 5°C até a sua utilização.



Figura 3: Vista aérea do aterro da Muribeca com detalhe do ponto de amostragem (georeferenciamento -8.161588, -34.979006).
Fontes: GoogleMaps (2015) e autor (2015)

3.1.2 Coagulante

O coagulante utilizado foi a cal hidratada com 70% de pureza (hidróxido de cálcio – $\text{Ca}(\text{OH})_2$), da Quallical. Este coagulante foi escolhido baseados nos estudos realizados por PAULINO (2011) e por ROCHA (2013), nos quais, por meio de planejamentos experimentais e testes com outros coagulantes, constatou-se que esta cal foi mais eficiente. A cal é constituída basicamente de óxido de cálcio ou óxido de magnésio ou mais comumente pela mistura destes dois compostos.

As dosagens e velocidades de coagulação/floculação seguiram os mesmos valores otimizados por PAULINO *et al.* (2012) e por MELLO (2011).

3.1.3 Adsorvente

Nos experimentos de adsorção, foram utilizados resíduos da malacocultura, conchas de mariscos Amêijoia e resíduos da ostreicultura, conchas de ostras. Ambas coletadas no litoral norte de Pernambuco. Além desses resíduos, também se utilizou carvão ativado em pó VETEC[®] como adsorvente.

As conchas passaram por um preparo prévio, que consiste na lavagem em água corrente para retirar o excesso de sal e resíduo orgânico. Posteriormente, foram secas em estufa por 3 horas a 60° C. As conchas foram triturados em moinho de rolos e em seguida em moinho de bolas para ser classificado em peneiras da série de Tyler de 20,

60 e 100 Mesh o que corresponde aproximadamente ao diâmetro dos grãos de 850mm, 250mm e 150mm, respectivamente. O diâmetro médio geométrico, obtido da raiz quadrada da soma dos diâmetros inicial e final, foi 31,62mm. Nas Figuras 4a e 4b são apresentadas as fotos das conchas de ostras e amêijoas “in natura” sem trituração, respectivamente. Ambos materiais foram coletados no município de Goiana-PE, nas praias de Pontas de Pedra (ostras) e Carne de Vaca (mariscos).



Figura 4: Conchas de ostra: (a) e as conchas de mariscos (b) sem trituração “in natura” respectivamente.

a) Tratamento térmico das conchas de ostra e marisco

Estudos iniciais utilizando as conchas de ostra e de marisco “in natura” como materiais mostraram a necessidade de tratamento, por não apresentarem uma boa condição na capacidade de adsorção em relação à redução de cor, principal parâmetro estudado neste trabalho. Assim, foram avaliadas três temperaturas, variando entre 500, 750 e 1000 °C, em mufla Quimis Q318M21, de acordo com o planejamento fatorial experimental, de modo a se determinar o efeito da temperatura sobre a composição das conchas e nas propriedades de adsorção do resíduo ativado. Estes valores foram utilizados baseando-se no trabalho de Paiva (2011).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 - Caracterização do lixiviado

Inicialmente, realizou-se a caracterização do lixiviado coletado no aterro da Muribeca-PE, tendo sido analisados os seguintes parâmetros: DBO₅, DQO, condutividade, pH, Oxigênio Dissolvido (OD), Cor, Turbidez, nitrogênio amoniacal e a série de sólidos (Sólidos Totais (ST), Suspensos (SS) e Dissolvidos (SD) e suas frações orgânicas (voláteis) e inorgânicas (fixos). Os métodos utilizados para a determinação destes parâmetros estão descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW) e na Tabela 4 estão descritas as referências destes métodos (APHA *et al.*, 1995). Estes parâmetros foram analisados em três etapas, a primeira no lixiviado bruto coletado, a segunda no lixiviado coagulado e a terceira no lixiviado coagulado e adsorvido, e nesta última etapa a caracterização foi realizada com o lixiviado após passar pelas condições já otimizadas do processo.

Tabela 4: Métodos e equipamentos utilizados na caracterização do lixiviado.

Parâmetro	Método	Equipamentos
pH	Método potenciométrico - SMEWW 4500 B	Potenciômetro - DM 22 (Digimed)
Cor (Hazen)	Fotocolorimétrico - SMEWW 2120 C	Espectrofotômetro - Spectroquant Nova 60 (MERCK)
Oxigênio Dissolvido (mg O ₂ /L)	medidor de oxigênio dissolvido	Oxímetro (Digimed)
Condutividade (µS/cm)	Condutância elétrica SMEWW 2510 B	Condutivímetro - DM 32 (Digimed)
Turbidez (NTU)	Nefelométrico SMEWW 2130 B	Turbidímetro - turbiquant 1000 IR (MERCK).
Sólidos (ST, STV, STF, SS, SSV, SSF, SD, SDV, SDF, (mg/L)	Gravimétrico Adaptado do SMEWW 2540 - B, 2540 C, 2540 D.	Estufa Fanen e Mufla Quimis Q318M21
DQO (mg O ₂ /L)	Titulométrico (Digestão com K ₂ Cr ₂ O ₇) - SMEWW 5220 C	Temoreator de DQO para 8 tubos - ECO 8 (Velp)
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	Manométrico Adaptado do SMEWW 5210	

3.2.2 - Ensaios de coagulação/floculação do lixiviado

Os ensaios de coagulação/floculação do lixiviado foram realizados em “*Jar Test*” (Quimis modelo JT-203). O equipamento é composto de três reatores com habilidade de realizar três ensaios simultâneos, no qual foi utilizado 3 béqueres com capacidade para 2L.

Os ensaios com “*Jar Test*” foram realizados para simular, em escala de laboratório, as condições físicas a coagulação, floculação e sedimentação que poderiam ser observados posteriormente em escala de campo, seguindo 3 etapas: 1 etapa: Tempo e velocidade de coagulação = 1 minuto e 115 rpm, respectivamente; 2 etapa: Tempo e velocidade de floculação = 25 minutos e 108 rpm; etapa 3: Tempo de sedimentação = 60 minutos, valores retirados com base nos estudos de PAULINO (2011) e de Mello et al. (2012). Após os ensaios, realizou-se toda análise do lixiviado tratado avaliando a eficiência quanto à remoção da cor, a qual está associada à presença de substâncias húmicas, as quais são altamente recalcitrantes.

Para o desenvolvimento do estudo foi utilizado lixiviado em seu estado bruto, seguido da coagulação/floculação. Como coagulante, foi utilizado o hidróxido de cálcio comercial. A preparação do coagulante para uso no tratamento foi da seguinte forma: dissolvendo 150 g da cal em 1000 mL de água destilada, e em seguida adicionou-se 200 mL desta solução da cal em 1800 mL de lixiviado, compreendendo um volume final de 2000 mL. Estes valores foram baseados nos estudos de Lins (2011) e Santos Filho (2013).

3.2.3 Caracterização do Adsorvente

3.2.3.1 Área de Superfície Específica - BET

A técnica de adsorção e dessorção de gás nitrogênio (N_2) é utilizada para a determinação da área superficial específica por unidade de massa, volume de poros e tamanho médio de poros. A análise pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) consiste na medida da fisissorção (adsorção física) de um gás inerte (N_2). O método baseia-se na determinação do volume de N_2 adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), a pressões relativas (P/P_0).

Os espectros foram obtidos em um analisador Micromeritics ASAP[®] 2420 Accelerated Surface Area and Porosimetry System.

3.2.3.2 Difração de Raios X - FRX

As amostras de pó de ostra e marisco, pré lavadas, foram secas a 100° C por um período de 48 h, desagregadas, moídas em almofariz de porcelana e peneiradas em peneira ABNT nº 100 (# 0,149 mm). As amostras assim preparadas foram referenciadas como *in natura*, com o objetivo de torná-la diferenciada das amostras submetidas a tratamento térmico a 1000° C.

A análise por difração de raios X foi realizada em difratômetro de marca Rigaku, modelo Ultima, operando com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, utilizando radiação K-alfa do cobre. As distâncias interplanares, em todos os difratogramas, foram expressas em ângstrons (Å).

As amostras de ostra e marisco “*in natura*”, preliminarmente preparadas, foram colocadas em lâmina de vidro escavada e submetida à difração de raios X, percorrendo a região entre $2\theta = 2^\circ$ e $2\theta = 60^\circ$. Para determinação da presença de calcáreo e outros minerais desses referidos grupos foram aplicadas técnicas de identificação. Para isso foram separadas duas alíquotas da amostra “*in natura*” preliminarmente preparada para a realização de ensaios químico e térmico. Uma das alíquotas foi mantida em contato com etileno glicol, P.A., durante 24 horas e a outra, submetida a aquecimento em temperatura de 600 °C. As amostras glicoladas e aquecidas, foram submetidas à análise por difração de raios X nas mesmas condições operacionais definidas para a análise da amostra *in natura*, com exceção para o caso da amostra glicolada em que apenas a varredura se processou na região entre $2\theta = 2^\circ$ e $2\theta = 15^\circ$.

3.2.4 - Estudos preliminares do lixiviado após coagulação combinado com o processo de tratamento adsortivo.

O procedimento descrito a seguir foi utilizado a fim de verificar a capacidade adsortiva dos resíduos adsorventes em estudo (pó da concha da ostra, de marisco e do carvão ativado), com o lixiviado pré-tratado por coagulação/floculação e sedimentação.

Durante o processo de adsorção, foram estudados os adsorventes pó de concha de ostra e marisco calcinada durante 3 horas a 1000 °C com granulometria de 60 Mesh (250mm), com diâmetro geométrico de 31,17 mm.

Todos os ensaios foram realizados em batelada, nos quais utilizou-se oito frascos de erlenmeyers de 125 mL, em cada dos quais foi adicionado 100 mL do lixiviado coagulado, variando as massas do adsorvente adicionados em cada erlenmeyer (0,5; 1;

2; 3; 4; 5; 7,5 e 10 g.). As amostras foram colocadas em uma mesa agitadora (Shaker) de marca Quimis Q 225M (Figura 5) sob agitação constante, a 400 rpm por um período de 2 horas, em temperatura ambiente. Ao término da agitação, as amostras foram filtradas em papel filtro de faixa azul. A leitura da cor final em cada amostra foi determinada por meio de um Espectrofotômetro - Spectroquant Nova 60 (MERCK).



Figura 5: Mesa agitadora com experimento em andamento

Para separar o adsorbato e o adsorvente, parando assim o processo adsorptivo, foi realizada a filtração. Além de parar a reação a filtração faz-se necessária pois a análise é realizada por um método ótico (espectrofotometria UV-Vis). Observou-se que os filtros podem adsorver o adsorbato e indicar resultados de remoção acima do valor real (pela adsorção no papel de filtro). Por isso, foram realizados testes em duplicata para se determinar a adsorção do papel de filtro e corrigir os resultados. Para tanto foram preparadas amostras do lixiviado bruto e pré-tratado com o processo de coagulação/floculação/sedimentação, filtrado com o papel filtro quantitativo faixa azul (filtração lenta – porosidade de 2 micra) e logo após realizado a leitura da cor.

3.2.5 Planejamento Fatorial dos Experimentos

O planejamento fatorial é uma maneira simplificada de analisar particularmente uma variável, comparando com todas as demais estudadas através de combinações independentes em todos os níveis. É a única maneira de prever interação entre os fatores (BARROS NETO *et al.*, 2007).

Para a aplicação do planejamento experimental é necessário que seja estabelecido níveis para as variáveis de entrada e que seja elaborada uma matriz de planejamento com as possíveis combinações desses níveis. Para este trabalho foram

realizados dois planejamentos fatoriais. Desta forma foi possível identificar e quantificar, com base nos experimentos planejados, a influência das variáveis individuais e/ou combinadas sobre o processo de tratamento e de adsorção.

3.2.5.1 Planejamento experimental I – Otimização do adsorvente

Para a realização do primeiro planejamento experimental foi observado o efeito das variáveis de tratamento do adsorvente: temperatura, tempo de calcinação e granulometria, sobre a capacidade de adsorção do pó de ostra e de marisco. Para o carvão não foi necessário essa etapa do planejamento, pois o mesmo já é comercializado como adsorvente ativado.

Realizou-se um planejamento de 2^3 completo, acrescido de um ponto central. Todos os ensaios experimentais foram realizados em duplicata, com o ponto central em triplicata (Tabela 5). Os níveis das variáveis estudadas neste planejamento encontram-se na Tabela 6.

Tabela 5: Matriz do planejamento experimental fatorial 2^3 para tratamento da ostra e do marisco.

<i>Ensaio</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Faixa (Mesh)</i>
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Tabela 6: Variáveis e níveis estudados no planejamento experimental fatorial 2^3 - otimização do adsorvente

Variáveis	Níveis		
	Mínimo (-1)	Central (0)	Máximo (+1)
Temperatura da mufla (°C)	500	750	1000
Tempo de calcinação (horas)	0,5	1,75	3
Faixa granulométrica (Mesh)	20 (850mm)	60 (250mm)	100 (150mm)

Os experimentos foram realizados em duplicata, de forma aleatória, em frascos de Erlenmeyers com capacidade para 250 mL, no qual foi adicionado 100 mL de lixiviado pré-tratado pelo processo de coagulação/floculação e sedimentação, acrescido de 1g do adsorvente. Esta mistura (lixiviado após a coagulação + adsorvente) foi colocada sob agitação de 300 rpm durante 2 horas e a resposta estudada foi a capacidade de adsorção (q) para remoção da cor do lixiviado pré-tratado, ou seja, a variação da cor do lixiviado, devido à adsorção, por unidade de massa do adsorvente (q_t).

3.2.5.2- Planejamento experimental II – Otimização do Processo Adsorativo

Para o segundo planejamento experimental, foram investigados dois fatores que influenciam na adsorção: a quantidade do adsorvente (M) e a velocidade de agitação (A). Esta etapa foi realizada para os três adsorventes.

Os ensaios foram realizados em mesa agitadora QUIMIS Q225M, a temperatura ambiente (28° C).

As conchas foram tratadas termicamente de acordo com o resultado obtido no planejamento experimental I, bem como sua granulometria, enquanto o carvão foi utilizado nas condições de fornecimento pelo fabricante.

Dessa forma foi realizado um planejamento experimental 2^2 completo em duplicata, adicionado de um ponto central em triplicata, totalizando 7 experimentos. Os níveis das variáveis em estudo neste planejamento estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Variáveis e níveis estudados no planejamento experimental fatorial 2^2 - processo de adsorção.

Variáveis	Níveis		
	Mínimo (-1)	Central (0)	Máximo (+1)
Massa (g)	1	2	3
Agitação (rpm)	200	250	300

As agitações mínima e máxima foram escolhidas devido à limitação da mesa agitadora utilizada, no qual de acordo com os estudos preliminares foi identificado que agitações acima de 300 rpm deixavam a mesa agitadora muito instável. As massas foram definidas no estudo preliminar.

Os experimentos foram realizados em tempo de agitação (tempo de contato) de 2 horas, em ordem aleatória e a resposta estudada foi a capacidade de adsorção do adsorvente em remover a cor do lixiviado pré-tratado (q_t).

3.2.6 Estudo do Processo de Adsorção

Os experimentos para determinar a cinética de adsorção (tempo mínimo para saturação total do adsorvente) e estimar os parâmetros de equilíbrio (isotermas de adsorção), no qual todos os ensaios foram realizados em batelada.

Nesta etapa utilizaram-se os melhores resultados obtidos nos planejamentos fatoriais, tais como, tratamento térmico do adsorvente, granulometria, massa e agitação, os quais estão apresentados na seção 4.5.2.

3.2.6.1 Estudo Cinético de Adsorção

Para a determinação da cinética de adsorção utilizou-se 3g adsorventes (melhor resultado da otimização do processo adsorativo), tratada termicamente de acordo com o melhor resultado do planejamento experimental fatorial I. Esta massa de adsorvente foi adicionada em frascos de Erlenmeyers juntamente com 100 mL do lixiviado pré-tratado por coagulação e agitados a 300 rpm a temperatura ambiente (28 °C). Os tempos de contato (tempo de agitação) foram de 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120 minutos. Os ensaios foram realizados em mesa agitadora QUIMIS

Após a adsorção em cada tempo, a mistura foi filtrada em papel filtro de faixa azul e as cores inicial e finais (parâmetro em estudo) foram determinadas por meio de um Espectrofotômetro – Spectroquant Nova 60 (MERCK).

3.2.6.2 Estudo do Equilíbrio de Adsorção

Os modelos utilizados para a determinação das isotermas de adsorção do estudo da adsorção foram os de Langmuir e Langmuir-Freundlich.

Para a obtenção das isotermas de equilíbrio foram utilizados os valores otimizados determinados nos planejamentos experimentais fatoriais I e II. As amostras foram colocadas sob agitação a 300 rpm e massa de 3g do adsorvente de acordo com o tempo de saturação necessário para cada adsorvente, determinado através do estudo cinético realizado previamente. O adsorvente utilizado foi tratado termicamente, de acordo com a melhor resposta do planejamento I e massa de 3 g correspondente a melhor condição observada no planejamento fatorial II. Os ensaios foram realizados em a temperatura ambiente (28° C). Para a realização deste estudo é necessário utilizar

diferentes concentrações do lixiviado pré-tratado, para isso, foram feitas várias diluições do mesmo com água destilada da seguinte forma: 150/0; 140/10; 130/20; 120/30; 110/40; 100/50; 90/60; 80/70 e 70/80, na qual a primeira parcela é o lixiviado pré-tratado por coagulação em mL e a segunda parcela é a água destilada em mL, resultando em um volume total de 150 mL para cada diluição. Logo após retirou-se 50 mL de cada amostra e realizado a leitura inicial da cor. O volume restante (100 mL) foi submetido ao teste de adsorção. O tempo foi determinado nos estudos cinético. Os ensaios foram realizados em mesa agitadora QUIMIS Q225M.

Atingido o tempo de equilíbrio de adsorção o sobrenadante foi filtrado em papel filtro faixa azul e as intensidades finais da cor do lixiviado tratado foram determinadas por meio de um Espectrofotômetro – Spectroquant Nova 60 (MERCK).

3.2.6.3 Estudo do Equilíbrio de Adsorção

Para o estudo termodinâmico foram realizados experimentos em três diferentes temperaturas (30°, 45° e 60° C), com as mesmas concentrações e demais condições utilizadas no ensaio de equilíbrio (excetuando-se as temperaturas), para que se pudesse determinar as variações de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs. Os ensaios foram realizados em incubadora (SHAKER) Marconi® MA-420. As temperaturas máximas e mínimas foram determinadas pelos limites do equipamento e a intermediária é a média.

3.2.7 – Determinação da toxicidade do lixiviado

Os ensaios foram realizados de acordo com a metodologia recomendada por Morales (2004). O teste foi desenvolvido utilizando sementes de alface *Lactuca Sativa* (variedade manteiga).

As sementes foram postas para germinar em placas de Petri, as quais foram forradas com duas camadas de papel toalha. Em seguida tomou-se 4 mL das amostras de lixiviado obtido após o tratamento com pó da ostra, ou pó de marisco ou carvão, para umedecer o papel toalha. Para ambas as amostras do tratado, foram utilizadas as concentrações de 100, 30, 10, 3 e 1% v/v), conforme indicado por Morales (2004).

As sementes, totalizando 10 unidades, foram distribuídas sobre o papel, em cada placa de Petri, que logo após foi fechada e recoberta com papel filme, para evitar a perda de umidade e colocadas em uma caixa fechada para proteger da luminosidade.

Todas as placas foram mantidas a temperatura do ambiente (25⁰C) por um período de 120h.

Após esse período, o número de sementes germinadas foram contadas, e tirou-se uma média entre as dez sementes para cada ensaio, para então, ser calculada a porcentagem de inibição para cada concentração utilizando-se a Equação 9.

$$\% \text{Inibição} = 100 - \left(\frac{\overline{SG}_{\text{amostra}}}{\overline{SG}_{\text{controle}}} \cdot 100 \right) \quad (9)$$

em que $\overline{SG}_{\text{amostra}}$ é o número médio de sementes germinadas de cada amostra e $\overline{SG}_{\text{controle}}$ é o número médio de sementes germinadas em água mineral.

Para calcular a concentração de inibição (CI50), foram utilizados os resultados obtidos após os ensaios, de modo a permitir avaliar a toxicidades das amostras.

3.2.8 Interferência dos Íons Ca²⁺ na Remoção de Cor do lixiviado

A grande quantidade de corante removido em um curto intervalo de tempo pode estar sendo influenciada pela liberação rápida dos íons Ca²⁺ no meio. Esse rápido perfil cinético foi observado por Paiva (2011) e Vimonses *et al.* (2010). Ambos trabalharam com CaO. Dessa forma, para identificar todos os possíveis mecanismos que governam a remoção de cor das soluções foi investigado a influência do íon Ca²⁺ sobre o processo. Para isso, seguiu-se as metodologias de Vimonses *et al.* (2010) descritas abaixo.

3.2.8.1 Precipitação química

Para a determinação do percentual de remoção relacionado à influência dos íons Ca²⁺ foram adicionados 50 mL de água destilada a um Erlenmeyer contendo 6g de adsorvente. Em seguida, a suspensão foi colocada sob agitação constante de 300 rpm por 40 minutos. Em mesa SHAKER. A solução sobrenadante foi separada por filtração. 200 mL do lixiviado foram preparados e adicionados a Erlenmeyers com capacidade de 500mL. Em seguida, foram adicionados os 50 mL do sobrenadante, da etapa anterior e submetido a rotação por 40 minutos (sistema A).

Em paralelo, foram adicionados aos Erlenmeyers 200 mL de lixiviado, em seguida colocou-se 50 mL de água destilada e 6g do material adsorvente, levando para agitar a 300rpm por 40 min (sistema B). Em outro Erlenmeyer colocou-se 200 mL do lixiviado e 50 mL de água destilada, submetido ao mesmo tempo e agitação (sistema C).

Desta forma ao subtrair o resultado do sistema A do sistema B (B-A) pode-se estimar o efeito apenas da precipitação junto com a diluição. Ao subtrair o resultado do sistema C do sistema B (B-C) obtém-se o efeito da diluição. Desta forma pode-se calcular e separar o efeito da precipitação para o que ocorre nos experimentos desenvolvidos em que se tem a adsorção junto com a precipitação química atuando em conjunto.

As concentrações das soluções resultantes foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS (Thermo modelo Genesis). Todos os experimentos foram realizados em duplicata, e os valores médios foram tomados para minimizar o erro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

O lixiviado utilizado nos experimentos foi coletado no aterro da Muribeca, foi caracterizado e os resultados estão apresentados na Tabela 14:

Tabela 14: Resultado da caracterização do lixiviado do aterro da Muribeca-PE

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores médios</i>
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	900,0
DQO (mg O ₂ /L)	2878,0
Condutividade (µS/cm)	19700,0
pH	8,7
OD (mg de O ₂ /L)	2,09
Cor aparente (Hz-Hazen)	2196,0
Turbidez (NTU)	15,45
ST (mg/L)	8120,0
STV (mg/L)	58,0
STF (mg/L)	8062,0
SST (mg/L)	50,0
SSV (mg/L)	32,0
SSF (mg/L)	18,0
SDT (mg/L)	8070,0
SDV (mg/L)	26,0
SDF (mg/L)	8044,0
N-amoniaco (mg/L)	832,31
N-total (mg/L)	1114,0

A intensidade da cor do lixiviado de aterros é conferida basicamente pela presença de substâncias recalcitrantes de alto peso molecular, denominada húmicas, que estão presentes na matéria orgânica natural (RENOU *et al.*, 2008). Em relação ao pH ele é ligeiramente básico, como mostrado na Tabela 14, estando dentro da faixa mais provável nos estudos de Souto e Povinelli (2007) e muito próximo do valor médio obtido no levantamento realizado pela Prof^a. Lisete (DESA-UFMG) na rede TRATALIX, apresentado na Tabela 2 (FINEP, 2012).

Em relação ao teor de sólidos totais, verificou-se que a quase totalidade deles (>99%) são inorgânicos (STF) e encontram-se dissolvidos (SDT). Ao se analisar os

sólidos fixos, contata-se também que 99,67% dos dissolvidos são inorgânicos, todavia para os sólidos suspensos há uma predominância de material orgânico (SSV).

O valor da concentração da DQO encontra-se na faixa mais provável citada por Souto e Povinelli (2007), quando do estudo com dados da literatura referentes a 25 aterros localizados em nove estados no Brasil. Santana (2008) utilizou lixiviado da Muribeca e obteve valores de DQO em torno de 4000 mg O₂/L⁻¹. Já Rocha (2005) obteve valores para DQO entre 1.558 e 10.097 mg O₂/L.

A biodegradabilidade do lixiviado pode ser avaliada pela relação DBO₅/DQO. Este aterro apresentou, no período em que estava em atividade, lixiviados com valores médios entre 0,45 e 0,62 para o fator relação de biodegradabilidade (SANTOS FILHO, 2013). Atualmente, após seu encerramento, este valor encontra-se em torno de 0,32, o que indica que o processo físico-químico deve ser priorizado para o seu tratamento por demonstrar ser um lixiviado recalcitrante de aterro velho. Podendo inferir que este lixiviado é pouco biodegradável, com presença significativa de substâncias húmicas.

Quando o lixiviado apresenta as características representativas de um aterro velho, com DQO entre 1.500 e 3.000 mg O₂/L e relações DBO₅/DQO menor que 0,4, presume-se que houve um decréscimo significativo de sua fração orgânica biodegradável. Neste caso, espera-se também uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal, com valores em torno de 800 mg/L. Isto significa que, tanto o tratamento aeróbio como anaeróbio podem ser limitados na remoção desses compostos orgânicos, não só pela alta recalcitrância como pela elevada concentração (provocando efeito tóxico à microfauna) de nitrogênio amoniacal.

Análises de amostras de lixiviados de aterros mais estabilizados, avaliadas por Chian e de Walle (1975), confirmaram o decréscimo generalizado de ácidos graxos no lixiviado com o passar do tempo e mostraram que a maior parte do material orgânico estava presente na forma de substâncias fúlvicas refratárias. Somente 0,5% do Carbono Orgânico Total (COT) estavam presentes na forma de material húmico de elevado peso molecular. Estes autores sugerem que esse tipo de lixiviado, mais estabilizado, pode ser mais bem tratado por meio de processos físicos e químicos, ao invés de processos biológicos.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Para a caracterização dos adsorventes foram realizadas análises para determinar a área superficial e volume dos poros (BET) e, por meio de difração de raios-X, observou-se a composição mineralógica do material.

4.2.1. Área Superficial e Volume Poroso

Em função dos dados apresentados na Tabela 9 pode-se observar que para a concha da ostra o tratamento térmico promoveu um aumento significativo, cerca de 50%, na área superficial BET. O volume dos poros aumentou aproximadamente 75%. Todavia o diâmetro do poro permaneceu praticamente constante, havendo mesmo uma pequena redução de 3%. Para o marisco, a área superficial BET e o volume dos poros aumentaram ambos em torno de 20%. Permanecendo praticamente inalterado o diâmetro do poro, demonstrando uma leve redução de cerca de 9%. Por outro lado, o carvão ativado em pó possui valores superiores com relação a todos os parâmetros analisados nessa caracterização, ultrapassando em mais de 300% em relação ao adsorvente concha ostra calcinada, que entre os dois adsorventes estudados (ostra e marisco) foi a que apresentou melhores resultado quanto a área superficial e ao volume de poros.

Desta forma o tratamento térmico promoveu um aumento de capacidade de adsorção ao aumentar estes dois parâmetros, melhorando, possivelmente, suas capacidades de adsorção. De acordo BANSAL *et al.* (2005) o carvão ativado possui características em particular que são a grande área superficial e alta porosidade, as quais influenciam diretamente na capacidade de adsorção.

Além desses aspectos, os grupos químicos (como hidroxilas, etc.) também podem determinar os tipos de interação entre o adsorvente e o adsorvato, participando de forma mais específica da capacidade de adsorção do sólido. Então, por sua vez, utilizou-se desse adsorvente (carvão ativado em pó) como elemento de comparação de sua eficiência com os outros adsorventes (ostra e marisco) que são de origem residual e, portanto, de menor custo.

Tabela 9: Resultado sumarizado das análises de caracterização física dos adsorventes.

Ostra	Área Superficial específica	
	Área Superficial (BET)	1,3886 m ² /g
	Área Superficial (Langmuir)	1,8923 m ² /g
	Volume dos Poros	
	Volume acumulado dos poros na adsorção com diâmetros entre 17,000 Å e 3000,000 Å:	0,003982 cm ³ /g
	Tamanho dos Poros	
Diâmetro médio dos poros na adsorção (4V/A):	327,004 Å	
Marisco	Área Superficial	
	Área Superficial (BET)	1,5882 m ² /g
	Área Superficial (Langmuir)	2,2694 m ² /g
	Volume dos Poros	
	Volume acumulado dos poros na adsorção com diâmetros entre 17,000 Å e 3000,000 Å:	0,004603 cm ³ /g
	Tamanho dos Poros	
Diâmetro médio dos poros na adsorção (4V/A):	248,478 Å	
Carvão ativado pó	Área Superficial	
	Área Superficial (BET)	704,2192 m ² /g
	Área Superficial (Langmuir)	943,9658 m ² /g
	Volume dos Poros	
	Volume acumulado dos poros na adsorção com diâmetros entre 17,000 Å e 3000,000 Å:	300,669 cm ³ /g
	Tamanho dos Poros	
Diâmetro médio dos poros na adsorção (4V/A):	0,404546 Å	

Em função das informações apresentadas nas Figuras 6 e 7 é possível observar que o tratamento térmico favoreceu o aparecimento de poros de menor diâmetro, assim como a redução da quantidade dos poros de maior diâmetro, tendo este fato proporcionado aumento da área superficial com a manutenção do diâmetro médio dos poros para os adsorventes ostra e marisco, respectivamente.

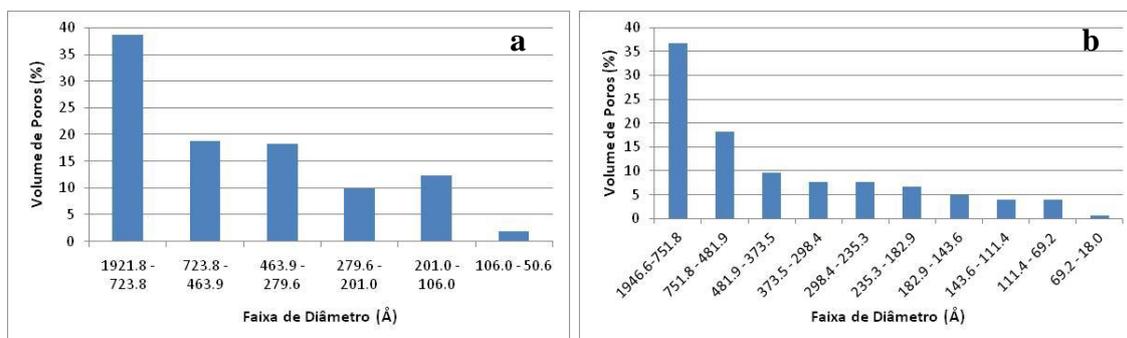


Figura 6: Distribuição percentual do volume dos poros em função do diâmetro para o pó da ostra in natura (a) e calcinada (b).

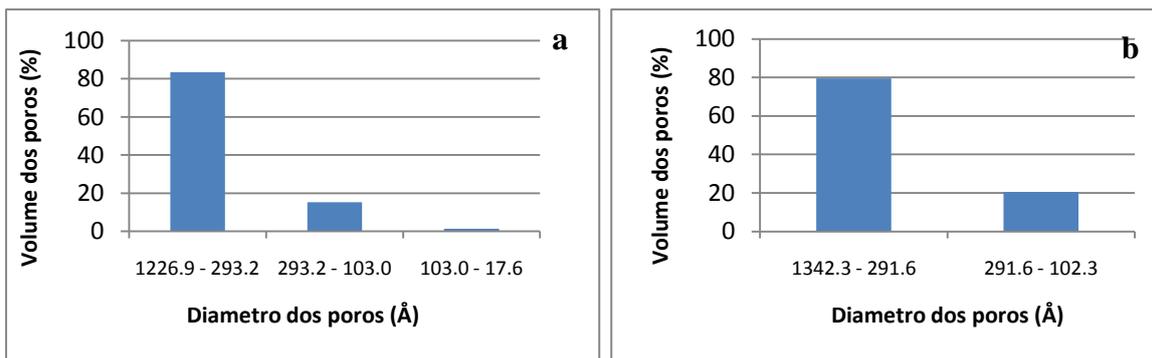


Figura 7: Distribuição percentual do volume dos poros em função do diâmetro para o pó de marisco in natura (a) e calcinada (b)

Para o carvão ativado, cujos resultados estão apresentados na Figura 8, pode-se observar, que o tamanho dos poros está em uma faixa mediana.

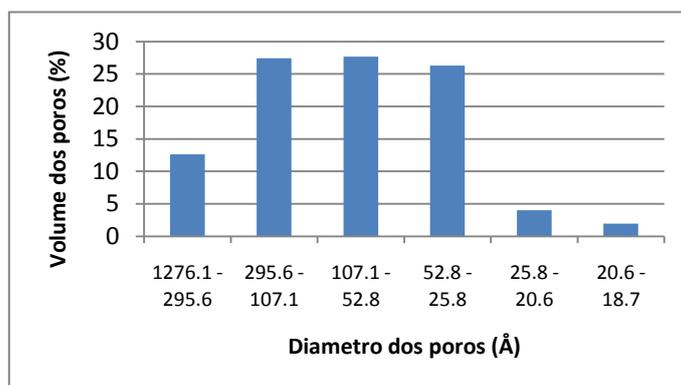


Figura 8: Distribuição percentual do volume dos poros em função do diâmetro para o carvão ativado em pó

A partir das isotermas de adsorção/desorção obtidas para o pó de ostra e marisco, ambos calcinados, bem como para o carvão ativado, são apresentados nas Figuras 9 a 11). Para a discussão dos resultados foi tomado como referência a *Comunicação de Dados para Sistemas Gás/Sólido com especial referência para a determinação da área superficial e porosidade da IUPAC (1985)*.

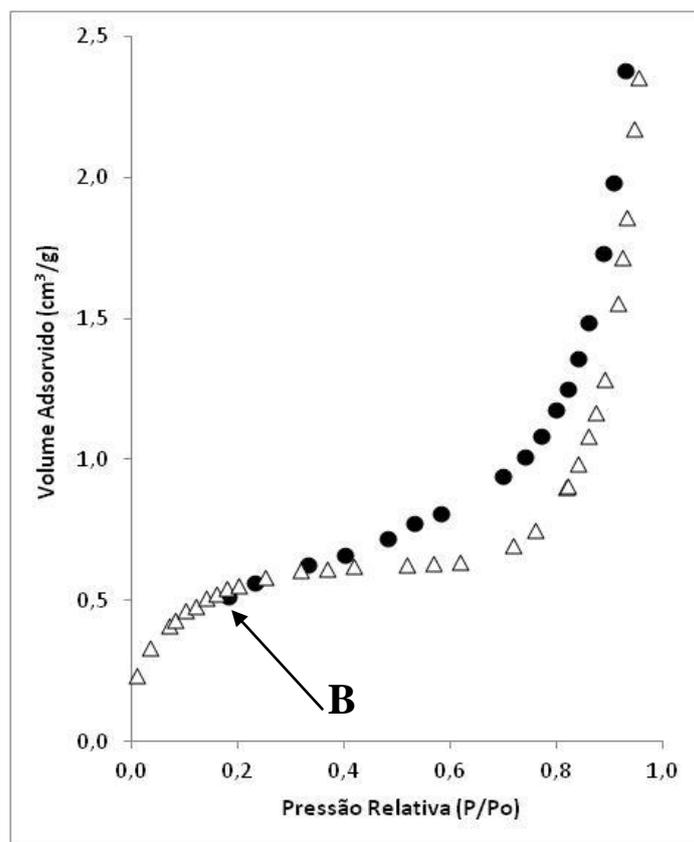


Figura 9: Isotermas de adsorção (Δ) e dessorção (\bullet) para a concha de ostra calcinada

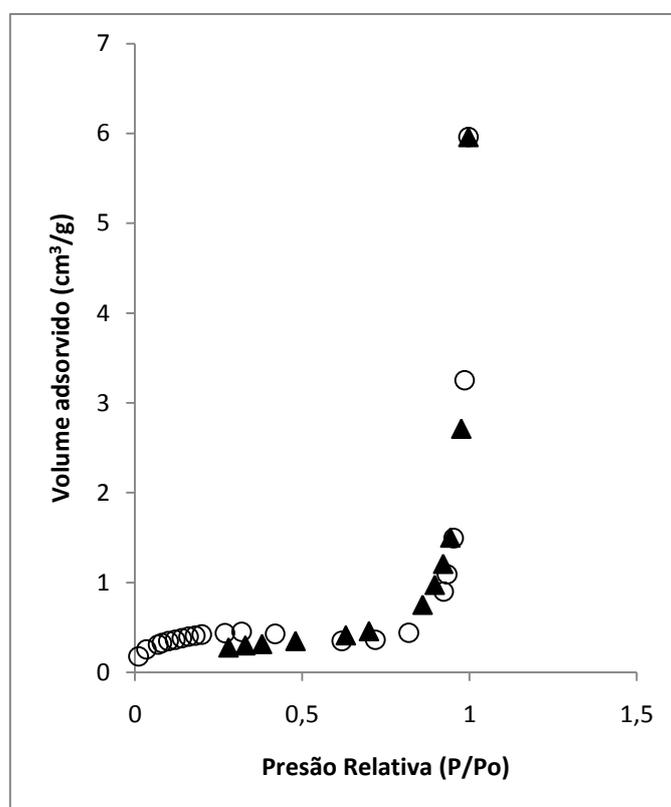


Figura 10: Isotermas de adsorção (O) e dessorção (\blacktriangle) para o concha de marisco calcinado.

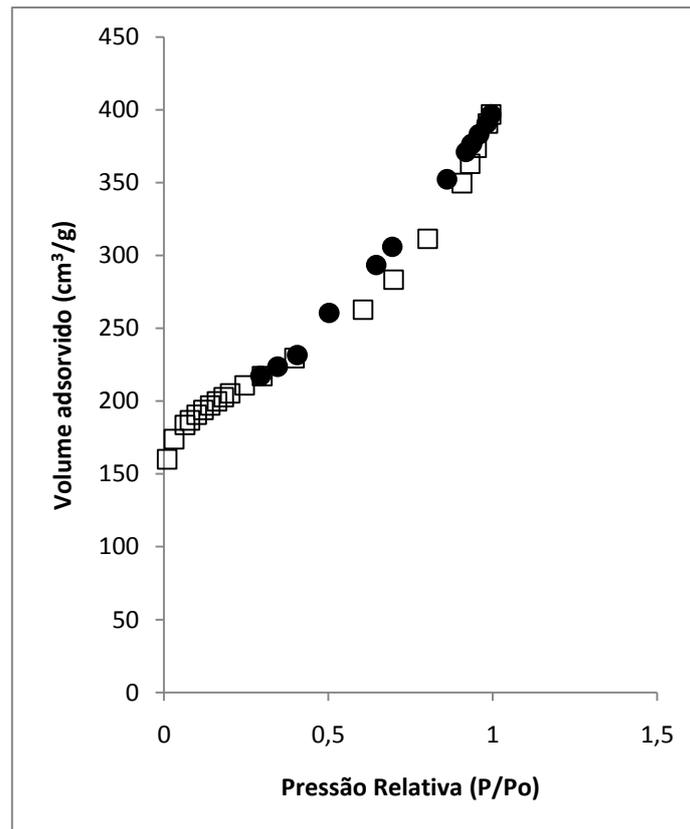


Figura 11: Isothermas de adsorção (□) e dessorção (●) para o carvão ativado.

Ao se comparar as Figuras 9 e 10 pode-se verificar que mesmo se tratando de materiais semelhantes em sua característica e origem (conchas de ostra e de marisco), existem diferenças significativas na estrutura dos mesmos, como a condensação capilar que ocorre apenas na concha de ostra. Logo, verifica-se a influência da morfologia do adsorvente, uma vez que a composição dos dois materiais é a mesma.

De acordo com a classificação IUPAC (1985) pode-se observar, através das Figuras 9 a 11, que o adsorvente concha de ostra apresenta características da isoterma do Tipo IV, na qual o ciclo de histerese está associado com a condensação capilar que tem lugar nos mesoporos e a evaporação capilar na dessorção, limitando a absorção ao longo de um intervalo de pressão parcial elevada. A parte inicial da isoterma do Tipo IV é atribuída a monocamada-multicamada de adsorção, uma vez que segue o caminho mesmo que a parte correspondente de uma isoterma tipo II isotérmica de adsorção obtida com o dado sobre a mesma área de superfície do adsorvente numa forma não-porosa. Isothermas do Tipo IV são comuns em muitos adsorventes industriais mesoporosos. No ponto B, no início da secção do meio quase linear da isotérmica, é frequentemente tomado para indicar a fase em que a cobertura monocamada está

completa e adsorção de multicamadas prestes a começar. A histerese se aproxima do Tipo H3, na qual são observados agregados de placa de partículas semelhantes, que dão origem a poros em forma de fendas.

Para as conchas de marisco, a isoterma pode ser classificada como Tipo III, com fracas interações entre o fluido (IUPAC, 1985). Ressalta-se que para este adsorvente não houve histerese. Para o carvão, sua isoterma se aproxima do Tipo I (nova classificação), a qual se ajusta para adsorventes microporosos para condições subcríticas, perto de crítica, e supercríticas (IUPAC, 1994).

4.2.2. Difração de Raios-X

Por meio do espectro de difração de raios X da concha de ostra pulverizada “in natura” (Figura 12a) foi possível verificar que o adsorvente apresenta picos característicos da calcita, assim como uma pequena contaminação por quartzo. Esta contaminação pode ser oriunda dos moinhos que promoveram a redução do material.

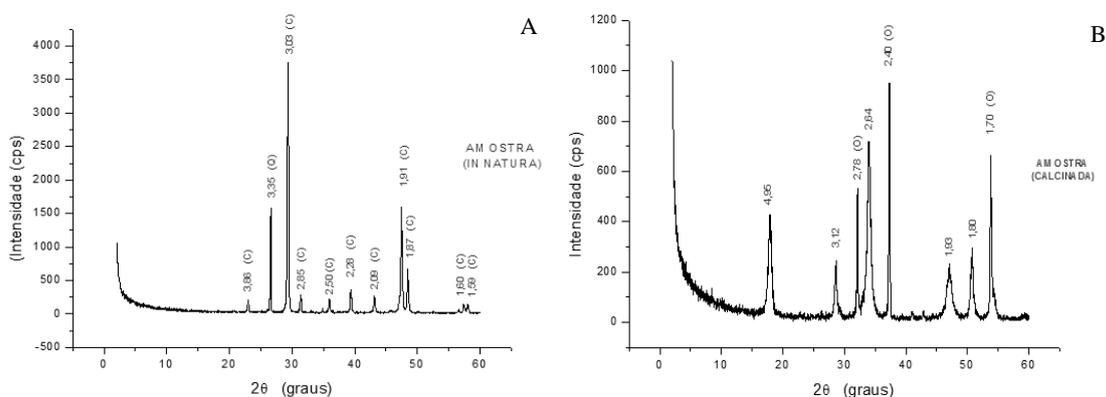


Figura 12: Espectro de difração do raios X sobre amostras de pó de ostra “in natura” (a) e calcinada (b)

Após a calcinação (Figura 12 b) foram observados picos que caracterizam o material tipicamente como óxido de cálcio. Desta forma, a calcinação transformou a calcita em óxido de cálcio.

Com relação ao marisco in natura, observou-se por meio do espectro de Difração de Raios X a presença de picos característicos do carbonato de cálcio aragonita, que difere da calcita apenas no seu arranjo cristalino, conferindo ao marisco uma maior dureza nas suas conchas (Figura 13 a).

A calcinação foi realizada na temperatura de 1000°C durante 30 minutos, de acordo com o planejamento fatorial experimental, contudo o tempo não foi suficiente para oxidação completa do adsorvente marisco, estando esse numa classificação não específica, em fase de transição intermediária para formação total de óxido de cálcio (Figura 13 b).

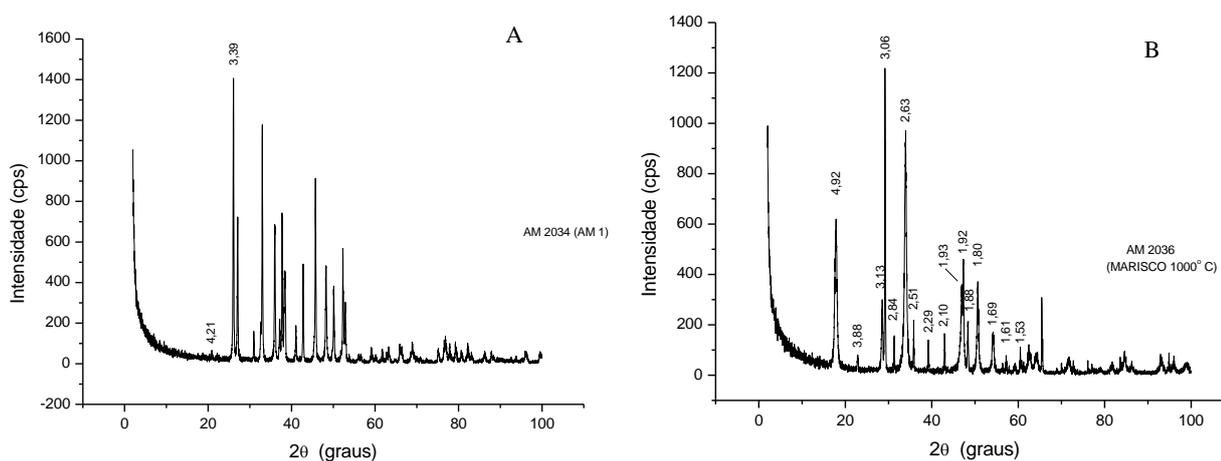


Figura 13: Espectro de Difração de Raios X sobre as amostras de marisco in natura (a) e marisco calcinado (b)

A representação do espectro de Difração do Raios X para o carvão em pó, apresentou uma banda amorfa, característico de um material não mineral, sendo este por sua vez de origem vegetal (Figura 14).

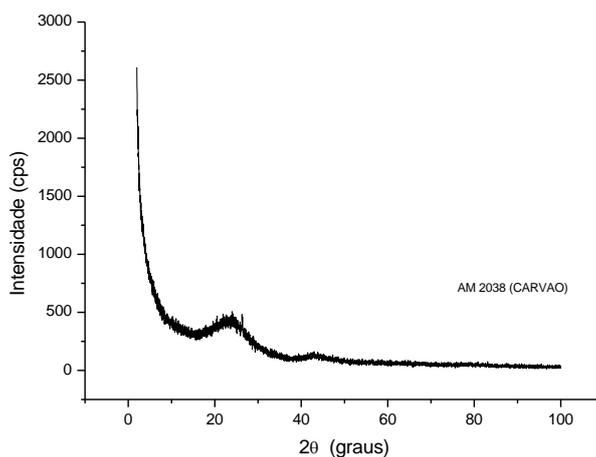


Figura 14: Difratoograma de Raios X para o carvão em pó

4.3 PRÉ-TRATAMENTO

Após a caracterização do lixiviado, foi realizado seu pré-tratamento utilizando o processo físico-químico de coagulação/floculação com cal, utilizando-se os parâmetros otimizados por Paulino (2011), na tentativa de aumentar a eficiência de remoção da cor diminuindo a predominância de substâncias orgânicas húmicas, auxiliando assim na combinação do processo de tratamento. A Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros do lixiviado após o seu pré-tratamento.

Tabela 10: Resultado da caracterização do lixiviado do aterro da Muribeca-PE pré-tratado pelo método de coagulação/floculação

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores - lixiviado bruto</i>	<i>Valores - lixiviado pré-tratado pelo processo de coagulação/floculação</i>
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	900	300
DQO (mg O ₂ /L)	2878	2453
Condutividade (µS/cm)	19700	17030
pH	8,7	9,31
OD (mg O ₂ /L)	2,09	3,75
Cor (aparente) (Hz-Hazen)	2196	1824
Turbidez (NTU)	15,45	15,44
ST (mg/L)	8120	7246
STV (mg/L)	58	136
STF (mg/L)	8062	7110
SST (mg/L)	50	205,75
SSV (mg/L)	32	105,5
SSF (mg/L)	18	100,25
SDT (mg/L)	8070	7040,25
SDV (mg/L)	26	30,5
SDF (mg/L)	8044	7009,75
N-amoniaco (mg/L)	832,31	82,39
N-total (mg/L)	1114	1004

Pode-se observar que houve redução acentuada de alguns poluentes com o pré-tratamento. Através da Tabela 10 observa-se que ocorreu uma redução de 66,6% da DBO₅, 14,7% da DQO, 13,5% da condutividade, um aumento de 79,4% no Oxigênio Dissolvido (OD) e uma diminuição da cor em 16,9%, mas não foram suficientes para atingir os parâmetros desejáveis de descarte, mostrando assim a necessidade de uma combinação de tratamento para o lixiviado.

4.4 ESTUDOS PRELIMINARES DO LIXIVIADO APÓS COAGULAÇÃO COMBINADO COM O PROCESSO ADSORTIVO

Na fase inicial desta combinação de tratamentos, buscou-se avaliar a influência no papel de filtro faixa azul na intensidade de cor do lixiviado. Esta etapa de filtração é necessária não apenas para a determinação da cor (método ótico), como para parar o processo adsorptivo, separando-se o adsorvente do adsorvato. Os resultados obtidos indicaram que o papel filtro utilizado nos experimentos não influencia na intensidade da cor (parâmetro estudado) do lixiviado.

Em seguida procurou-se observar a viabilidade dos resíduos da malacocultura (concha da ostra e marisco) como adsorventes, para isso testou-se inicialmente as conchas “in natura”, não obtendo bons resultados. Então testou-se o adsorvente calcinado a 1000 °C durante 3 horas com granulometria de 60 Mesh, e foi constatado propriedades adsorptivas no material.

Foi possível observar na Figura 15 que os adsorventes calcinados (ostra e marisco) conseguiram alcançar bons resultados de redução de cor (acima de 75%) do lixiviado pré-tratado pelo processo de coagulação/floculação. Como era esperado, a maior eficiência de redução (valor mais baixo para a cor) foi obtido com a maior massa.

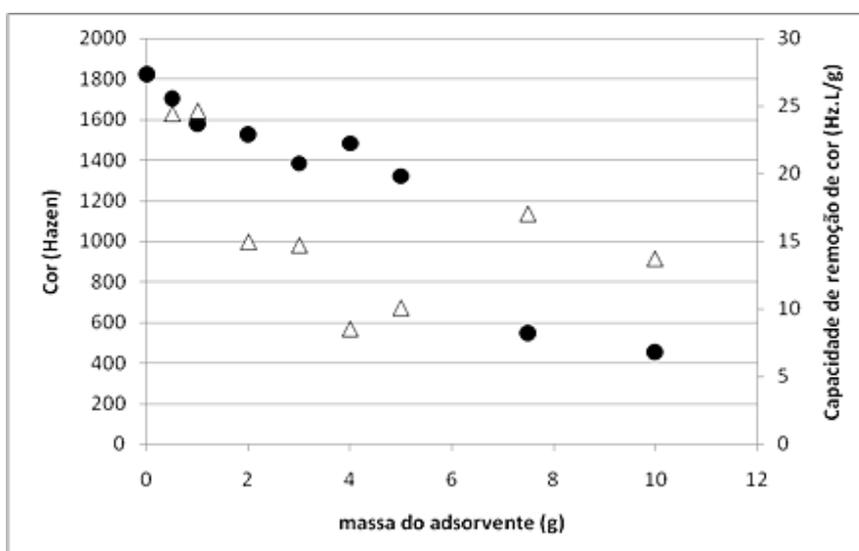


Figura 15: Variação da cor (●) e da capacidade de remoção de cor (Δ) do lixiviado coagulado combinado com o processo de adsorção com diferentes massas do adsorvente ostra calcinado. t=2 h, agitação=400 rpm, vol.= 0,1 L

Todavia, em estudos de adsorção busca-se otimizar o processo pela capacidade de adsorção. Para tanto, adaptamos este conceito e formulou-se o conceito de capacidade de remoção de cor, expressa na Equação 8.

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot v}{m} \quad (\text{Eq. 10})$$

onde: C_i =cor inicial (Hz); C_f = cor final (Hz), v = volume da solução (adsorvato + adsorvente) (L) e m = massa de adsorvente (g)



Figura 16: Variação da capacidade adsorptiva (●) com diferentes massas do adsorvente calcinado ostra no processo de adsorção. $t=2$ h, agitação=400 rpm, vol.= 0,1 L

Dessa forma, pode-se observar, pela Figura 17, que em relação à capacidade de remoção de cor, os valores mais elevados estão até 3 g do adsorvente. Contudo, quanto maior a quantidade do adsorvente maior é a remoção da cor (Figura 16). Então buscando-se otimizar a quantidade de adsorvente utilizado, definiu-se para o planejamento experimental as massas de 1g (nível inferior) e 3g (nível superior). A Figura 17 apresenta foto do resultado do lixiviado coagulado após o ensaio de adsorção com as diferentes massas.

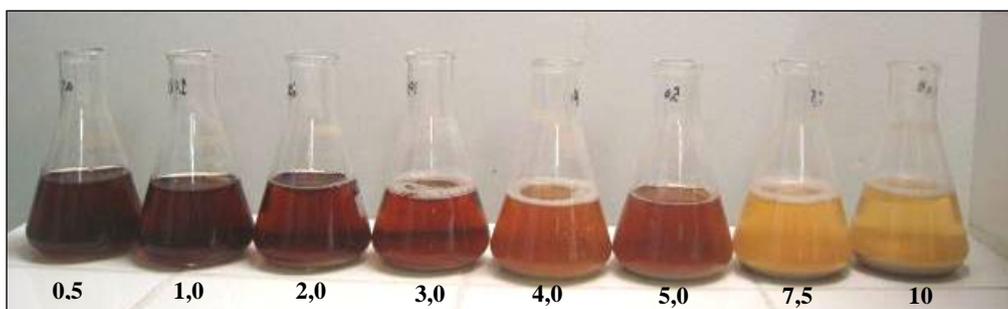


Figura 17: lixiviado após o estudo preliminar com o adsorvente calcinado a 1000°C durante 3 horas com diferentes massas (0,5 a 10g) do adsorvente concha de ostra.

Após os resultados obtidos nesta etapa partiu-se para a otimização do processo adsorptivo por meio de planejamentos experimentais, bem como obter o estudo cinético e de equilíbrio.

4.5. PLANEJAMENTO FATORIAL DOS EXPERIMENTOS

A utilização do planejamento experimental fatorial teve como objetivo realizar um estudo mais abrangente das variáveis independentes, fazendo de maneira mais organizada uma quantidade mínima de experimentos.

Nos planejamentos experimentais, foi utilizado um tempo de 2 horas de adsorção, o mesmo valor utilizado nos estudos preliminares.

4.5.1 Planejamento Experimental I – Otimização do Tratamento dos Adsorventes

Neste primeiro planejamento, foi possível analisar o melhor tratamento térmico para os adsorventes, analisando as variáveis temperatura, tempo de calcinação e granulometria, no intuito de obter a máxima adsorção da cor do lixiviado pelas conchas de ostra e marisco.

A Tabela 11 apresenta a matriz de planejamento I com a média dos resultados obtidos da variável resposta (cor) junto com a capacidade adsorptiva de cada ensaio. Os ensaios foram realizados em duplicata com triplicata no ponto central.

Tabela 11: Matriz de planejamento experimental fatorial 2^3 para tratamento dos adsorventes ostra e marisco

Planejamento fatorial				Ostra		Marisco	
Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Faixa (Mesh)	Cor (verdadeira) (Hazen)	q (Hazen.L/g)	Cor (verdadeira) (Hazen)	q (Hazen.L/g)
1	+	+	+	1640,5	18,35	190,5	73,8
2	+	+	-	1548,5	27,55	226,5	70,2
3	+	-	+	1515,5	30,85	187,5	74,1
4	+	-	-	1565,0	25,90	225,5	70,3
5	-	+	+	1717,5	10,65	844,5	8,4
6	-	+	-	1751,5	7,25	835,5	9,3
7	-	-	+	1767,0	5,70	848	8,05
8	-	-	-	1779,5	4,45	839,5	8,9
9	0	0	0	1762,0	6,20	845	8,35
10	0	0	0	1771,0	5,30	846	8,25
11	0	0	0	1766,0	5,80	844	8,45

A partir dos resultados do planejamento fatorial completo, foram obtidos os gráficos de Pareto para visualização dos efeitos estimados dos fatores principais. O gráfico de Pareto fornece uma representação gráfica para estes fatores e permite observar a magnitude e a importância de um determinado efeito. Nos gráficos, as barras (fatores) que graficamente ultrapassam a linha de significância exercem uma influência estatisticamente significativa sobre o resultado. Desta forma, foi possível observar dentro da faixa estudada, que a única variável que influencia de forma significativa no tratamento realizado pelo adsorvente proveniente de conchas de ostra foi a temperatura (Figura 18), enquanto que para o marisco além da temperatura, fator que mais influenciou, houve também a influência da interação entre as variáveis temperatura e Mesh (granulometria), como pode ser observado pela Figura 19.

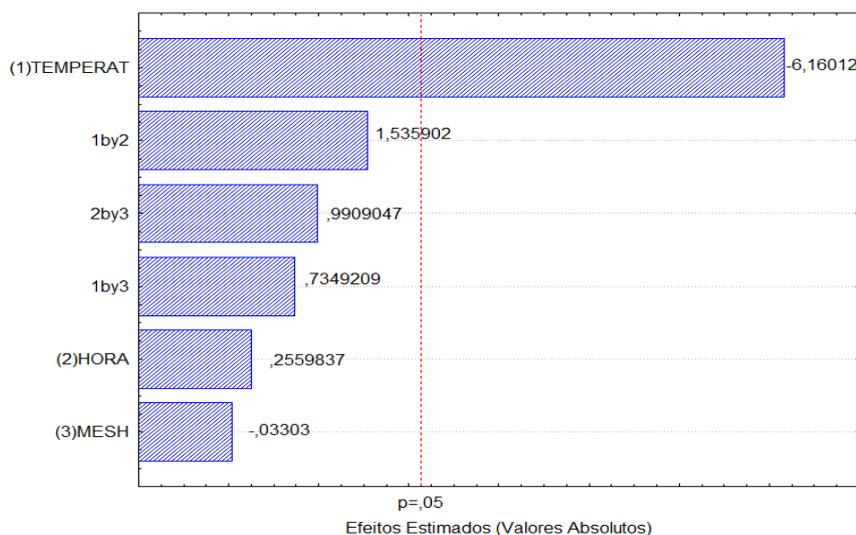


Figura 18: Gráfico de Pareto referente à análise dos fatores que mais influenciaram na otimização da ostra

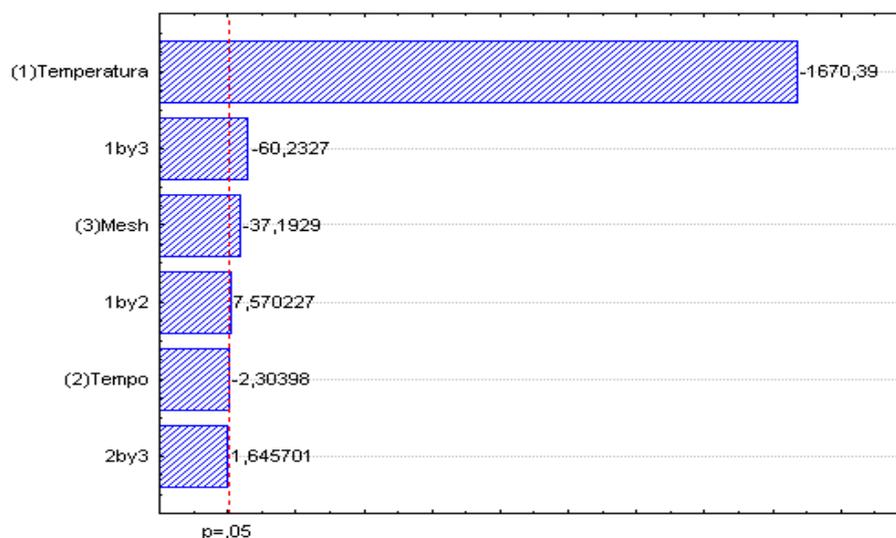


Figura 19: Gráfico de Pareto referente à análise dos fatores que mais influenciaram na otimização do marisco

Os dados dos planejamentos fatoriais também foram submetidos a análise de variância ANOVA, análise de regressão e Teste F. Verificou-se, conforme os dados apresentados nas Tabela 12 e 13, que o modelo para otimização dos adsorventes apresentaram um coeficiente de correlação múltipla (R^2) igual a 0,73 e 0,78 para ostra e marisco respectivamente. As suas variâncias explicáveis (%Mx. Explicada e Explicável) foram iguais a 73,64% e 99,96%, e 78,27% e 100% para ostra e marisco respectivamente, no qual quanto mais próximas de 100% menos erros estarão sendo adicionados ao modelo, devido à falta de ajuste e erros experimentais. Observou-se ainda para os dois planejamentos, uma regressão estatisticamente significativa ($F_{\text{calculado}} / F_{\text{tabelado}} > 1$), ao nível de 95% de confiança de acordo com Barros Neto *et al.* (2001).

Tabela 12: Análise da variância do planejamento Experimental I (concha de ostra)

<i>Fonte de Variação</i>	<i>Soma Quadrática</i>	<i>Números de Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>
Regressão	153602.6	6	25600.43
Resíduos	54995.8	15	3666.38
Falta de Ajuste	54789.5	2	27394.75
Erro Puro	206.3	13	15.869
Total	208598.4	21	9933.25
F_{tabelado} REG	2.7905		
%Mx. Explicada	73.63556		
%Mx. Explicável	99.9647		
R^2	0,736		
$F_{\text{calculado}} \cdot F_{\text{tabelado}}^{-1}$			2.5022

Tabela 13: Análise da variância do Planejamento Experimental I (concha de marisco)

<i>Fonte de Variação</i>	<i>Soma Quadrática</i>	<i>Números de Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>
Regressão	1612655	7	230379.3
Resíduos	447718	15	29847.9
Falta de Ajuste	447710	1	447710
Erro Puro	8	13	0.6153
Total	2060373	21	
F_{tabelado} REG	27066		
%Mx. Explicada	78,27		
%Mx. Explicável	100		
R²	0,78		
F_{calculado} • F_{tabelado}⁻¹			2,86

As Figuras 20 e 21 apresentam as superfícies de resposta construídas com o auxílio do software Statistic 5.0 por meio de uso dos dados obtidos experimentalmente nas melhores condições do adsorvente ostra, conseguida pelo planejamento experimental fatorial 2³.

Pela inclinação da superfície de resposta em relação ao eixo da temperatura (Figura 20) pode-se constatar que a mesma exerce forte influência no processo. Todavia, em relação à granulometria (Mesh) as linhas estão praticamente paralelas ao seu eixo, indicando uma pouca significância deste efeito.

É possível observar que em faixas menores de temperatura ocorreu uma maior redução da cor do lixiviado.

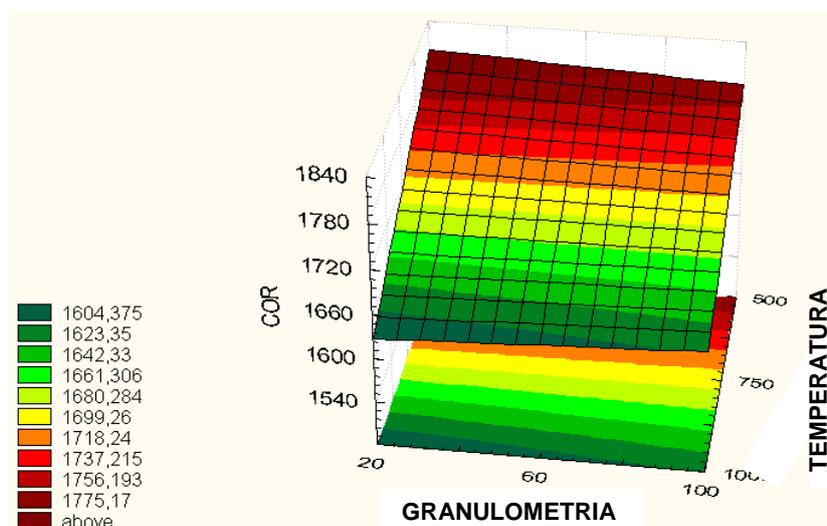


Figura 20: Superfície de resposta para a redução da cor do lixiviado pelas variáveis, granulometria e temperatura (ostra).

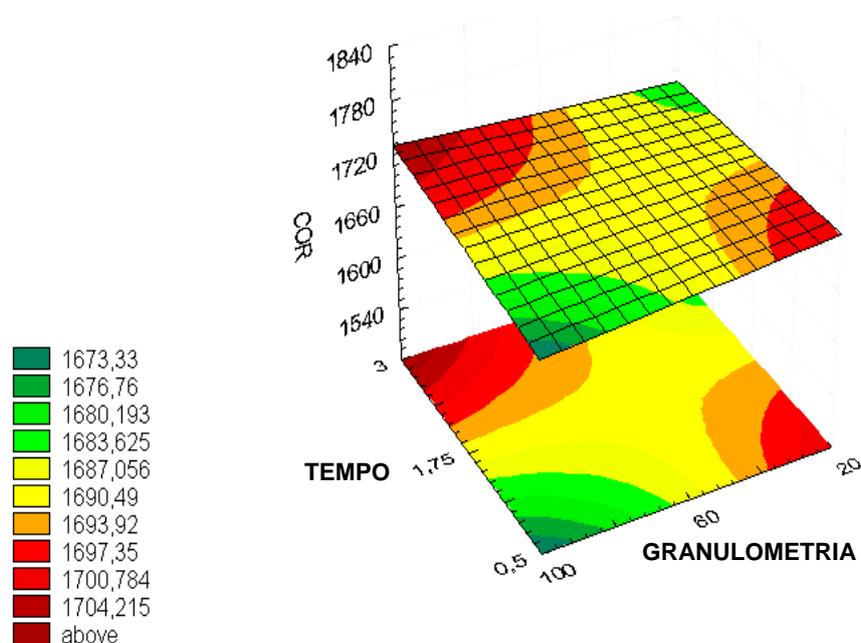


Figura 21: Superfície de resposta para a redução da cor do lixiviado pelas variáveis, tempo de calcinação e granulometria (concha de ostra).

Pela Figura 21 pode-se observar o efeito da granulometria (Mesh) e do tempo de calcinação (hora) sobre a redução da cor, no qual se percebe uma redução da cor numa faixa granulométrica de 100 Mesh com menor tempo de calcinação.

Para o adsorvente marisco, foram obtidos os gráficos de superfície de resposta também com o auxílio do software Statistic 5.0, por meio do uso dos dados obtidos experimentalmente nas melhores condições do adsorvente, conseguida pelo planejamento fatorial 2^3 .

É possível constatar pela inclinação da superfície de resposta apresentada na Figura 22, que a temperatura (dentro da faixa estudada) exerce forte influência no processo, verificando uma grande redução de cor com o seu aumento. Todavia, em relação à granulometria (Mesh) as linhas estão praticamente paralelas ao seu eixo, indicando uma pouca significância deste efeito.

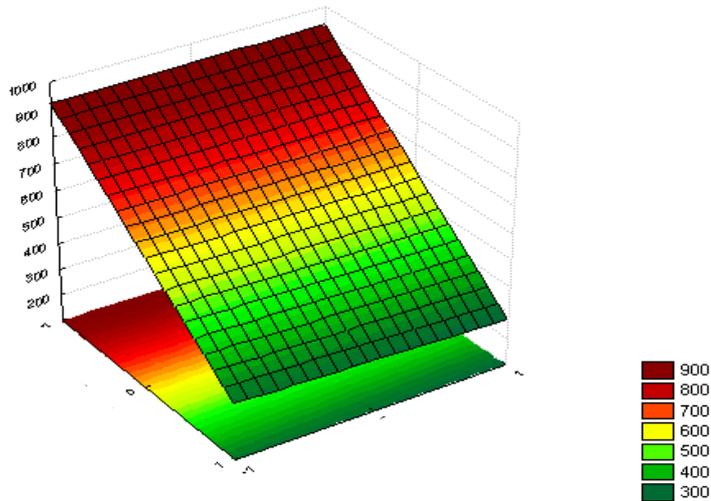


Figura 22: Superfície de resposta para a redução da cor do lixiviado pelas variáveis, temperatura e granulometria (concha de marisco).

Pela Figura 23 pode-se observar o efeito do tempo (horas) e da temperatura de calcinação sobre a redução da cor, na qual nota-se uma redução da cor ao utilizar o adsorvente calcinado em maior temperatura, contudo, com relação ao tempo de calcinação não houve diferença. Optando-se assim ao uso do menor tempo de calcinação, levando em consideração o gasto energético.

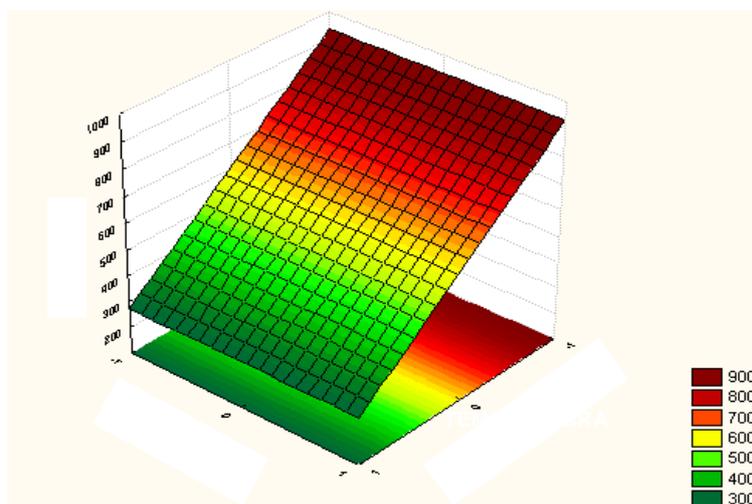


Figura 23: Superfície de resposta para a redução da cor do lixiviado pelas variáveis, tempo e temperatura (marisco)

A partir dos resultados obtidos nesta etapa, adotou-se para os experimentos posteriores, utilizando as conchas de ostras e mariscos, as seguintes condições: adsorventes tratados termicamente a 1000°C durante 0,5 horas (30 minutos), com granulometria de 100 Mesh.

4.5.2 Planejamento experimental II – Otimização do Processo de Adsorção

Neste planejamento foi avaliado o efeito das variáveis massa e agitação no processo adsorptivo a fim de alcançar sua otimização na remoção da cor do lixiviado. Nos ensaios realizados neste planejamento utilizou-se o adsorvente obtido nas condições otimizadas no primeiro planejamento. O carvão em pó não precisou de um tratamento térmico, pois o mesmo já estava ativado.

A Tabela 14 apresenta a matriz de planejamento com a média dos resultados obtidos da variável de resposta (cor) e a capacidade adsorptiva referente a cada ensaio na otimização do processo adsorptivo para os três adsorventes estudados. Os ensaios foram realizados em duplicata e com triplicata no ponto central.

Tabela 14: Matriz do planejamento fatorial 2^2 para otimização da adsorção com conchas de ostra, marisco; e carvão ativado, respectivamente

Planejamento fatorial			Ostra	Marisco	Carvão			
Ensaio	Agitação (rpm)	Massa (g)	Cor (verdadeira) (Hazen)	q (Hazen.L/g)	Cor (verdadeira) (Hazen)	q (Hazen.L/g)	Cor (verdadeira) (Hazen)	q (Hazen.L/g)
1	+	+	680,0	38,13	268	58,65	117,5	56,3
2	+	-	1532,5	29,15	460	15,62	776	34,3
3	-	+	1202,5	20,72	342	43,95	493	43,7
4	-	-	1465,0	35,90	489	22,02	1444	12,0
5	0	0	1410,0	20,70	280	32,43	291	50,5
6	0	0	1411,0	20,65	281	32,38	292,5	50,3
7	0	0	1411,0	20,65	280	32,43	293	50,4

A Figura 24 apresenta o Gráfico de Pareto obtido a partir dos resultados apresentados na Tabela 18 para a adsorção utilizando como adsorvente a concha da ostra. Nesta figura observa-se que o efeito das variáveis individuais, dentro da faixa estudada, foi significativo na remoção da cor. Também verificou-se o efeito significativo da interação entre as duas variáveis de entrada. Contudo observa-se que todas as variáveis apresentaram efeito significativo na remoção da cor para o adsorvente ostra.

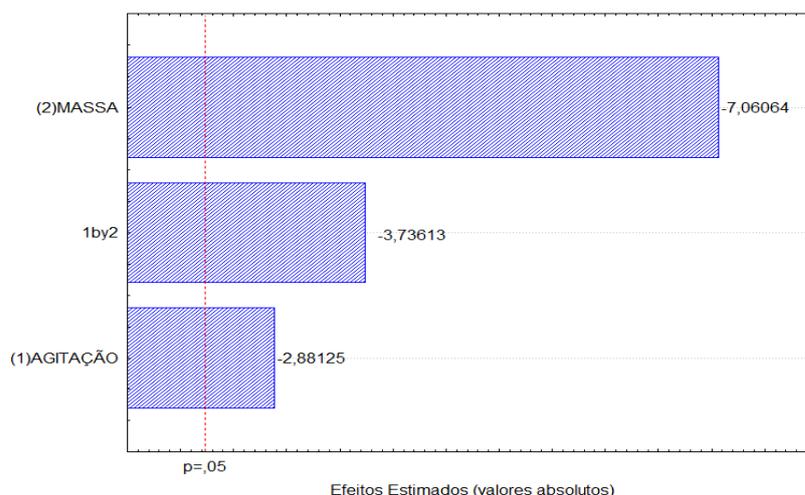


Figura 24: Gráfico de Pareto referente à análise dos fatores que mais influenciaram no processo adsorptivo utilizando a ostra

A massa do adsorvente de conchas de ostras foi a variável que mais influenciou no processo adsorptivo para remoção de cor. O segundo efeito mais significativo foi da interação entre agitação e massa do adsorvente.

Ao contrário das conchas da ostra, no processo adsorptivo utilizando as conchas de mariscos, de acordo com gráfico de Pareto (Figura 25), a variável que mais influenciou foi a agitação, seguida da massa e da interação das duas variáveis (massa e agitação).

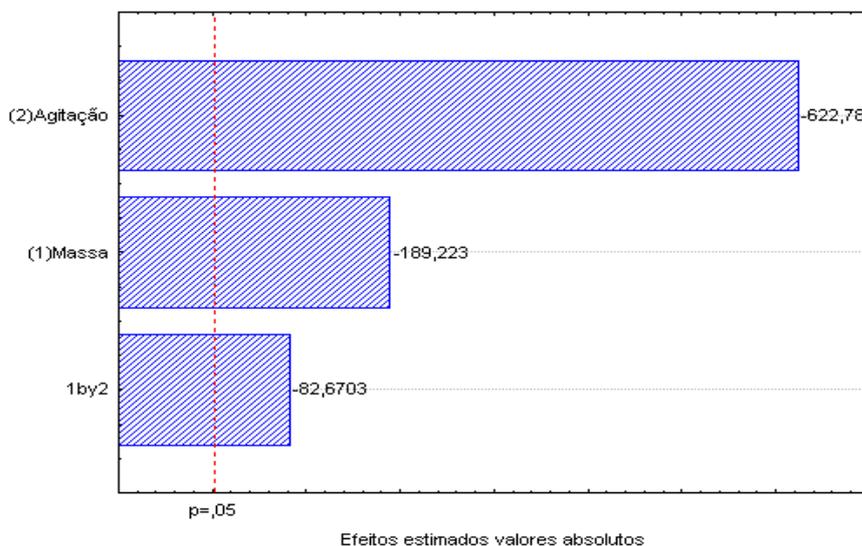


Figura 25: Gráfico de Pareto referente à análise dos fatores que influenciaram no processo adsorptivo usando o marisco

Para o adsorvente carvão ativado em pó, todas as variáveis de entrada também apresentaram influência significativa, assim como os adsorventes apresentados

anteriormente. No caso do processo adsorptivo utilizando o carvão ativado em pó, observou-se com o auxílio do gráfico de Pareto (Figura 26) que a agitação também foi a variável que apresentou maior efeito significativo na remoção da cor, acompanhada do efeito da variável massa e da interação entre as duas variáveis.

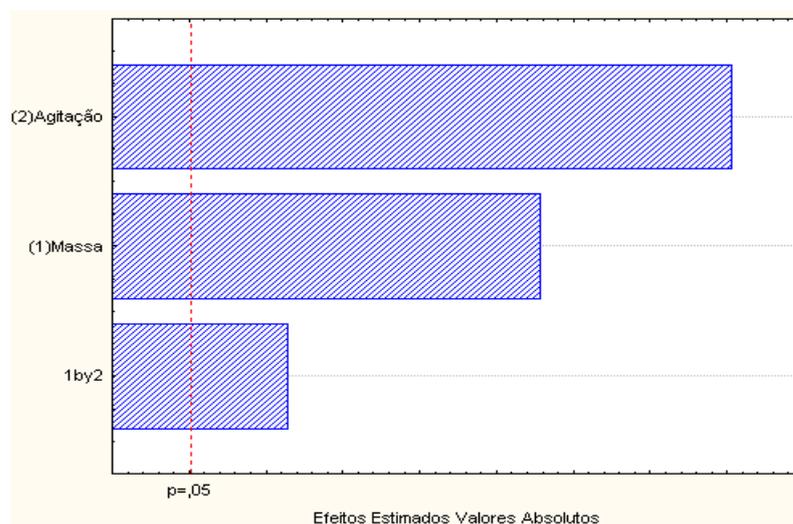


Figura 26: Gráfico de Pareto para as variáveis do processo adsorptivo utilizando carvão

Os valores obtidos nas análises de variância (ANOVA) para o estudo do processo adsorptivo, ilustrados nas Tabelas 15 a 17, foram calculados mediante a utilização do programa Statistica® 5.0.

Tabela 15: Análise da variância do Processo Adsorptivo utilizando pó de cocha de ostra

<i>Fonte de Variação</i>	<i>Soma Quadrática</i>	<i>Números de Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>
Regressão	899175	3	299725
Resíduos	124690	10	12469
Falta de Ajuste	124642	1	124642
Erro Puro	48	9	5.33
Total	1023865	13	78758.8
F_{tabelado} REG	3.7083		
%Mx. Explicada	87.82		
%Mx. Explicável	99.99		
R²	0,878		
F_{calculado} · F_{tabelado}⁻¹			6,48

Tabela 22: Análise de Variância ANOVA para o processo adsorptivo utilizando o pó de conchas de marisco

<i>Fonte de Variação</i>	<i>Soma Quadrática</i>	<i>Números de Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>
Regressão	63777,5	3	21259,2
Resíduos	41048,2	10	4104,8
Falta de Ajuste	41046,9	1	41046,9
Erro Puro	1,3	9	0,14
Total	104825,7	13	8063,51
F_{tabelado} REG	3.7083		
%Mx. Explicada	60,8		
%Mx. Explicável	99,94		
R²	0,71		
F calculado • F tabelado⁻¹			1,4

Tabela 23: Análise de Variância ANOVA para o processo adsorptivo utilizando o pó de carvão

<i>Fonte de Variação</i>	<i>Soma Quadrática</i>	<i>Números de Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>
Regressão	1883060	3	
Resíduos	562105	10	
Falta de Ajuste	562082	1	
Erro Puro	23	9	
Total	2445165	13	
F_{tabelado} REG	3,70		
%Mx. Explicada	170,198		
%Mx. Explicável	99,99		
R²	0,8		
F calculado • F tabelado⁻¹			3,01

Uma análise de significância estatística dos valores observados nas Tabelas 15 a 17 é um fator importante, uma vez que os dados experimentais são utilizados para produzir um modelo empírico, por meio de da regressão. O coeficiente de determinação (R²) de 0,878; 0,71 e 0,8 quantificam a qualidade do ajuste do modelo para o processo de adsorção utilizando conchas de ostra e de marisco e pó de carvão ativado respectivamente. O teste F apresenta a razão entre o F calculado e o F tabelado de 6,48, 1,4 e 3,01 respectivamente para o processo de adsorção utilizando conchas de ostra e de marisco e pó de carvão ativado, todavia, sempre que esta relação for maior que 1 a regressão é estatisticamente significativa havendo relação entre as variáveis

independentes e dependentes. Para que uma regressão seja não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão deve ser no mínimo maior que 4 (Barros Neto *et al.*, 2001).

As Equações 9, 10 e 11 representam os modelos empíricos para o sistema analisado por meio da regressão dos dados experimentais do processo adsorptivo com relação ao parâmetro resposta cor, utilizando o adsorvente proveniente de ostra, marisco e carvão respectivamente.

$$Cor_{(ostra)} = -113,74A - 278,75M - 147,50AxM \quad (\text{Eq. 11})$$

na qual: A= agitação (rpm); M= massa do adsorvente utilizado (g); AxM= interação entre os dois parâmetros.

$$Cor_{(marisco)} = 342,8571 + 84,7500A \quad (\text{Eq.12})$$

na qual: A= agitação (rpm)

$$Cor_{(carvão)} = -534,036 + 260,938M + 402,438A - 73,062MxA \quad (\text{Eq. 13})$$

na qual: A= agitação (rpm); M= massa do adsorvente utilizado (g); AxM= interação entre os dois parâmetros.

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam as superfícies de resposta obtidas por meio de uso dos dados experimentais, pela otimização por planejamento fatorial 2^2 para os três adsorventes. Percebe-se que os melhores valores encontrados para a variável resposta (remoção de cor) foram os níveis superiores estudados para os três adsorventes (ostra, marisco e carvão).

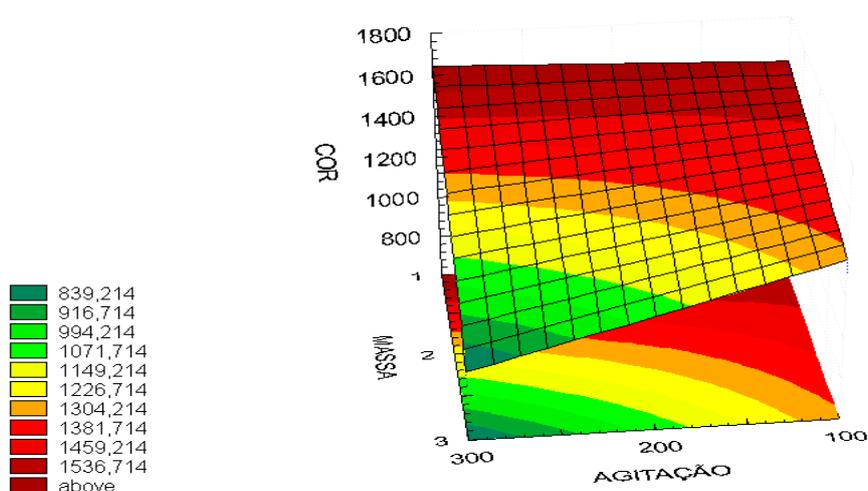


Figura 27: Superfície de resposta para a redução da cor do lixiviado pelas variáveis, massa e agitação (conchas de ostra).

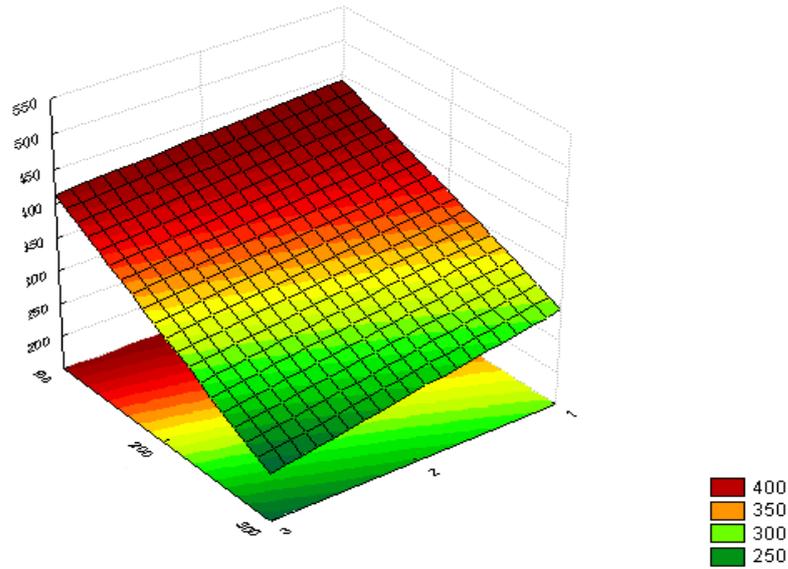


Figura 28: Superfície de resposta para a redução da cor do lixiviado pelas variáveis, massa e agitação (conchas de marisco).

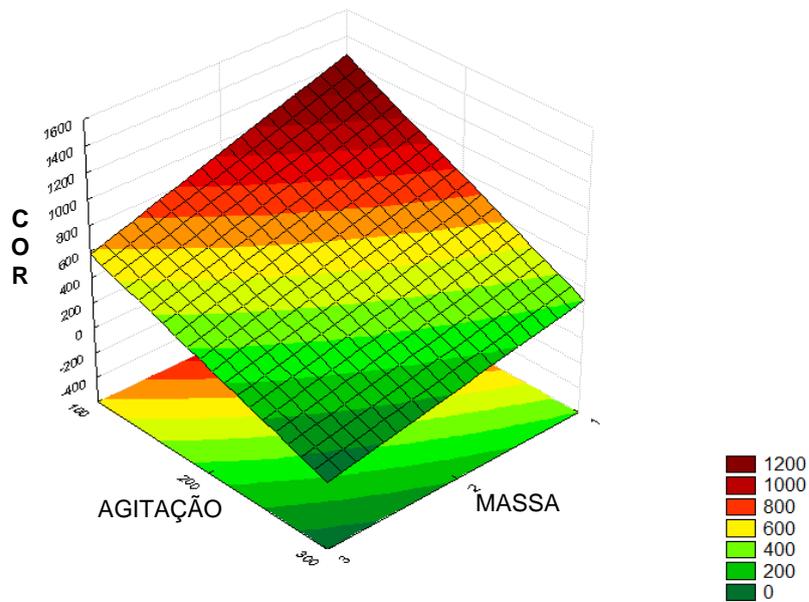


Figura 29: Superfície de resposta para a redução da cor do lixiviado pelas variáveis massa e agitação (carvão)

4.6 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Esta seção discute a avaliação da adsorção na remoção da cor do lixiviado (pré-tratado) pelas conchas de ostra, marisco e carvão, permitindo encontrar o tempo de estabilização da adsorção necessários para o estudo de equilíbrio.

4.6.1 Estudo cinético da adsorção

O estudo cinético foi utilizado a fim de escolher o melhor tempo para saturação total do adsorvente. Essa cinética de adsorção é de fundamental importância para o tratamento de lixiviado em batelada, pois assim pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção.

A observação do comportamento cinético da adsorção da cor do lixiviado sobre as conchas de ostra, marisco e carvão ativado permitiu a determinação do tempo de equilíbrio, no qual o fluxo de entrada de cor no adsorvato é igual ao da saída. As Figuras 30, 31 e 32 apresentam a evolução cinética da quantidade adsorvida da cor do lixiviado nas conchas de ostra e marisco calcinadas e no carvão, utilizando as condições otimizadas para os mesmos.

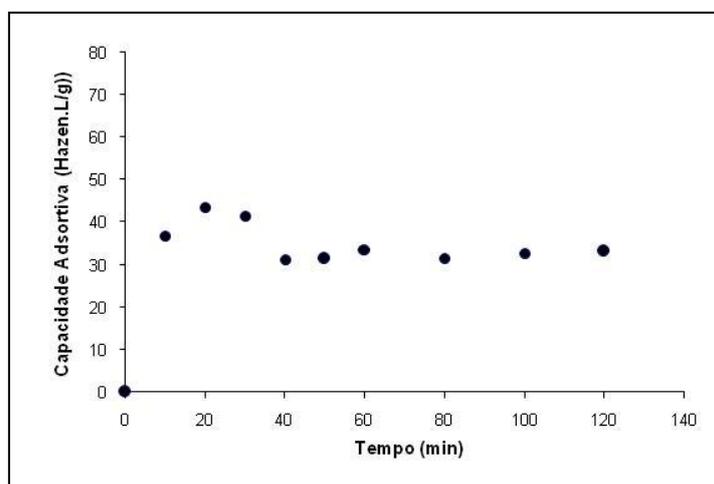


Figura 30: Evolução cinética da quantidade adsorvida da cor do lixiviado sobre as conchas de ostra. $m = 3\text{g}$, agitação = 300 rpm, vol = 0,1L

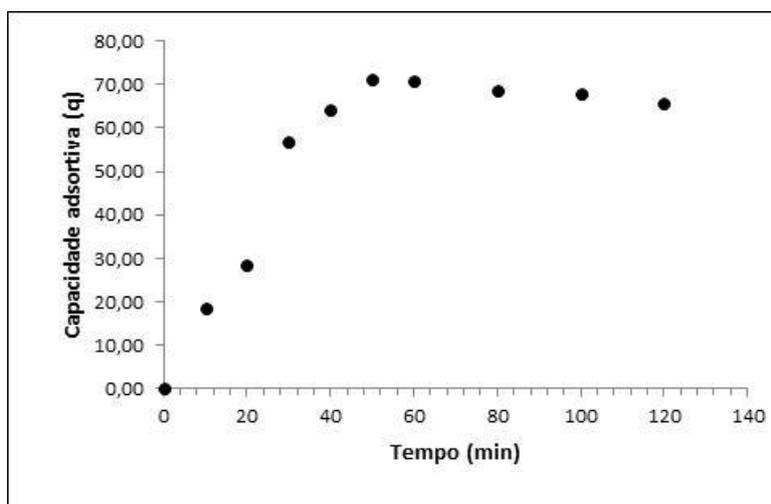


Figura 31: Evolução cinética da quantidade adsorvida da cor do lixiviado sobre as conchas de marisco. $M = 3\text{g}$, agitação = 300 rpm, Vol = 0,1L

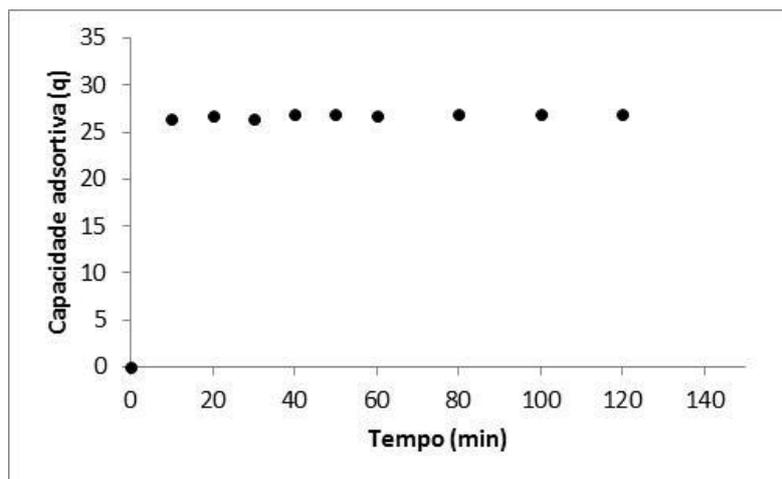


Figura 32: Evolução cinética da quantidade adsorvida da cor do lixiviado sobre o carvão ativado. $M = 3g$, agitação = 300 rpm, Vol = 0,1L

Observa-se que o processo adsorptivo segue uma cinética de adsorção com estabelecimento do equilíbrio próximo de 40 e 50 minutos para a ostra e o marisco respectivamente, e a partir dos 10 minutos para o carvão ativado, após esse tempo as variações de concentração e quantidade adsorvida se tornam insignificantes frente ao gradiente relativo, cor inicial. Para garantir que o sistema encontra-se em equilíbrio, os ensaios de equilíbrio foram realizados com 60 minutos para ostra e marisco e 30 minutos para o carvão ativado.

4.6.2 Estudo do equilíbrio da adsorção

Os experimentos de equilíbrio foram alcançados a partir dos dados obtidos no estudo cinético e nos planejamentos experimentais fatoriais I e II, com o objetivo de avaliar as capacidades máximas de adsorção das conchas de ostra e marisco para a cor do lixiviado.

Nestes ensaios de equilíbrio foram testados os modelos mais citados na literatura (Chaari et al., 2009; Brito et al., 2010; Rutz et al., 2008; Ugurlu, 2009), ou seja os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich, com o intuito de verificar os ajustes dos dados experimentais da adsorção da cor do lixiviado nas conchas de ostra e marisco, como também do carvão ativado.

As isotermas do processo adsorptivo do lixiviado com os adsorventes conchas de ostra, marisco e carvão ativado nas temperaturas de 30, 45 e 60°C são apresentadas nas

Figuras 33 e 34. Os parâmetros teóricos das isotermas juntamente com coeficiente de regressão estão dispostos na Tabela 24.

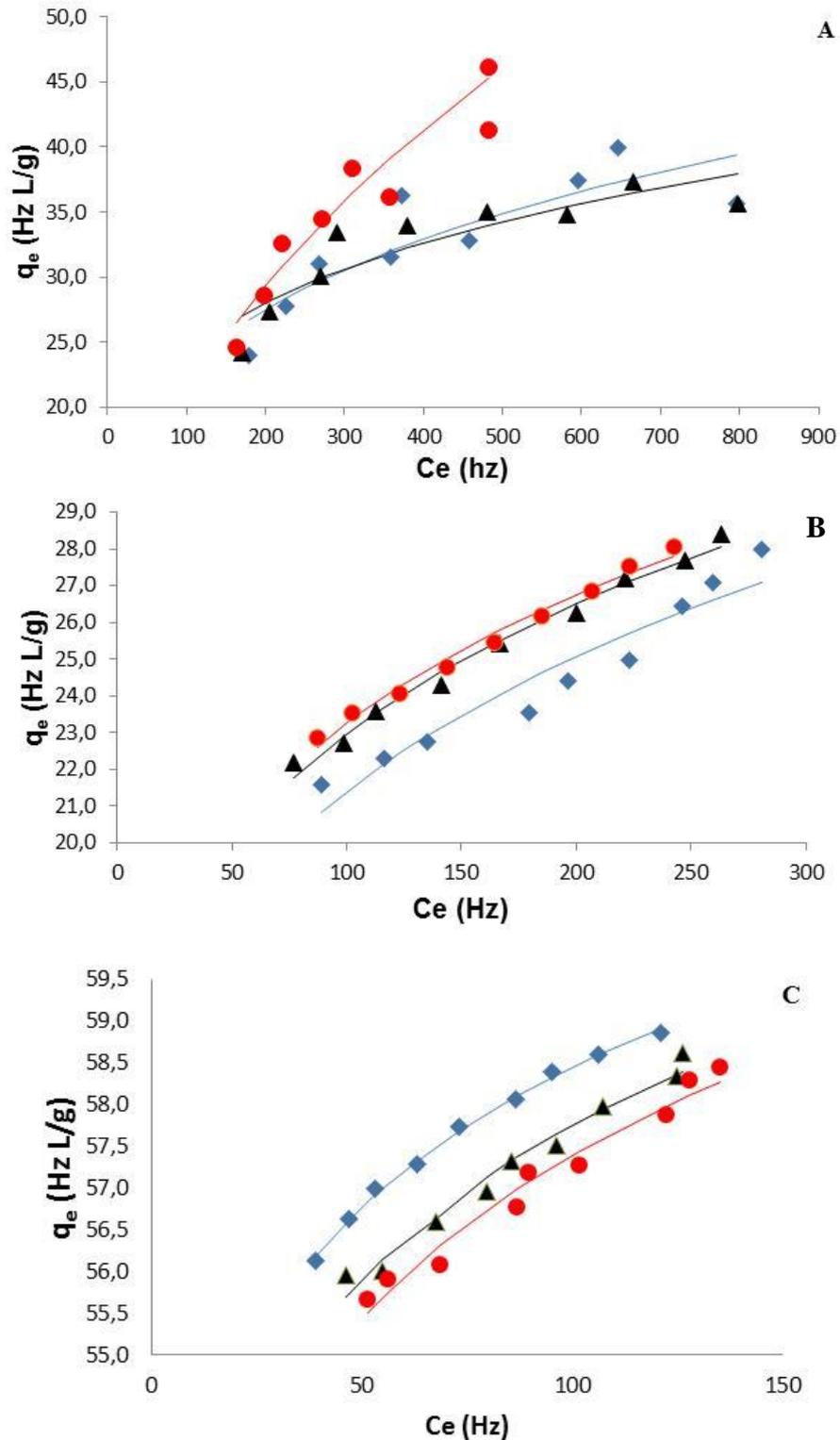


Figura 33 - Isotermas de adsorção do lixiviado após coagulação. Conchas calcinadas a 1000°C; modelo de Langmuir-Freundlich; a) pó de ostra b) pó de marisco; c) pó de carvão ativado; ■ valores observados (30°C); — valores previstos (30°C); ▲ valores observados (45°C); — valores previstos (45°C); ● valores observados (60°C); — valores previstos (60°C).

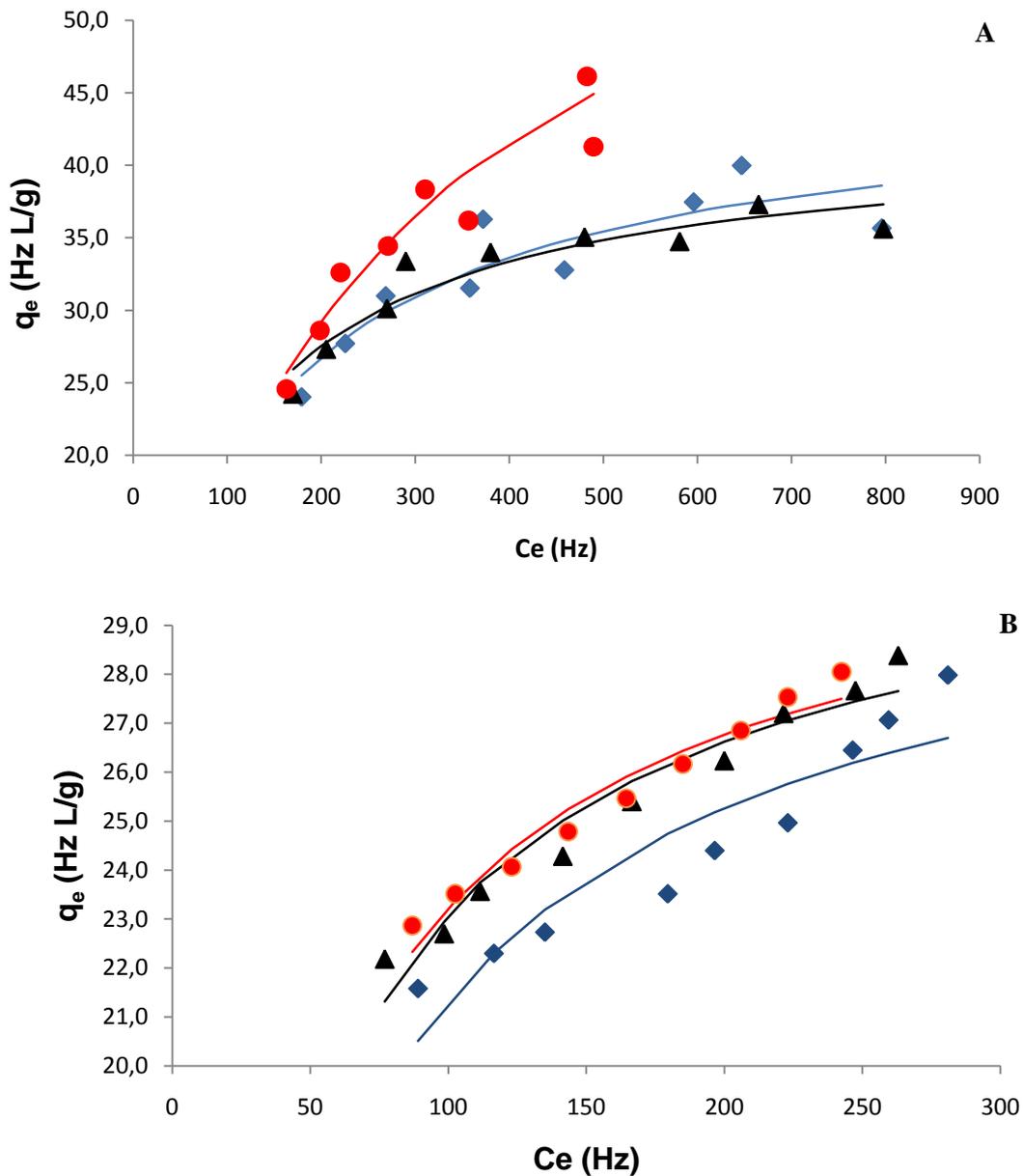


Figura 34 - Isotermas de adsorção do lixiviado coagulado. Conchas calcinadas a 1000°C; modelo de Langmuir; a) pó de ostra b) pó de marisco; ■ valores observados (30°C); — valores previstos (30°C); ▲ valores observados (45°C); — valores previstos (45°C); ● valores observados (60°C); — valores previstos (60°C).

Os perfis das isotermas de adsorção evidenciam que esses adsorventes apresentaram comportamento favorável ao processo em relação ao lixiviado estudado. Na Tabela 18 são apresentados os valores dos parâmetros das isotermas de Langmuir-Freundlich e Langmuir determinados a partir das isotermas de adsorção.

Tabela 18 - Parâmetros das isotermas de Langmuir-Freundlich e Langmuir para adsorção do lixiviado coagulado em pó conchas calcinadas de ostra e de marisco e em carvão.

		Langmuir-Freundlich				
	°C	Qmax	K	N	R	χ^2
Ostra	30	2,4210	2,0314	0,259	0,87	1,4542
	45	2,5137	2,503	0,2189	0,90	0,9161
	60	0,9065	1,1077	0,4964	0,94	1,4219
Marisco	30	3,4497	1,6763	0,2287	0,96	0,1374
	45	1,9263	3,0259	0,2068	0,99	0,0242
	60	2,4059	2,6940	0,2018	0,99	0,0142
Carvão	30	6,500	6,423	0,0419	0,99	0,0003
	45	7,070	5,761	0,0470	0,99	0,003
	60	6,601	5,985	0,0504	0,98	0,004
		Langmuir				
	°C	Qo	K	R	χ^2	
Ostra	30	45,355	0,0071	0,90	1,0390	
	45	42,316	0,0093	0,94	0,4825	
	60	72,803	0,0123	0,94	0,8065	
Marisco	30	31,038	0,0218	0,91	0,1374	
	45	31,541	0,0270	0,97	0,0242	
	60	31,590	0,0277	0,97	0,0142	
Carvão	30	-----	-----	-----	-----	
	45	-----	-----	-----	-----	
	60	-----	-----	-----	-----	

De acordo com Ciola (1981) o parâmetro n é indicador da intensidade de energia de adsorção, dessa forma valores de n mais baixos indicam fracas interações adsorvato-adsorvente caracterizando uma adsorção química.

O aumento nos valores da constante de equilíbrio de adsorção (KA) sugere que as moléculas de corantes têm tendência a adsorver de forma mais intensa, e se manterem adsorvidas (ABOUA et al., 2015). Desta forma, se observando os dados os pós calcinados de ostra e marisco observa-se que estes valores aumentam, indicando uma possível adsorção física.

Segundo Ncibi et al. (2006) quando os valores da relação $1/n$ são entre 0 e 1 reflete o caráter favorável de uma adsorção. Todos os valores desta relação para os corantes estudados neste trabalho ficaram entre 0 e 1.

O modelo de Langmuir-Frendlich foi o modelo que apresentou melhor correlação com os dados experimentais mostrando maior consistência por apresentar $R > 0,90$, os menores valores residuais de χ^2 e além de ser um modelo que se ajusta aos três adsorventes utilizado (ostra, marisco e carvão). Diferentemente do modelo de Langmuir que apenas se ajustou aos dados da ostra e do marisco.

Desta forma pode-se inferir que a adsorção que ocorre nos pós calcinados de marisco e de ostra ocorre em monocamada, enquanto

4.6.3 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção são energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) (Tabela 19).

Tabela 19: Parâmetros termodinâmicos de ativação da adsorção com os adsorventes concha de ostra, de marisco e carvão ativado.

	Temperatura (°C)	ΔH_{Ads} (kJ/mol)	ΔS_{Ads} (J/mol.K)	ΔG_{Ads} (kJ/mol)
Ostra	30	-9,7	-21,01	-3,42
	45	-	-	-2,92
	60	-	-	-2,80
Marisco	30	-7,08	-20,50	-9,50
	45	-	-	-3,93
	60	-	-	-3,51
Carvão	30	11,170	-12,080	-7,543
	45	-	-	-7,249
	60	-	-	-7,188

Os valores negativos de ΔG° (Tabela 21) indicam que o processo de adsorção do lixiviado nos adsorventes é espontâneo e favorável, sendo que quanto mais negativo o valor de ΔG° , mais energeticamente favorável é o processo. Efeito similar foi observado por Zhang *et al.* (2011) quando estudaram a remoção de corantes aniônicos a partir de uma mistura de diversos óxidos contendo 48,80% de CaO em sua composição, na mesma faixa de temperatura experimental investigada nesta pesquisa.

Valores de ΔH foram negativos para os adsorventes utilizados. Valores negativos caracterizam um processo exotérmico. Estes valores corroboram os resultados apresentados na Tabela 18 onde se observam valores mais elevados para a capacidade de adsorção em temperaturas mais baixas para os pós de conchas de ostra e de marisco.

Os valores negativos de ΔS indicam que há um decréscimo no grau de desordem observado na interface sólido-líquido durante o processo de sorção. Valores positivos de ΔS representam um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção (CHEN, 2009).

Pelos resultados obtidos, pode-se inferir que a adsorção é em monocamada, que o processo é favorável, espontâneo e exotérmico para os pós calcinados de ostra e marisco, já para o carvão ativado ele pode ocorrer em multicamada.

4.6.4 Cinética de remoção

Investigou-se o mecanismo de remoção de cor ao longo do tempo através do ajuste dos dados experimentais a dois modelos cinéticos de uso comum na literatura: cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A Figura 45 apresenta o perfil de remoção ao longo do tempo.

O sistema adsorvente-lixiviado não apresentou significativas variações de remoção de cor após 40 minutos de contato com conchas de marisco e ostra. Para o carvão desse tempo foi após 20 minutos.

A evolução da capacidade de adsorção em função do tempo foi investigada através de modelos matemáticos cinéticos recorrentes na literatura, utilizados mais comumente para o estudo da adsorção de corantes têxteis. Tais modelos aplicados aos dados experimentais, em muitos casos, têm a capacidade de contribuir para a compreensão da dinâmica do processo de remoção. A Tabela 20 apresenta os valores calculados dos parâmetros cinéticos de ajuste dos modelos.

Tabela 202: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, na remoção da cor do lixiviado utilizando as conchas de ostra, marisco e carvão por adsorção.

Modelos	Parâmetros cinéticos					
	Ostra		Marisco		Carvão	
	K	R	K	R	K	R
Pseudo-primeira ordem	6,1850	0,93	0,041473	0,96	0,4283	1
Pseudo-segunda ordem	128739,1	0,93	0,00048	0,94	0,1774	1

O valor obtido para o coeficiente cinético (K) do modelo de pseudo-primeira ordem foi mais elevado que aquele obtido para o de pseudo-segunda ordem, para os adsorventes derivados da malacocultura, apresentando a mesma tendência mostrada por outros autores, para adsorção de corantes ácidos em adsorventes orgânicos (MAHMOODI *et al.*, 2011; SHEN *et al.*, 2009). Os coeficientes de correlação

apresentaram elevados valores para os dois modelos propostos na cinética de adsorção do lixiviado. No entanto, o ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem em relação ao processo adsorptivo foi mais satisfatório.

As Figuras 35 (a), (b) e (c) apresentam os perfis linearizados dos modelos cinéticos investigados para as conchas de ostra, marisco e carvão ativado, respectivamente. Os resultados mostraram que os dados experimentais se ajustaram mais adequadamente ao modelo de pseudo-primeira ordem.

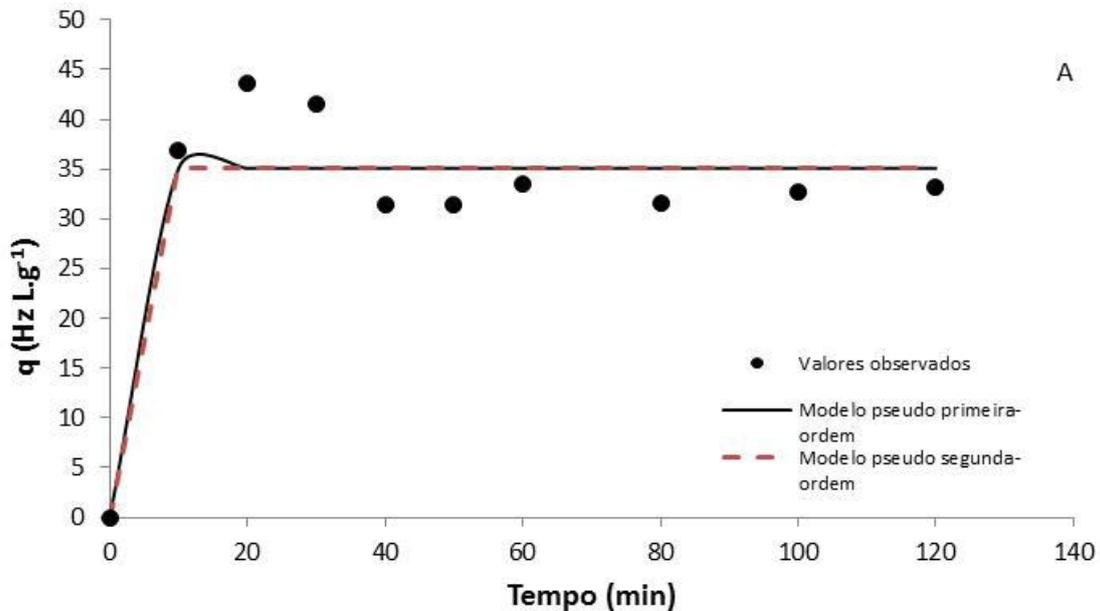


Figura 35a : Modelo cinético empregado na adsorção do lixiviado em pó conchas de ostra calcinadas: (—) modelo pseudo primeira-ordem; (--) modelo pseudo segunda-ordem; (●) valores observados.

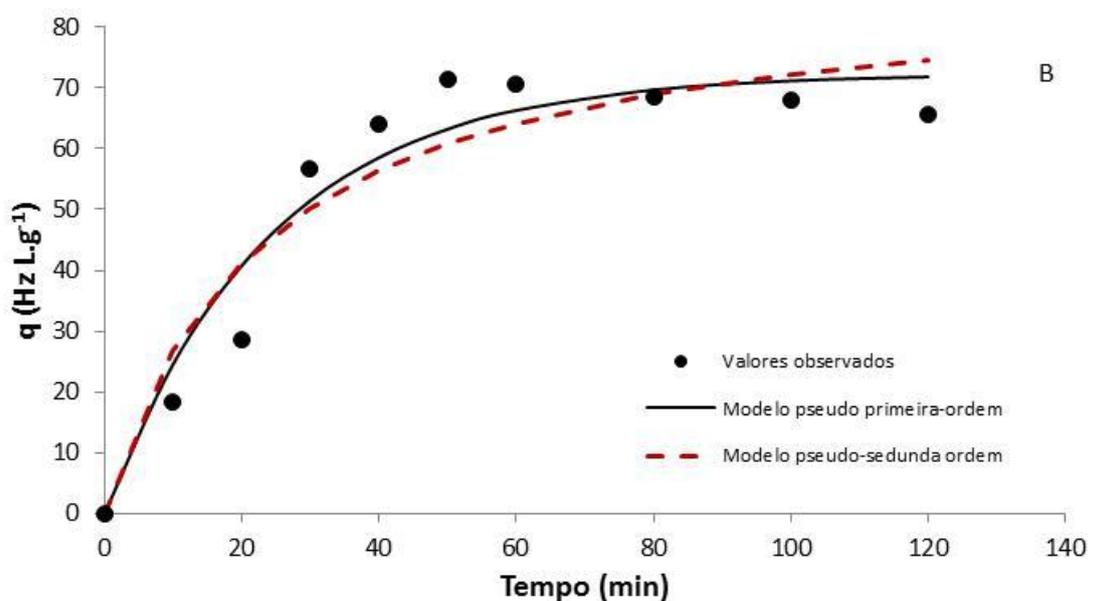


Figura 35b: Modelo cinético empregado na adsorção do lixiviado com conchas de marisco: (—) pseudo primeira-ordem; (--) pseudo segunda-ordem; (●) valores observados.

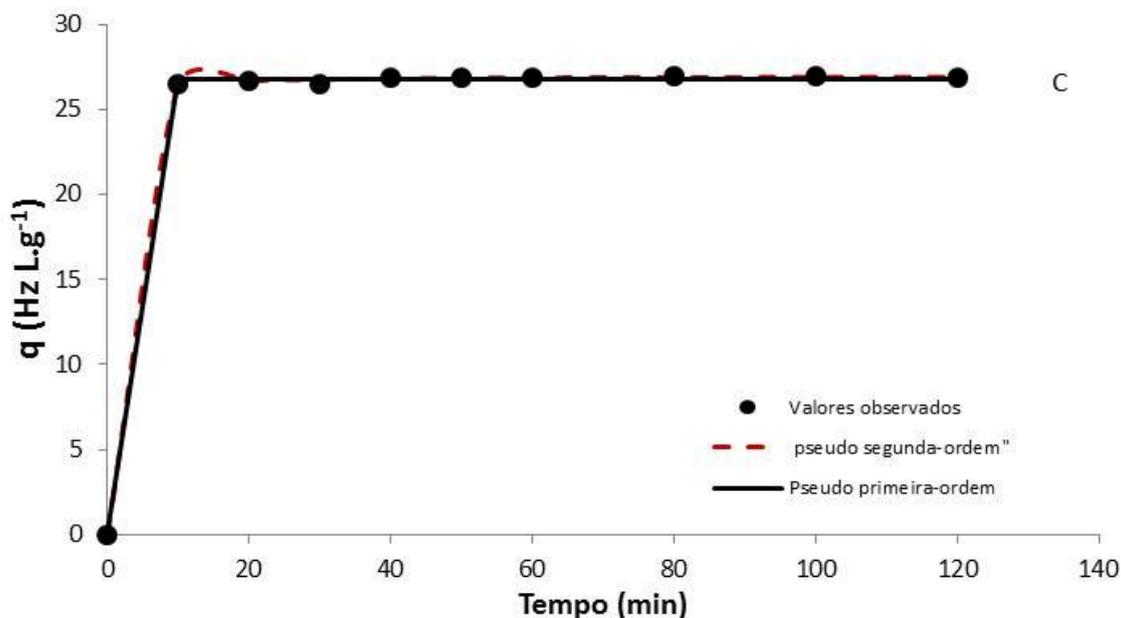


Figura 35c: Modelo cinético empregado na adsorção do lixiviado com carvão ativado: (--) pseudo primeira-ordem; (—) pseudo segunda-ordem; (●) valores observados.

4.7 AVALIAÇÃO GERAL DO PROCESSO

Com os resultados espera-se obter conhecimentos novos sobre o funcionamento do processo de coagulação/floculação, combinado ao de adsorção para degradação da matéria orgânica contida no lixiviado. A Tabela 21 mostra os resultados obtidos pela associação de tratamento composto pelos processos de coagulação/floculação e adsorção.

Fazendo uso dos resultados apresentados, no geral a combinação dos processos de tratamento em questão foi bastante eficiente em diversos aspectos, obtendo uma redução de aproximadamente 95% da DBO para a ostra e marisco. Houve remoção de 40% da DQO para a combinação coagulação/adsorção ostra, e em torno de 45% para a associação do tratamento coagulação e adsorção com marisco. Para o uso do carvão chegou-se a 80%.

Hamada (2002) obteve melhores remoções de DQO e DBO₅ em torno de 50%, usando concentrações muito elevadas de coagulantes, acima de 3.500 mg/L de sulfato de alumínio e cloreto férrico. Tal condição inviabiliza o uso de coagulantes, pelo menos para a remoção de matéria orgânica, uma vez que além dos custos envolvidos, resulta na produção excessiva de lodo. Sendo mais adequado o uso combinado de processos físico-químicos.

Tabela 21: Resultados obtidos no tratamento combinado do lixiviado

Parâmetros	Lixiviado Bruto	Lixiviado pré-tratado	Lixiviado adsorvido (ostra)	Lixiviado adsorvido (marisco)	Lixiviado adsorvido (carvão)
DBO (mg O ₂ /L)	900	300	50	50	20
DQO (mg O ₂ /L)	2878	2453	1762	1412	576,67
Condutividade (µS/cm)	19700	17030	16822	16060	33800
pH	8,7	9,31	12,55	13,05	9,48
OD (mg O ₂ /L)	2,09	3,75	5,48	6,33	6,93
Cor (HZ-Hazen)	2196	1824	680	309	117,5
Turbidez (NTU)	15,45	15,44	12,19	4,24	16,0
N-Amoniacal	832,31	82,39	71,22	223,44	
N-Total	1114	1004	853,2	855,8	
ST (mg/L)	8120	7246	7804	6020	5656
STV (mg/L)	58	136	1055	1113	416
STF (mg/L)	8062	7110	6749	6007	5240
SST (mg/L)	50	205,75	79	20	20
SSV (mg/L)	32	105,5	55	13	14
SSF (mg/L)	18	100,25	24	7	6
SDT (mg/L)	8070	7040,25	7725	6000	5636
SDV (mg/L)	26	30,5	1000	1100	402
SDF (mg/L)	8044	7009,75	6725	4900	5234

A faixa máxima do pH do lixiviado bruto foi entre 8,2 e 8,7, podendo indicar um lixiviado de aterro na fase metanogênica, conforme observado por diversos autores (EHRIG, 1983; FIRMO, 2008). 70% da cor do lixiviado foi reduzida com o uso da ostra e mais de 80% com a utilização do marisco, 21% da turbidez com a ostra e cerca de 70% com o adsorvente marisco. Em relação aos sólidos, após a combinação de tratamento verificou-se que cerca de 86% são de origem inorgânica (sólidos fixos), no qual antes do tratamento esta porcentagem era de 99%, a remoção de nitrogênio amoniacal alcançou 90%, segundo CLÉMENT *et al.* (1995) um valor de 404 mgN/L no efluente pode ser considerado tóxico para um tratamento biológico posterior ao tratamento físico-químico, relatando ainda que nos trabalhos realizados por vários autores, em 89 amostras de chorume testadas o nível de amônia encontrava-se alto, considerado tóxico. O oxigênio dissolvido mostrou uma melhora de 2,6 vezes a mais após o tratamento e 3,12 vezes a mais com o uso do marisco, este parâmetro é essencial para o metabolismo aeróbico dos organismos aquáticos e afeta fortemente a solubilidade

de muitos nutrientes inorgânicos mostrando, portanto que na técnica de adsorção utilizando as conchas da ostra e do marisco são bons adsorventes para redução dos poluentes potenciais em especial a cor do lixiviado, diminuindo assim as substâncias recalcitrantes. A observação do efeito da otimização do processo adsorativo na remoção da cor pelas conchas ativadas termicamente, pode ser feita partir da mudança de coloração da solução com base na Figura 36 e 37, lixiviado inicialmente coagulado (a) e lixiviado adsorvido (b) para ostra e marisco respectivamente, operando-se a 30 °C.

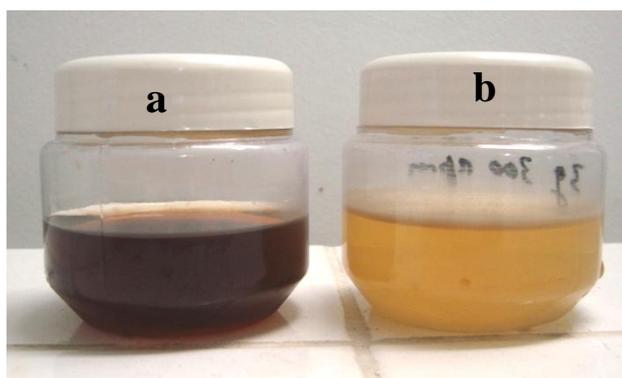


Figura 36: lixiviado após coagulação (a) e após adsorção com ostra (b)

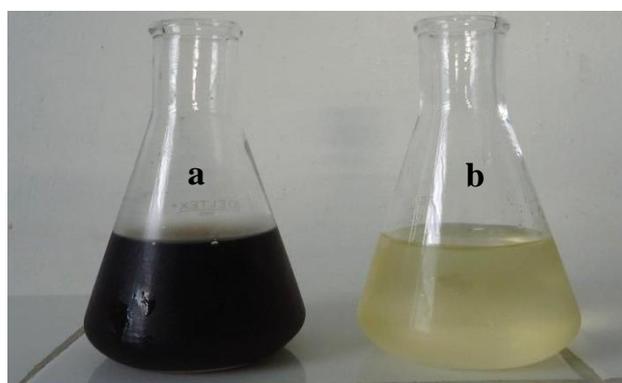


Figura 37: lixiviado após coagulação (a) e após a adsorção com marisco (b)

Em comparação com outros tratamentos alcançados para lixiviados temos que, em trabalhos realizados por Aragão (2009) foi avaliado a eficiência do processo de coagulação/floculação seguido do processo de oxidação avançada com reagente de Fenton na degradação do lixiviado produzido pelo lixão da “Terra Dura” de Aracaju-SE, no qual foi obtida uma redução de 61,5% de sua cor e Rodrigues Filho (2008) utilizando um processo de oxidação avançada por foto-Fenton no lixiviado do aterro sanitário do Cachimba da região metropolitana de Curitiba-PR obteve 59% de redução

da cor. Tendo em vista estas pesquisas citadas e os resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que esta combinação de tratamento é bastante eficiente na remoção das substâncias recalcitrantes (cor do lixiviado) e em diversos fatores tais como: custo, simplicidade no processo, melhores resultados na diminuição dos poluentes potenciais e utilização de resíduos descartados (conchas de ostras e mariscos) como adsorventes.

4.8 AVALIAÇÃO DO ENSAIO DE TOXICIDADE

Foi verificado o percentual de inibição da germinação após o teste de toxicidade utilizando as sementes de alface *Lactuca sativa*. O ensaio foi desenvolvido conforme a metodologia descrita em 4.2.7 utilizando o lixiviado bruto e após o tratamento por coagulação e adsorção utilizando o pó da ostra, marisco e carvão. A Figura 38 mostra uma das placas de Petri contendo as sementes antes e após o período de incubação de 120 horas.

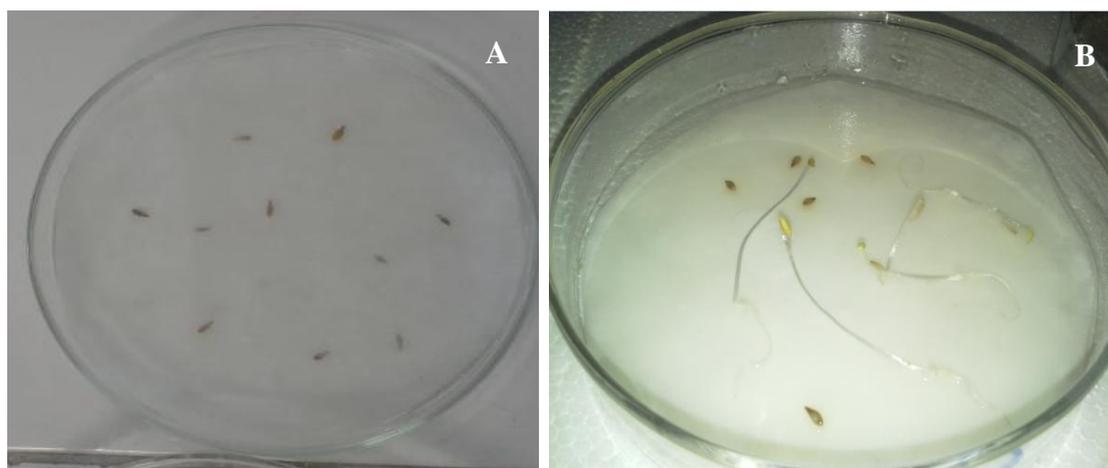


Figura 38: Placas de Petri com sementes de alface (*Lactuca sativa*): a) antes e b) após o período de incubação de 120 horas.

Para ser calculado o percentual de inibição de germinação e crescimento de raiz, realizou-se a contagem das sementes germinadas correspondente a cada concentração utilizada (1%, 3%, 10%, 30% e 100% v/v), e plotou-se o gráfico exibido na Figura 39.

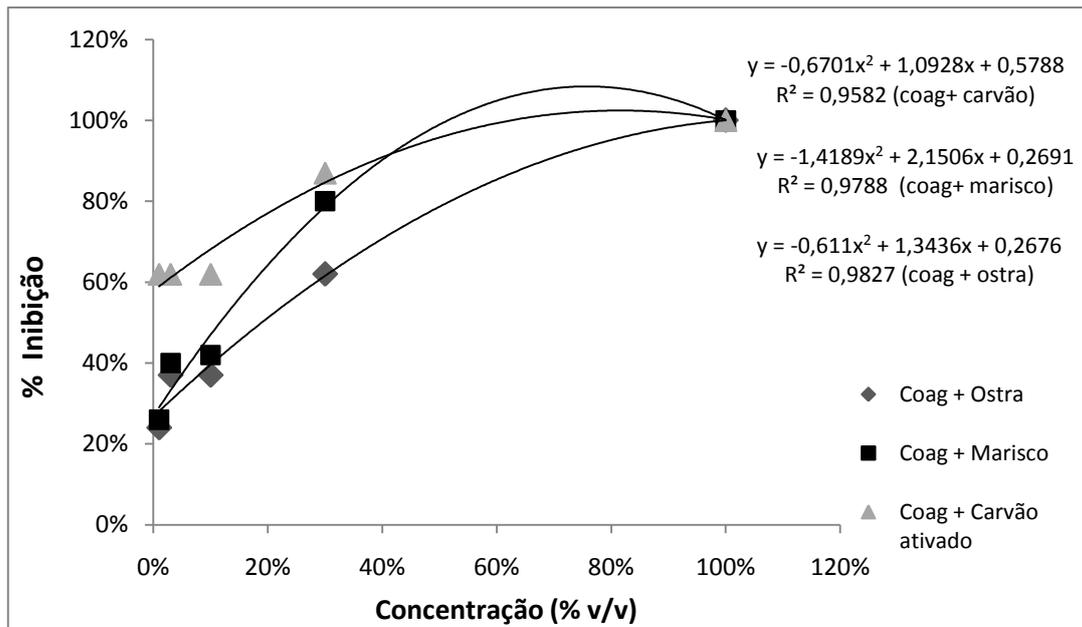


Figura 39: Percentual de inibição constatado na germinação das sementes de alface *Lactuca sativa* após um período de 5 dias em contato com diferentes concentrações de lixiviado após tratamento por adsorção com pó de ostra (◆), marisco (■) e com carvão ativado (▲).

Em função das informações apresentadas na Figura 39, é possível observar que o percentual obtido de inibição da germinação das sementes foi menor para o tratamento realizado com o pó da ostra, observado em todas as concentrações avaliadas, sendo a maior diferença observada entre as amostras com a concentração de 100%, ou seja, com o efluente não diluído, apresentando inibição total.

Analisando os dados da Figura 39, observa-se que os pontos melhores se adaptaram a regressão polinomial de segunda ordem, para todos os tratamentos testados, com ostra, marisco e carvão. As equações obtidas para cada conjunto de dados, e os respectivos R^2 são mostrados na própria Figura 38. Utilizando essas equações, pôde-se calcular a concentração capaz de inibir a germinação de 50% da população das sementes (CI50) para cada efluente, e encontrou-se uma CI50 igual a 78% para o tratamento com ostra, de 98% para o tratado com marisco e 95% para o tratado com carvão ativado. Todos em uma concentração de 3g.L^{-1} . Esse aumento da CI50 indica uma redução na toxicidade aguda do efluente após o referido tratamento, mostrando que os subprodutos gerados no tratamento apresentam menor toxicidade aguda que o efluente bruto. Desta forma o tratamento proposto colabora não somente com a redução da poluição, como também da toxicidade provocada no meio ambiente.

4.9 INTERFERÊNCIA DOS ÍONS Ca^{2+} NA REMOÇÃO DE COR DO LIXIVIADO

A precipitação química pela cal hidratada é uma das alternativas de tratamento que tem sido estudada para águas residuais, remoção de poluentes e sobre cromóforos de matéria orgânica dissolvida. (AMOKRANE *et al.*, 1997; ZHOU *et al.*, 2008; ISMAIL *et al.*, 2012; GAO, 2015).

Vimonses *et al.* (2010) investigaram a adsorção do vermelho congo em uma mistura de 30% de betonita, caulim e zeólita, com 70% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A variação de pH da solução final e maximização da capacidade de adsorção do corante em meio básico levaram a investigação do mecanismo de precipitação química atuando no processo adsorptivo.

A mesma metodologia utilizada por Vimonses *et al.* (2010) foi empregada para verificar a interferência dos íons Ca^{2+} na remoção de cor das soluções de lixiviado com o pó das conchas de ostra e marisco. O procedimento experimental apresentado na seção 4.2.8 pode ser visto pela Tabela 22

Na Tabela 22 apresenta o percentual da eficiência na remoção de cor das soluções devido à precipitação química do corante com os íons Ca^{2+} em função da concentração inicial das soluções. Dentro da faixa de concentração investigada, a remoção média de cor durante a precipitação foi de 7 % para ostra e 6,37 % para o marisco. Durante o estudo de adsorção observou-se uma eficiência de 44 % e 40 % para ostra e marisco respectivamente.

Os resultados indicaram que a remoção da cor foi controlada por dois mecanismos principais: adsorção física e precipitação química entre as espécies envolvidas, sendo a adsorção física, provavelmente o mecanismo predominante na remoção de cor das soluções.

Tabela 22: Resultados dos efeitos dos íons Ca^{2+} nas soluções.

Parâmetros	Lixiviado Bruto	Diluído	Lixiviado Coagulado	Precipitado		Adsorvido	
				Ostra	Marisco	Ostra	Marisco
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	200	100	200	50	50	50	50
DQO (mg O ₂ /L)	2660,85	2335,23	3207,6	2171,61	2084,23	647,46	615,87
NPOC	985,5	865,5	1188,0	804,3	792,3	239,8	228,1
pH	8,05	8,76	8,35	9,20	9,30	12,25	13,37
Cor (HZ-Hazen)	1430	1100	1250	1000	1010	470	535
Turbidez (NTU)	29,3	33,6	48,9	35	33,5	17,3	10,1
Condutividade (mS/cm)	13,34	10,22	11,76	8,69	8,78	14,08	13,9
Alcalinidade Total (mg/L de CaCO ₃)	4523,76	4169,44	5028,03	3762,59	3786,45	4518,61	5192,23
N-moniacal (mg N-NH ₃ /L)	338,8	664,16	681,52	579,6	584,2	641,76	646,8
Nitrato (mg/L)	15,757	14,756	16,795	13,397	12,276	15,405	14,995
Nitrito (mg/L)	25,581	15,523	22,395	14,090	13,542	N.D	19,596
Sulfato (mg/L)	40,952	40,036	41,230	80,931	68,242	137,629	75,079
N-Total (mg/L)	1053,0	704,9	900,5	603,6	600,2	559,1	500,9

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos na combinação de tratamento para lixiviado do aterro da Muribeca apresentado neste trabalho, verificou-se que:

Para conseguir uma redução das substâncias recalcitrantes encontradas no lixiviado, foi necessário utilizar de uma combinação de tratamentos para obter melhores resultados nas análises. Com isso empregou-se o método de adsorção no seu pós-tratamento, utilizando um resíduo do cultivo de ostra e marisco como adsorvente.

Por meio de um planejamento experimental fatorial as conchas de ostra e marisco foi possível observar que, após pulverizadas até granulometria de 100 Mesh e ativadas termicamente a 1000 °C, durante 30 minutos, apresentaram uma boa capacidade de adsorção das substâncias recalcitrantes (cor do lixiviado). Esta ativação resultou em um aumento de aproximadamente, 50% da sua área superficial e 74% do volume de poros, comprovando sua alta capacidade de adsorção após apresentar valores mais significativos após realização do tratamento térmico.

Ainda fazendo uso do planejamento experimental para otimização do processo de adsorção, conclui-se que as melhores interações entre as variáveis estudadas para remoção da cor do lixiviado e capacidade de adsorção do adsorvente, foram a granulometria e ativação térmica das conchas da ostra e do marisco nos valores de 100 Mesh e temperatura de 1000 °C, respectivamente. Observando também que a quantidade do adsorvente de 3 g e velocidade de agitação de 300 rpm, apresentaram melhores condições no tratamento

A adsorção obedeceu a uma cinética de adsorção com estabelecimento do equilíbrio no tempo de 40 minutos para ostra e de 30 minutos para o marisco.

Os dados experimentais das isotermas de adsorção nos sistemas cor do lixiviado-adsorvente se ajustam ao modelo de Langmuir-Frendlich foi o modelo que apresentou melhor correlação com os dados experimentais mostrando maior consistência por apresentar $R > 0,90$, os menores valores residuais de χ^2 e além de ser um modelo que se ajusta aos três adsorventes utilizado (ostra, marisco e carvão). Diferentemente do Langmuir que apenas se ajustou aos dados da ostra e do marisco.

Com a combinação dos processos de coagulação/floculação e adsorção, a eficiência máxima de remoção não só da cor do lixiviado (principal parâmetro estudado) como também de parâmetros importantes relacionados à poluição dos corpos de água que recebem lançamento deste efluente, foram bastante significativas. O processo combinado produziu remoção de, aproximadamente, 70% da cor do lixiviado para ostra e 80% para marisco, 95% da DBO, 40% e 45% da DQO para ostra e marisco respectivamente, 21% da turbidez. Em relação aos sólidos houve uma redução de 16% dos sólidos totais fixos do lixiviado (origem inorgânica). Foi observada melhora no oxigênio dissolvido de 2,6 vezes a mais e aproximadamente 3,12 para marisco, obtendo um valor de 5,48 e 6,33 mg de O₂/L, respectivamente, indicando uma presença de afinidade dos adsorventes (conchas de ostra e marisco) com o lixiviado.

Experimentos adicionais mostraram que a precipitação química influenciou o processo de adsorção na faixa de concentração experimental investigada de 3g/L. Os estudos propõem a ocorrência de uma interação entre o cálcio sobre os cromóforos de matéria orgânica dissolvida no lixiviado.

Os resultados permitem afirmar que o processo de remoção de cor das soluções foi governado pela combinação do fenômeno de precipitação química e adsorção, sendo esta última, possivelmente o processo dominante.

De acordo com os resultados obtidos, também pode ser afirmado que as conchas são resíduos de interesse a serem utilizados na adsorção não só da cor do lixiviado, mas também de parâmetros altamente poluentes, mostrando também que uma combinação de tratamento para lixiviado é extremamente eficiente.

5.2. PERSPECTIVA

- Avaliar a redução de outros contaminantes presentes no lixiviado como, por exemplo, metais pesados;
- Avaliar a regeneração do material adsorvente, de modo a reutilizá-lo no processo;
- Fazer um estudo sobre avaliação econômica comercial detalhada dos processos estudados;
- Ampliar os estudos para uma escala piloto;
- Estudar outros tipos de resíduos provenientes de espécies animais ou vegetais que apresente em sua composição, alternativa de material para ser utilizado em processos de tratamento de efluentes;

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUA, K. N.; YOBOUET, Y. A.; YAO, K. B.; GONÉ, D. L.; TROKOUREY, A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit. **Journal of Environmental Management**. v. 156, p. 10-14, 2015.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais: Panorama dos resíduos sólidos no Brasil. 2014.

ALCÂNTARA, P.B. **Avaliação da influência da composição de resíduos sólidos urbanos no comportamento de aterros simulados**. Tese de Doutorado. PPG Engenharia Civil. Universidade Federal de Pernambuco. 183p. 2007.

APHA – AWWA – WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18 th edition. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington, D.C. 1995.

ARAGÃO, M. A., ARAÚJO, R. P. A. Métodos de Ensaio de Toxicidade com Organismos Aquáticos. In: **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. ZAGATTO, P. A. & BERTOLETTI, E. São Carlos: RiMa., p. 117-152, 2008

AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. **A qualidade da água na agricultura**. Traduzido e revisado pela Universidade Federal da Paraíba. FAO, Centro de Ciências Agrárias, 1991.

BARLAZ, M. A., HAM, R. K. Leachate and gas generation. In: DANIEL, D.E. (Ed.). **Geotechnical Practice for Waste Disposal**. London: Chapman and Hall p. 113. 1993.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. v.1, 4.ed. Coleção Livros-Textos, Campinas: UNICAMP, 480 p. 2007.

BAYO, J.; ANGOSTO J. M.; GÓMES-LÓPEZ M. D., Ecotoxicological screening of reclaimed disinfected wastewater by *Vibrio fischeri* bioassay after a chlorination–dechlorination process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 166-171, 2009.

BEKÇI, Z.; ÖZVERI, C.; SEKI, Y.; YURDAKOÇ, K. Sorption of malachite green on chitosan bead. **J. Hazard. Mater.**, v. 154, n. 1-3, p. 254-261. 2008.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas por meio de processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BOHDZIEWICZ, J.; NECZAJ, E.; KWARCIAK, A. Landfill leachate treatment by means of anaerobic membrane bioreactor. **Desalination**, v. 221, n. 1-3, p. 559-565, 2008.

BRAIG, S.; COULOMB, I.; COURANT, P.; LIECHTI, P. Treatment of landfill leachates: Lapeyrouse and Satrod case studies. **Ozone Science & Engineering**. V. 21, p. 1-22, 1999.

BRASIL. LEI Nº 12.305. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, **Diário Oficial da União**, 02 de agosto de 2010.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, **Diário Oficial da União**, 17 de março de 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, **Diário Oficial da União**, 16 de maio de 2011.

BRITO, S. M. O.; ANDRADE, H. M. C.; SOARES, L. F.; AZEVEDO, R. P. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. v. 174, p. 84-92, 2010.

CASTILHOS JUNIOR, A.B. (coordenador) **Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com Ênfase na Proteção dos Corpos D'água: Prevenção, Geração e Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB). Edital 4. Rio de Janeiro : ABES, 494p. 2006.

CASTRILLÓN L., NAVA Y. F., ULMANU M., ANGER I., MARAÑÓN E. Physico chemical and biological treatment of MSW landfill leachate, **Waste Management**, v. 30, pp. 228-235. 2010.

CAVALCANTE JR., C. L. **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**, Tese Submetida a Concurso Público para Professor, UFC – Fortaleza. 1998.

CAVALCANTI, A. S.; FILHO, H. J. I.; GUIMARÃES, O. L. C.; SIQUEIRA, A. F. Modelagem neural e análise estatística do processo de degradação de chorume por foto-Fenton solar. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v.10 n.1, 2015

CAVALCANTI, J. V. F. L. **Avaliação cinética e de equilíbrio de um processo de remoção por adsorção de fenóis e compostos BTEX de águas residuárias de refinarias de petróleo**. dissertação de mestrado. Departamento de engenharia química. DEQ. Universidade Federal de Pernambuco. UFPE. 2006.

CHAARI, I.; FEKI, M.; MEDHIOUB, M.; BOUZID, J.; FAKHFAKH, E.; JAMOSSI, F. Adsorption of a textile dye “Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)”

from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 1623-1628, 2009.

CHAO, L.; LU, Z.; LI, A.; LIU, W.; JIANG, Z.; CHEN, J.; ZHANG, Q. Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents: effect of pore structure and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties. **Separation and Purification Technology**, v. 44, p 91-96, 2005.

CHAPLA, T. E. e CAMPOS, J. B. Allelopathic evidence in exotic guava (*Psidium guajava* L. *Brasilian Archives of Biology and Tecnology*, v. 53, p. 1359-1362, 2010.

CHEN, A. H.; CHEN, S. M. Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans. **J. Hazard. Mater.** v. 172, n.2-3, p.1111-1121. 2009.

CHIAN, E.S.K., DeWALLE, F.B., Characterization and Treatment of Leachate Generated form Landfills. *Symp. ASChE Symposium Series*. Vol 71, pp 319-327, 1975.

CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. P. L.; JENSEN, D. L.; J. B.; CHRISTENSEN, A.; BAUM, A.; ALBRECHTSEN, H-J.; HERON G. Biochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 659-718, 2001.

CLÉMENT, B., MERLIN, G. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. **Science of the Total Environmental**. v. 170, n. 1-2, p. 71-79, 1995.

DAI, M. Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, p. 6-10, 1998.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. (Coord.).Lixo municipal: Manual de Gerenciamento Integrado. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**.2.ed. São Paulo: Editora Rima. v. 1. 2005.

DOTTO, G.L. Biossorção de corantes alimentícios utilizando nanopartículas de *Spirulinaplantensis*. Tese – Universidade Federal do Rio Grande, 2012.

EHRIG, H.-J. Quality and quantity of sanitary landfill leachate. **Waste Management & Research**, v. 1, n. 1, p. 53-68, 1983.

EL-FADEL, M., BOU-ZEID, E., CHAHINE, W., ALAYLI, B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. **Waste Management**, v. 22, p. 269-282, 2002.

FELICI, E.M. Remoção de dco e cor verdadeira de lixiviado por processo de coagulação-floculação-sedimentação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 26. **Anais...** ABES, 2011.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2005.

FERREIRA, J. M.; da SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S.; et al. *Estudo do Equilíbrio e Cinética de Biossorção do Pb²⁺ por Saccharomyces cerevisiae*. Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, PB – Brasil, 2007.

FIRMO, A.L.B. **Análise numérica de aterros de resíduos sólidos urbanos: calibração de experimentos em diferentes escalas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco. 2008.

FOGLER, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 4th Edition. Prentice Hall Ed. 2002.

FOUST, A. S., CLUMP, C. W. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª Edição. LTC. 670p. 1982.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v. 84, p.13-28. 2009.

GANDHIMATHI, R. DURAI, N. J. NIDHEESH, P. V. RAMESH, S. T. KANMANI, S. Use of combined coagulation-adsorption process as pretreatment of landfill leachate. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, 2013.

GAO, J.; OLOIBIRI, V.; CHYS, M.; AUDENAERT, W.; DECOSTERE, B.; HE, Y.; LANGENHOVE, H. V.; DEMEESTERE, K.; HULLE, S. W. H. V. The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. **Rev. Environ Sci Biotechnol**, 2015.

GEADA, O. M. R. N. D. **Remoção de Corantes Têxteis Utilizando Resíduos Agrícolas a Produção de Milho**. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, Porto, 2006.

GINOS, A.; MANIOS, T.; MANTZAVINOS, D. Treatment of olive mil effluents by coagulation-flocculation-hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity **Journal of Hazardous Materials**, v. B133, p.135-142, 2006.

GREGG S. J.; SING K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press, 1982.

GUO JIN-SONG, ABBAS A. A., CHEN Y. P., LIU Z. P., FANG F., CHEN P. Treatment of landfill leachate using a combined stripping, fenton, SBR, and coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, pp. 699-705. 2010.

HAMADA, J. CASTILHO FILHO, G. S. FARIA, S. CINTRA, F. H. Aplicabilidade de processos físico e físico-químico no tratamento do chorume de aterros sanitários. VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2002.

HAMADA, J., MATSUNAGA, I. **Concepção do Sistema de Tratamento de Chorume para o Aterro Sanitário de Ilhéus-BA**. Congresso Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Seguro, 2000.

HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous Solids: "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)", **Pure Appl. Chem.**, v. 66, n.8, p. 1739–1758. 1994.

JORDÃO, E. P., PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 7^a ed. - Rio de Janeiro: ABES, 683 p. 2014.

KAMARUDDIN, M.A., YUSOFF, M.S., AZIZ, H.A. , HUNG, Y.-T. Sustainable treatment of landfill leachate. **Appl Water Sci**. v. 5, p.113–126. 2015.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M. Y. Repeated fed-batch biological treatment of pre-treated landfill leachate by powdered activated carbon addition. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 34, p. 422–428, 2004.

KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M. B.; GOMES V. H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E. Y.; ASSUNÇÃO JR, V. G.; KURODA, E. K. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental** v.19 n.3 p. 235-244, 2014.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

KOMILIS, D.P.; TZIOUVARAS, I. S. A statistical analysis to assess the maturity and stability of six composts. **Waste Management**, v.29, p. 1504-1513, 2009.

LANGE, L. C. (coordenadora). **Relatório parcial projeto TRATALIX**. FINEP/MCT, 2012.

- LARGEGRÉN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.
- LATAYE, D.H.; MISHRA, I.M.; MALL, I.D.; Pyridine Sorption from Aqueous Solution by Rice Husk Ash (RHA) and Granular Activated Carbon (GAC): Parametric, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Aspects. **Journal of Hazardous Materials**. v. 154, p. 858–870, 2008.
- LAZARIDIS, N. K., KARAPANTSIOS, T. D., GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**. v. 37, p. 3023-3033, 2003.
- LEITE, H. E. A. S. **Estudo do comportamento de aterros de RSU em um bioreator em escala experimental na cidade de Campina Grande - Paraíba**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande. 2008.
- LIMA, L.M.Q. **Remediações de Lixões Municipais (Aplicações da Biotecnologia)** Editora Hemus. São Paulo. 283p. 2005
- LINS, C.M. M. A utilização da zeólita natural para aplicação em barreiras reativas permeáveis no tratamento de lixiviado do aterro da Muribeca/PE. Dissertação de Mestrado – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. 125 p. 2008.
- LINS, E. A. M. Proposição e Avaliação de um Sistema Experimental de Processos Físicos e Químicos para Tratamento de Lixiviado. 278 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. 2011
- LIU, X.; SUN Y.; LI X.; ZENG G.; YANG Q.; YUE X.; SHEN T.; ZHENG W.; LUO, K. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, p. 200-202, 2012.
- LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981-1985, 2009.
- MA, X. Y., WANG, X. C., LIU, Y. J. Study of the variation of ecotoxicity at different stages of domestic wastewater treatment using *Vibrio-qinghaiensis sp.- Q67*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 100-105, 2011.
- MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of Textile Dyes on Pine Cone from Colored Wastewater Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. **Desalination**. vol. 268, no. 1–3, pp. 117–125, 2011.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MELLO, V.F.B. Otimização do tratamento de lixiviados e corantes por processos físico-químicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco. Orientador: Maurício Alves da Motta Sobrinho. 2011.

MELLO, V.F.B., ABREU, J.P.G., FERREIRA, J.M., MOTTA SOBRINHO, M.A.; JUCÁ, J.F.T. Variáveis no processo de coagulação /floculação/decantação de lixiviados de aterros sanitários urbanos. *Revista Ambiente & Água*, v. 7, p. 22-32, 2012.

MELO, M. C. Uma análise de recalques associada a biodegradação no Aterro de Resíduos Sólidos da Muribeca. Dissertação de Mestrado, UFPE, 2003.

MONTEIRO, V.E.D. Análises físicas, químicas e biológicas no estudo do comportamento do Aterro da Muribeca. Tese de Doutorado - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE. 232 p, 2003.

MORADIA, M., GHANBARIB, F. Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: Biodegradability improvement. **Journal of Water Process Engineering**. v.4, p. 67-73. 2014.

MORAES, P. B.; BERTAZZOLI, R. **Degradação fotoeletroquímica de chorume de lixo gerado em aterros sanitários**. In: Resumo Tese Pós-Doutorado. Disponível em: <http://www.cori.rei.unicamp.br/brasil_japão3/trabalhos2005>. Acessado em: 16 de dezembro de 2009.

MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**. v. 123, p. 181-186, 2005.

MORALES, G. C. (ed.). **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas**. 1 ed. México: IMTA, 2004.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**. v. 42. p. 83-94. 2004.

NASSIF, S. M. L.; VIEIRA, I. G.; FERNADES, G. D. Fatores externos ambientais que influenciam a germinação de sementes. *Informativo Sementes do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais*, Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP), 1998.

NCIBI, M.C., MAHJOUR, B., SEFFEN, M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) Fibres. **Journal of Hazardous Materials**. v. 139, p. 285-290, 2006.

OLIVEIRA, E. H. C. *Aplicação do Processo Adsorptivo na remoção de Metais Pesados e Corantes na descontaminação de Efluentes Têxteis*. Proposta de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Departamento de Engenharia Química (DEQ). 2009.

PAES, R.F.C. **Caracterização do chorume produzido no Aterro da Muribeca – PE**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB. 150 p, 2003.

PAIVA, T.M.N. Remoção do Corante Têxtil Ácido Utilizando Resíduo da Malacocultura. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco. Orientador: Maurício Alves da Motta Sobrinho. 2011.

PALACIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MODENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H. SILVA JR F. G.; Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 330-337, 2009.

PAULINO, P. M. de S. *Avaliação do processo de coagulação/floculação seguido de radiação gama para tratamento de lixiviados*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Recife-PE. .2011

PAULINO, P.M. ; ROCHA, E. E. M. ; Ferreira, J.M. ; da Motta, Mauricio . Otimização da Coagulação/Floculação para Tratamento de Lixiviados. **Geotecnia** (Lisboa), v. 125, p. 32-41, 2012.

PI, K. W., LI Z., WAN, D. J., GAO, L. X. Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process, **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, pp. 191-196. 2009.

POZZETTI, J. D. C. **Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por coagulação química-floculação-sedimentação, adsorção em carvão ativado pulverizado e avaliação ecotoxicológica**. 100 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

QASIM, S. R. **Wastewater Treatment Plants**. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania. 1994.

REIS, J. L. R.; SANT'ANNA JÚNIOR. G. L.; DEZOTTI M. Ecotoxicidade dos efluentes líquidos da indústria de borracha sintética. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003, Joinville, SC.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G; POULAIN, S. et al. *Landfill leachae tretatment: Review and opportunity* – France. **Journal of Hazaedous Materials**. v.150. p. 468-493. 2008.

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

ROCHA, E.E.M. Efeito da Coagulação na Biodegradabilidade dos Lixiviados de Aterros Sanitários. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco. 2013.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption & adsorption processes**. John Wiley & Sons. 1984.

RUTZ, E. G.; CARVALHO, C. F.; PIRES, C. S.; CURIEL, G.L. Adsorção do corante têxtil Amarelo remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente. **Revista Escola de Minas**. v. 61. n. 4, p. 443-448, 2008.

SÁ, L. F., JUCÁ, J.T., DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Tratamento do lixiviado de aterro sanitário através de um destilador solar. **Revista Ambiente & Água**, v. 7, p. 204-217, 2012.

SANTOS FILHO, D.A. **Avaliação Temporal do Lixiviado da Muribeca**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco. Orientador: Maurício Alves da Motta Sobrinho. 2013.

SEGATO, L.M., SILVA, C.L. Caracterização do chorume do aterro sanitário de Bauru. XXVII Congresso interamericano de engenharia sanitária e ambiental. UNESP. Brauru-SP. 2000.

SHEN, D.; FAN, J.; ZHOU, W.; GAO, B.; YUE, Q.; KAN, Q. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. **Journal of Hazardous Materials**. v. 172, p. 99-107. 2009.

SHIRZAD-SIBONI, M.; JAFARI, S. J.; GIAHI, O.; KIM, I.; LEE, S.; YANG, J. Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 20, p. 1432 – 1437, 2014.

SILVA, D. **Resíduo sólido da malacocultura: caracterização e potencialidade de utilização de conchas de ostras (*crassostrea gigas*) e mexilhão (*perna perna*)**. Dissertação de Mestrado. Florianópolis, SC:Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

SILVA, T. C. **Avaliação do resíduo argiloso proveniente da indústria do alumínio como adsorvente de corantes têxteis**, Dissertação de Mestrado. UFPE, Recife, 2008

- SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. II. **J. Chem. Phys.**, v.18, p.1024-1026. 1950.
- SKODRAS. G., DIAMANTOPOULOU, I. R., PANTOLEONTOS, G., SAKELLAROPOULOS, G.P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 1-13, 2008
- SOUTO, G. D. B., POVINELLI, J. Características do lixiviado de aterros sanitários no Brasil. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, 2007, Belo Horizonte, MG. Anais. Rio de Janeiro: ABES, 2007.
- TATSI, A.A., ZOUBOULIS, A.I., MATIS, K.A., SAMARAS, P. **Coagulation-flocculation pre-treatment of sanitary landfill leachates**. *Chemosphere*, v. 53, p. 737-744, 2003.
- TCHOBANOGLOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. **Gestion Integral de Residuos Solidos**. McGraw-Hill. 1107p.1993.
- TORRES-SOCÍAS, E., PRIETO-RODRÍGUEZ, L., ZAPATA, A., FERNÁNDEZ-CALDERERO, I., OLLER, I. MALATO, S. Detailed treatment line for a specific landfill leachate remediation. Brief economic assessment. **Chemical Engineering Journal**. v. 261 p. 60–66. 2015.
- UGURLU, M. Adsorption of a Textile Dye Onto Activated Sepiolite. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 119, p. 276–283, 2009.
- UZUN, I., GÜZEL, F. Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylate (mcm)-chitosan from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v.118, p.141-154, 2005.
- VIGNERON, V.; BUREAU, C.; BERNET, N.; BOUCHEZ; T. Effect of ammonia on the methanogenic diversity and activity in simulated MSW bioreactor landfills. Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium, Margherita di Pula, Cagliari. **Proceedings...Sardinia**, October 1-5, 2007.
- WANG, L. S.; WEI, D. B.; WEI, J.; HU, H. Y. Screening and estimating of toxicity formation with photobacterium bioassay during chlorine disinfection of wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n.1, p. 289–294, 2007.
- WANG, Z.; XIAO, B.; SONG, L.; WU, X. ZHANG, J.; WANG, C. Effects of microcystin-LR, linear alkylbenzene sulfonate and their mixture on lettuce (*Lactuca sativa L.*) seeds and seeds and seedlings. **Ecotoxicology**, v. 20, p.803-814, 2011.
- ZHANG, G.; LI, X.; LI, Y.; WU, T.; SUN, D.; LU, F. Removal of anionic dyes from aqueous solution by leaching solutions of white mud. **Desalination**. v. 274, p. 255-261, 2011.

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de components do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 154p, 2010.