UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

USO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ NO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LETÍCIA SOBRAL MAIA

Rio de Janeiro
2012

USO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ NO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE LIXIVIADOS DE ATERROS DE RESÍDUOS

LETÍCIA SOBRAL MAIA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora:
Juacyara Carbonelli Campos, D Sc

Rio de Janeiro - RJ
Fevereiro de 2012

Maia, Letícia Sobral.

USO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ NO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE LIXIVIADOS DE ATERROS DE RESÍDUOS / Letícia Sobral Maia – Rio de Janeiro, 2012. UFRJ/EQ 2012

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos

1. PACT®. 2. Carvão Ativado em Pó. 3. Lixiviado de Aterro de Resíduo. 4. Remoção de Matéria Orgânica – Teses. I. Campos, Juacyara C. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título.

USO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ NO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE LIXIVIADOS DE ATERROS DE RESÍDUOS

LETÍCIA SOBRAL MAIA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Rio de Janeiro, 16 de fevereiro de 2012

_____

Profª Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc. – EQ/UFRJ (Orientadora)

_____

Profª Camille Ferreira Mannarino, D. Sc. – Universidade Estácio de Sá e UERJ

_____

Profª Daniele Maia Bila, D.Sc. - UERJ

_____

Profª Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc. – EQ/UFRJ

Dedico esta Dissertação a Deus, a melhor mãe e bióloga Ana Maria Sobral Maia por ter cuidado de três vidas, pelo incomparável e impagável amor a mim dedicado, pelo carinho e por ser minha maior incentivadora; e a minha família que sempre se faz presente em minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

✓ A Deus, por sempre estar presente me dando força, tornando os meus dias mais felizes e as dificuldades bem menores;

✓ As minhas irmãs, Flávia e Jéssica, por todo companheirismo, por terem acompanhado todos os meus passos nessa caminhada, pelas risadas, pelas brigas de sempre e por serem realmente superpoderosas;

✓ Ao meu pai André Luis Pinto Maia por toda torcida e dedicação constante em minha vida;

✓ A minha Orientadora Juacyara Carbonelli Campos pela orientação deste trabalho, pelo empenho, dedicação, competência, amizade, confiança, paciência e por não ter se limitado a ser apenas orientadora, pela qual tenho profunda admiração;

✓ Aos queridos Natasha, Ysrael, Maria Jullyana, Cláudia e a todos os meus amigos do Labtare pelos momentos compartilhados, pelo apoio, incentivo, paciência e confiança sempre creditados a mim;

✓ As professoras Camille, Daniele e Fabiana por participarem desse momento tão importante;

✓ Ao meu amigo e namorado Darcio Geovane dos Santos Lima pela confiança, admiração e pela compreensão todas as vezes que fui obrigada a trocá-lo pelos estudos;

✓ À Escola de Química por ter permitido a realização dos experimentos em suas instalações e pelo comprometimento para com os alunos;

✓ A toda a minha família pelo carinho, amor, incentivo, torcida e presença constante em todas as etapas da minha vida.

✓ À Comlurb pela coleta e fornecimento do lixiviado e ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

MAIA, Letícia Sobral. Uso de Carvão Ativado em Pó no Tratamento Biológico de Lixiviados de Aterros de Resíduos. Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc. Rio de Janeiro: ESCOLA DE QUÍMICA/UFRJ, 2012.

Esse trabalho teve por objetivo avaliar a introdução de carvão ativado em pó no processo de lodos ativados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. O trabalho foi constituído de várias etapas, dentre elas estão: caracterização dos lixiviados utilizados (Aterro Metropolitano de Gramacho e Aterro de Gericinó); escolha do carvão ativado em pó (CAP) mais adequado por meio de ensaio de isotermas de adsorção e ensaios em reatores de batelada seqüencial. Nesta última etapa foram realizados dez ensaios de biotratabilidade onde foram testadas diferentes condições operacionais para avaliar o tempo de retenção hidráulica (TRH), reposição de carvão (X_{ci}), idade do lodo (IL) e concentrações do carvão escolhido (X_{ca}). Dentre os três carvões testados, foram escolhidas duas marcas (Carbomafra e Norit) de diferentes matérias-primas e fabricações, que apresentaram maior remoção de compostos recalcitrantes durante os ensaios de isotermas de adsorção. Esses dois carvões foram utilizados nos ensaios em batelada, nas concentrações de 3, 5 e 10 g/L, que mostraram que o CAP da marca Norit apresentou maiores níveis de remoção de matéria orgânica. Dentre os dez ensaios de biotratabilidade realizados, as condições que apresentaram melhores resultados foram TRH=48h, X_{ci}=83,5mg/L, IL=120dias, X_{ca}= 5g/L, utilizando lodo ativado combinado com CAP Norit, resultando na eficiência de 74% de remoção de COT, 65% de DQO, 77% da Absorvância a 254 nm e 79% do nitrogênio amoniacal do lixiviado do Aterro de Gericinó. Além disso, o sistema com lodo e carvão apresentou maior estabilidade de operação quando comparado com o reator de lodo ativado.

ABSTRACT

MAIA, Letícia Sobral. Use of Powdered Activated Carbon in Biological Treatment of Waste Landfill Leachate. Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos, d. Sc. Rio de Janeiro: ESCOLA DE QUÍMICA/UFRJ, 2010. Monograph.

This work aimed to evaluate the introduction of powdered activated carbon in the activated sludge process to treat landfill leachate. The work consisted of several steps, among them are: characterization of leachate used (Gramacho M.S.W. Landfill and Gericinó M.S.W.Landfill); choice of powdered activated carbon (PAC) through the most appropriate test of adsorption isotherms and tests in sequential batch reactors. In this last stage there have been ten trials biotreatability where different operational conditions were tested to evaluate the hydraulic retention time (HRT), replacement of PAC (X_{ci}), sludge age (IL) and PAC concentrations (X_{ca}). Among the three PACs tested, two brands were chosen (Carbomafra and Norit) from different raw materials and manufacturing, that presented the highest removal of recalcitrant compounds during the adsorption isotherm tests. These two PACs were used in the tests in batch, in the concentrations of 3, 5:10 g / L, which showed that the Norit PACt presented higher levels of organic matter removal. Among the ten biotreatability tests performed, the conditions that produced the best results were HRT = 48h, X_{ci} = 83.5mg/ L, sludge age = 120days, X_{CA} = 5 g/L using activated sludge combined with Norit PAC, that resultedin efficiency removals of 74 % TOC, 65 % COD 77% absorbance at 254 nm and 79% ammonia nitrogen from Gericino landfill leachate . Furthermore, the system with sludge and PAC presented greater stability of operation when compared with the activated sludge reactor.

Sumário

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....25

1. 1 – Justificativa.....26

1. 2 – Objetivos Gerais.....27

1. 3 – Objetivos Específicos.....28

CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....29

2. 1 – Lixiviado de Aterro de Resíduos..........30

2. 1. 1 - Definição e Composição.....30

2. 1. 2 - Geração do Lixiviado e Fatores intervenientes.....33

2. 1. 3 - Caracterização do Lixiviado.....33

2. 2 – Tratamento de Lixiviado.....34

2. 3 – Tratamento Biológico: Sistema de Lodos Ativados.....36

2. 3. 1 – Variantes do Processo de Lodos Ativados.....39

a) Sistemas de Lodos Ativados Convencional.....40

b) Sistema de Lodos Ativados de Aeração Prolongada (Fluxo Contínuo) 40

c) Sistemas de Lodos Ativados de Fluxo Intermitente (Batelada).41

2. 3. 2 – Parâmetros Operacionais do Sistema de Lodos Ativados.....41

a) Idade do lodo (IL).....43

b) Relação Alimento/Micro-organismos (A/M ou F/M).....43

c) Sólidos Suspensos Totais (SST).....43

d) Tempo de Retenção Hidráulica (TRH).....44

e) Índice Volumétrico de Lodo (IVL).....44

2. 3. 3. – Reator de Batelada Seqüencial (RBS).....44

2. 4 – Adsorção em Carvão Ativado.....47

2. 4. 1 – O fenômeno da adsorção.....47

2. 4. 1. 1 - Adsorção Química ou Quimiosorção.....48

2. 4. 1. 2 - Adsorção Física ou Fisiosorção.....49

2. 4. 2 – Carvão Ativado.....50

2. 4. 3 – Produção do Carvão Ativado.....51

2. 4. 4 - Propriedades Físico-químicas do Carvão Ativado.....52

2. 4. 4. 1 – Porosidade.....52

2. 4. 4. 2 – Caracterização Textural.....54

2. 4. 4. 3 – Química da Superfície.....56

2. 4. 5 – Isotermas de Adsorção.....56

2. 4. 5. 1 – Isoterma de Langmuir.....59

2. 4. 5. 2 – Isoterma de Freundlich.....60

2. 5 - Processo PACT ® - Powdered Activated Carbon Treatment.....61

2. 5. 1 – Alguns trabalhos utilizando o processo PACT.....64

2. 5 .1 .1 – Uso do PACT relacionado a lixiviados.....66

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....68

3. 1. - Efluente utilizado.....69

3. 1. 1 - Caracterização do Lixiviado.....69

3. 2. - Lodo utilizado nos ensaios.....69

3. 3. – Etapas do Estudo.....70

3. 3. 1. - Avaliação preliminar: Escolha do Carvão Ativado.....70

3. 3. 1. 1 - Caracterização dos carvões ativados utilizados nos ensaios biológicos 71

3. 3. 2. – Ensaios de Biotratabilidade (EB) 74

3. 3. 2. 1. – Ensaios de Biotratabilidade 1 (EB1).....76

3. 3. 2. 2. – Ensaios de Biotratabilidade 2 e 3 (EB2 e EB3).....78

3. 3. 2. 3. – Ensaios de Biotratabilidade 4 (EB4).....79

3. 3. 2. 4. – Ensaios de Biotratabilidade 5 (EB5).....80

3. 3. 2. 5. – Ensaios de Biotratabilidade 6 (EB6).....81

3. 3. 2. 6. – Ensaios de Biotratabilidade 7 (EB7).....82

3. 3. 2. 7. – Ensaios de Biotratabilidade 8 (EB8).....83

3. 3. 2. 8. – Ensaios de Biotratabilidade 9 (EB9).....83

3. 3. 2. 9. – Ensaios de Biotratabilidade 10 (EB10).....85

3. 4 - Metodologia Analítica.....86

3. 4. 1- Microscopia Óptica.....86

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....87

4. 1. – Caracterização do Lixiviado.....88

4. 2. - Etapas do Estudo.....89

4. 2. 1. - Avaliação preliminar: Escolha do Carvão Ativado.....89

4. 2. 2. – Ensaios de Biotratabilidade.....96

4. 2. 2. 1. – Ensaio de Biotratabilidade 1 (EB1).....97

4. 2. 2. 2. – Ensaios de Biotratabilidade 2 e 3 (EB2 e EB3).....103

4. 2. 2. 3. – Ensaios de Biotratabilidade 4 (EB 4).....109

4. 2. 2. 4. – Ensaios de Biotratabilidade 5 (EB 5).....118

4. 2. 2. 5 – Ensaios de Biotratabilidade 6 (EB 6).....125

4. 2. 2. 6 – Ensaios de Biotratabilidade 7 (EB 7).....130

4. 2. 2. 7 – Ensaios de Biotratabilidade 8 (EB 8) 136

4. 2. 2. 8 – Ensaios de Biotratabilidade 9 (EB 9) 141

4. 2. 2. 9 – Ensaios de Biotratabilidade 10 (EB 10) 145

4. 3. – Microscopia Óptica..........151

4. 4. - Resumo dos Resultados.....152

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....157

5. 1 – Conclusões.....158

5. 2 – Sugestões.....161

CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....162

Índice de Figuras

Figura 1: Balanço hidrológico da formação do líquido percolado em aterros de resíduos.....31
Figura 2: Critérios de decisão para a seleção do tipo de tratamento de lixiviados.....35
Figura 3: Esquema simplificado do processo de lodo ativado para tratamento de efluentes.....38
Figura 4: Itens componentes do balanço de massa no sistema de Lodos Ativados.....42
Figura 5: Etapas típicas de um ciclo RBS.....46
Figura 6: Carvão Ativado Granular e Carvão Ativado em Pó.....50
Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura da casca de café (a), e dos carvões ativados obtidos nas temperaturas de 200°C (b), 280°C (c) e 400°C (d).....52
Figura 8: Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.....53
Figura 9: Tipos de microporos segundo o modelo de Kanebo (1992) apud Soares (2001).....54
Figura 10: Representação do preenchimento das monocamadas em um sólido poroso, onde (1) Secção de uma partícula de um sólido poroso; (2) Ocupação da primeira camada, 30% de saturação; (3) Estágio de formação de multicamadas e condensação por capilaridade, 70% de saturação; (4) Preenchimento do volume do poro, 100% de saturação. 55
Figura 11: Classificação dos diferentes tipos de isoterma de adsorção segundo Brunauer et. al. (1940) 57
Figura 12: Isotermas de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos. Modificado de Moreno-Castilla (2004).....58
Figura 13: Reservatório com biomassa para aclimatação com lixiviado.....70

Figura 14: Micrografias das partículas de Carvão Norit (a) aumento de 100 vezes; (b) aumento de 5000 vezes. Carvão Carbomafra (c) aumento de 100 vezes; (d) aumento de 5000 vezes. 73
Figura 15: Testes operando em sistema aeróbio de batelada (EB1).....77
Figura 16: Testes operando em sistema aeróbio de batelada, no EB2.....78
Figura 17: Ensaios com os CAPs Carbomafra e Norit.....79
Figura 18: Esquema experimental do arraste de amônia.....81
Figura 19: Testes operando em sistema aeróbio de batelada, no EB6.....82
Figura 20: Aparelhagem de "Jar-Test" utilizada nos experimentos de coagulação/floculação.....83
Figura 21: Testes operando em sistema aeróbio de batelada, no EB10.....85
Figura 22: Monitoramento de COT no ensaio EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão.....97
Figura 23: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão.....98
Figura 24: Monitoramento de DQO no ensaio EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão.....99
Figura 25: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão.....100
Figura 26: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão.....101
Figura 27: Resultados da eficiência de remoção da Absorvância no EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão.....101

Figura 28: Monitoramento de Nitrogênio Amoniacal no ensaio EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão.....102
Figura 29: Resultados da eficiência de remoção de Nitrogênio Amoniacal no EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão.....103
Figura 30: Monitoramento de COT nos ensaios EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....104
Figura 31: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....104
Figura 32: Monitoramento de DQO nos ensaios EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....105
Figura 33: Resultados da eficiência de remoção de DQO EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....105
Figura 34: Monitoramento de Absorvância no ensaio EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....106
Figura 35: Resultados da eficiência de remoção da Absorvância no EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....107
Figura 36: Monitoramento de nitrogênio amoniacal no ensaio EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....108
Figura 37: Resultados da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal no EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....108

Figura 38: Monitoramento de COT no ensaio EB 4. Carvão: Carbomafra (a) e Norit (b); Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....110
Figura 39: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 4, com CAP Carbomafra (a) e Norit (b).). Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24h; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.... 111
Figura 40: Monitoramento de DQO ensaio EB 4. Carvão: Carbomafra (a) e Norit (b); Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....112
Figura 41: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 4, com CAP Carbomafra (a) e Norit (b). Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24h; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....113
Figura 42: Monitoramento de Absorvância no ensaio EB 4. Carvão: Carbomafra (a) e Norit (b); Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....114
Figura 43: Resultados da eficiência de remoção de Absorvância no EB 4, com CAP Carbomafra (a) e Norit (b). Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....115
Figura 44: Monitoramento de nitrogênio amoniacal no ensaio EB 4. Carvão: Carbomafra (a) e Norit (b); Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....116
Figura 45: Resultados da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal no EB 4, com CAP Carbomafra (a) e Norit (b). Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.....117
Figura 46: Monitoramento de COT no ensaio EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.....120

Figura 47: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia. 120
Figura 48: Monitoramento de DQO no ensaio EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.....121
Figura 49: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.....121
Figura 50: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia. 122
Figura 51: Resultados da eficiência de remoção da Absorvância no EB 5. . Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia. 123
Figura 52: Monitoramento de Nitrogênio Amoniacal no ensaio EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.....124
Figura 53: Resultados da eficiência de remoção de Nitrogênio Amoniacal no EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.....124
Figura 54: Monitoramento de COT no ensaio EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....126

Figura 55: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....126
Figura 56: Monitoramento de DQO no ensaio EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167 mg/L; IL= 30 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....127
Figura 57: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 6. . Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....127
Figura 58: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia. 128
Figura 59: Resultados da eficiência de remoção da Absorvância no EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30dias; Pré-tratamento: arraste de amônia. 128
Figura 60: Monitoramento de Nitrogênio Amoniacal no ensaio EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....129
Figura 61: Resultados da eficiência de remoção de Nitrogênio Amoniacal no EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30dias; Pré-tratamento: arraste de amônia. 130
Figura 62: Monitoramento de COT no ensaio EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....131

Figura 63: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia. 132
Figura 64: Monitoramento da DQO no ensaio EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....132
Figura 65: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....133
Figura 66: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....133
Figura 67: Resultados da eficiência de remoção da Absorvância no EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....134
Figura 68: Monitoramento do Nitrogênio Amoniacal no ensaio EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia. 135
Figura 69: Resultados da eficiência de remoção do Nitrogênio Amoniacal no EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia. 135
Figura 70: Monitoramento de COT no ensaio EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....137

Figura 71: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia. 137
Figura 72: Monitoramento de DQO no ensaio EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....138
Figura 73: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....139
Figura 74: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....139
Figura 75: Resultados da eficiência de remoção de Absorvância no EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.....140
Figura 76: Monitoramento de COT no ensaio EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação. 142
Figura 77: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação. 142
Figura 78: Monitoramento de DQO no ensaio EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação.....143

Figura 79: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação.....143
Figura 80: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação.....144
Figura 81: Resultados da eficiência da remoção da Absorvância no EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação. 145
Figura 82: Monitoramento de COT no ensaio EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; Sem pré-tratamento.....146
Figura 83: Resultados da eficiência da remoção de COT no EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; Sem pré-tratamento....146
Figura 84: Monitoramento de DQO no ensaio EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento.....147
Figura 85: Resultados da eficiência da remoção de DQO no EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento.....147
Figura 86: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento.....148
Figura 87: Resultados da eficiência da remoção da Absorvância no EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume

Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento.. 149

Figura 88: Monitoramento do Nitrogênio Amoniacal no ensaio EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48h; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento... 150

Figura 89: Resultados da eficiência da remoção do Nitrogênio Amoniacal no EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48h; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento..... 150

Figura 90: Microscopia do lodo ativado após período de aclimatação, antes de ser utilizado nos ensaios de biotratabilidade (a), e no interior do ensaio com carvão ativado (b), utilizando aumento de 100 vezes.....152

Índice de Tabelas

Tabela 1: Variação da composição de lixiviados em aterros brasileiros.....32
Tabela 2: Diferenças entre a Quimiosorção e a Fisiosorção.....49
Tabela 3: Comparação CAP X CAG.....51
Tabela 4: Resultado do Desempenho do sistema PACT® para efluentes contendo compostos orgânicos, assim como os valores recomendados de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA).....66
Tabela 5: Origem e fabricação dos Carvões utilizados.....71
Tabela 6: Resultados de Área Superficial e Porosidade.....72
Tabela 7: Resumo das condições operacionais dos diferentes EB.....75
Tabela 8: Identificações dos testes dos Ensaios de Biotratabilidade 1, 2 e 3.....77
Tabela 9: Identificações dos testes do Ensaio de Biotratabilidade 4.....80
Tabela 10: Identificações dos testes dos Ensaios de Biotratabilidade 6.....82
Tabela 11: Condições ótimas para a realização do processo de Coagulação/ Floculação.....84
Tabela 12: Identificações dos testes dos Ensaios de Biotratabilidade 10.....85
Tabela 13: Parâmetros e metodologias analíticas utilizadas neste trabalho.....86
Tabela 14: Parâmetros de caracterização dos lixiviados do A. M. de Gramacho e do A. Gericinó.....88
Tabela 15: Ensaio de adsorção em CAP Carbomafra e lixiviado do A. M. de Gramacho, após 2 e 24 horas de ensaio.....90
Tabela 16: Ensaio de adsorção em CAP Brasilac e lixiviado do A. M. de Gramacho, após 2 e 24 horas de ensaio.....90
Tabela 17: Ensaio de adsorção em CAP Norit e lixiviado do A. M. de Gramacho, após 2 e 24 horas de ensaio.....91
Tabela 18: Ensaio de adsorção em CAP Norit e lixiviado do A. de Gericinó, após 2 e 24 horas de ensaio.....91

Tabela 19: Eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal, COT, DQO e Absorvância nos ensaios de Isotermas com concentração de CAP de 3g/L e 5g/L, nos tempos de 2 e 24 horas.....92
Tabela 20: Valores de capacidade de adsorção ajustados da isoterma de Freundlich e respectivos coeficientes de regressão, para os parâmetros COT e Absorvância, após 24 horas de ensaio.....94
Tabela 21: Identificação dos testes utilizados nos ensaios de biotratabilidade.....96
Tabela 22: Monitoramento do Nitrogênio Amoniacal, em mg/L, no ensaio EB 7.....136
Tabela 23: Médias e faixas de eficiência de remoção para COT, DQO e Absorvância em PACT 5,0g/L nos ensaios com CAP Carbomafra (C) e Norit (N) 153
Tabela 24: Uso do processo PACT, para remoção de matéria orgânica, em diferentes trabalhos.....155

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1 – Introdução

1. 1. – Justificativa

O crescimento industrial e as mudanças nos processos de produção tem sido responsáveis por um aumento no volume e complexidade de descargas no ambiente.

A poluição dos corpos hídricos que recebem rejeitos industriais tem aumentado significativamente, o que pode causar além de impactos ambientais, problemas patológicos para a saúde humana com reflexo na qualidade de vida da população, tornado o recurso da água mais escasso (STACHIW, 2005).

A possibilidade de contaminação ambiental, associada à necessidade de grandes áreas para a disposição e tratamento, tornou a solução para o problema dos resíduos sólidos urbanos, um dos mais sérios desafios para as administrações públicas municipais (SOUSA et. al., 2002). Atualmente, o aterro sanitário é o método mais simples e barato de disposição de resíduos sólidos urbanos (EEA, 1998).

Segundo a ASCE (American Society of Civil Engineers), o aterro sanitário é um método de disposição de resíduos no solo, sem prejudicar o meio ambiente, sem provocar doenças ou riscos para a segurança e a saúde pública, empregando princípios de Engenharia para confinar os resíduos na menor área possível e reduzir ao máximo seu volume. Contudo, esta técnica gera subprodutos, tais como o lixiviado e o biogás, os quais necessitam ser drenados, coletados, conduzidos e tratados de forma adequada, para que não sejam dispostos no meio ambiente trazendo prejuízos ao ar, solo, águas subterrâneas e superficiais.

O lixiviado oriundo da disposição desses resíduos sólidos urbanos (RSU) é um líquido altamente poluente e seu tratamento tem sido um desafio na Engenharia Ambiental em todo o mundo. Apresentam uma composição química variável: substâncias orgânicas e inorgânicas, produtos da biodegradação aeróbica e anaeróbica, além de compostos químicos lixiviados dos resíduos sólidos que podem estar presentes nessa matriz (KJELDSEN et al 2002).

Por esse motivo, não há uma simples e universal solução que, atuando isoladamente, consiga tratar de maneira eficiente efluentes com compostos tão recalcitrantes e com elevada concentração de matéria orgânica como no lixiviado.

Apesar do lixiviado apresentar composição que não seja propícia ao tratamento biológico, mesmo assim o processo de lodos ativados ainda é um dos mais utilizados no tratamento de lixiviado. Então, a introdução do carvão ativado em pó pode servir como auxiliar no processo de remoção de alguns compostos que apresentam baixa biodegradabilidade ou que conferem toxicidade ao efluente, bem como a remoção de cor, amônia, poluentes refratários e matéria orgânica, além de dar estabilidade ao sistema durante choques de carga.

Existem diferentes argumentos sobre o mecanismo do CAP (Carvão Ativado em Pó) intensificar o processo de Lodos Ativados. A adição de carvão ao sistema de lodos ativados pode aumentar a eficiência de remoção de compostos (não-biodegradáveis, tóxicos, inibidores orgânicos, metais). Por outro lado, pesquisas defendem que o incremento resulta basicamente da degradação biológica causada pelo lodo ativado e a adsorção física pelo carvão ativado.

Ao sinergismo existente entre lodos ativados e carvão ativado em pó dá-se o nome de processo PACT.

1. 2 – Objetivos Gerais

O presente trabalho apresenta como objetivo principal:

- ✓ Avaliar a eficiência dos sistemas de Lodos Ativados e Carvão Ativado, quando usados em combinado, no tratamento de lixiviado de aterros de resíduos, tendo como meta a remoção de matéria orgânica.

1. 3 – Objetivos Específicos

Para tal, pretende-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Avaliar o carvão ativado que apresenta o melhor desempenho na adsorção de compostos mais resistentes ao tratamento biológico em ensaios de isotermas de adsorção;

- ✓ Avaliar o decaimento de matéria orgânica em ensaios em batelada, com diferentes concentrações de CAP;

- ✓ Avaliar a eficiência de remoção de matéria orgânica do processo PACT em sistemas que simulem reator batelada seqüencial;

- ✓ Avaliar diferentes condições operacionais (reposição de carvão, idade do lodo e tempo de batelada) no sistema PACT;

- ✓ Avaliar os processos de arraste de amônia e coagulação/floculação como pré-tratamento ao processo PACT;

- ✓ Estabelecer comparações entre a eficiência do sistema de Lodos Ativados com o sistema de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em Pó.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2 – Fundamentos Teóricos

2. 1 – Lixiviado de Aterro de Resíduo

Um dos principais problemas relacionados ao gerenciamento de resíduos sólidos é o efetivo tratamento dos líquidos lixiviados produzidos em aterros sanitários. O volume gerado e a concentração do lixiviado produzido variam sobremaneira ao longo da vida do aterro.

Aterros jovens produzem lixiviados com elevadas concentrações de matéria orgânica, podendo a DQO chegar a valores na ordem 30.000 mg/L. Para concentrações desta grandeza, os processos biológicos anaeróbios são os mais indicados para um pré-tratamento destes efluentes, pois têm vantagens como o baixo consumo de energia, tolerância a elevadas cargas orgânicas, baixo custo de implantação e de operação, baixa produção de sólidos e baixa demanda de áreas (REICHERT et. al., 2000).

2. 1. 1 – Definição e Composição

> *"Em geral, lixiviado ou chorume é definido como qualquer efluente líquido percolado contaminado devido a resíduo depositado e emitido por um aterro sanitário ou lixão por fontes externas, pela qual sua rota de exposição e toxicidade na maioria das vezes é desconhecida"* (FOO & HAMEED, 2009).

É um líquido escuro, de odor desagradável, contendo elevada concentração de matéria orgânica e inorgânica. De acordo com Gomes (2009), o lixiviado resulta da ação enzimática dos micro-organismos sobre a matéria orgânica e inorgânica poluente, que contém, além da umidade natural e da água presente na matéria orgânica dos resíduos, os produtos resultantes da degradação biológica, a água

de chuva infiltrada nos aterros, somados a materiais dissolvidos ou suspensos extraídos da massa de resíduos, como mostra a Figura 1:

Figura 1: Balanço hidrológico da formação do líquido percolado em aterros de resíduos.
Fonte: Farquhar (1988)

Em função da alta concentração de matéria orgânica e outros materiais inorgânicos, o lixiviado constitui-se em um poluente agressivo ao ambiente, necessitando de tratamento antes de seu lançamento no corpo receptor. Um dos grandes problemas desse tratamento é a definição de suas características físico-químicas e biológicas.

A Tabela 1 mostra um levantamento, feito por Souto e Povinelli (2007), da composição de lixiviado de diferentes aterros brasileiros.

Tabela 1 - Variação da composição de lixiviados em aterros brasileiros

Variável	Faixa Máxima	Faixa Mais Provável	FVMP* (%)
pH	5,7 – 8,6	7,2 – 8,6	78
Alcalinidade (mg/L $CaCO_3$)	750 – 11.400	750 – 7.100	69
Dureza (mg/L $CaCO_3$)	95 – 3.100	95 – 2.100	81
Condutividade (µS/cm)	2950 – 2.500	2950 – 17.660	77
DBO (mg/L O_2)	<20 – 30.000	<20 – 8.600	75
DQO (mg/L O_2)	190 – 80.000	190 – 22.300	83
Óleos e graxas (mg/L)	10 – 480	10 – 170	63
Fenóis (mg/L C_6H_5OH)	0,9 – 9,9	0,9 – 4,0	58
NTK (mg/L N)	80 – 3.100	Não há	-
N-amoniacal (mg/L N)	0,4 – 3.000	0,4 – 1.800	72
N – orgânico (mg/L N)	5 – 1.200	400 – 1.200	80
N – nitrito (mg/L N)	0 – 50	0 – 15	69
N – nitrato (mg/L N)	0 - 11	0 - 3.5	69
P-total (mg/L)	0,1 – 40	0,1 – 15	63
Sulfeto (mg/L)	0 – 35	0 – 10	78
Sulfato (mg/L)	0 – 5.400	0 – 1.800	77
Cloreto (mg/L)	500 – 5.200	500 – 3.000	72
Sólidos Totais (mg/L)	3.200–21.900	3.200 – 14.400	79
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	630 – 20.000	630 – 5.000	60
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	2.100–14.500	2.100 – 8.300	74
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	5 – 2.800	5 – 700	68
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	5 - 530	5 - 200	62
Ferro (mg/L)	0.01 – 260	0,01 – 65	67
Manganês (mg/L)	0.04 – 2.6	0,04 – 2,0	79
Cobre (mg/L)	0.005 – 0.6	0,05 – 0,15	61
Níquel (mg/L)	0.03 – 1.1	0,03 – 0,5	71
Cromo (mg/L)	0.003 – 0.8	0,003 – 0,5	89
Chumbo (mg/L)	0,01 – 2,8	0,01 – 0,5	64
Zinco (mg/L)	0,01 – 8,0	0,01 – 1,5	70

*FVMP: Freqüência de Ocorrência dos Valores Mais Prováveis

Fonte: Souto e Povinelli (2007).

Os valores apresentados na Tabela 1 mostram a grande faixa e a variabilidade dos valores de DQO, DBO_5, nitrogênio amoniacal e a baixa concentração de metais nos aterros brasileiros.

2. 1. 2 – Geração do Lixiviado e Fatores Intervenientes

Estudos realizados por El Fadel et. al. (2002) revelam que um lixiviado começa a ser gerado quando o teor de umidade no meio, ou seja, na massa de resíduos, se torna maior que sua capacidade máxima de reter umidade, sem produzir percolado.

As características físicas e químicas de um lixiviado dependem da combinação de inúmeros fatores, dentre os quais estão: o tipo de resíduo aterrado, o grau de decomposição, o clima do aterro, o índice pluviométrico, o tipo de operação do aterro, a profundidade do resíduo, a temperatura, a umidade, a topografia, a geologia e a idade do aterro (FERNANDES et al., 2006). Em função disso, suas características podem apresentar grandes variações de aterro para aterro.

É necessária uma estimativa aproximada da quantidade de lixiviado gerado para o dimensionamento dos sistemas de drenagem, armazenamento e tratamento de efluentes em um aterro sanitário. Além disto, um entendimento melhor do fluxo de umidade no aterro é particularmente importante para a avaliação da degradação dos resíduos e produção de biogás (MORAVIA, 2007).

Fatores não controláveis, como o regime pluviométrico a que está submetida a região onde se localiza o aterro sanitário e a velocidade de degradação dos resíduos pela ação dos micro-organismos, tornam difícil uma estimativa precisa da geração de lixiviados.

2. 1. 3 – Caracterização do Lixiviado

Segundo Barker e Stuckey (1999), a caracterização de efluentes em geral pode ser realizada através da identificação individual dos compostos, da identificação de classes de compostos e da determinação de parâmetros coletivos específicos e não específicos.

De acordo com Moravia (2007), os parâmetros coletivos específicos ou convencionais (pH, matéria orgânica – DBO e DQO, nitrogênio amoniacal, fósforo,

cloretos, alcalinidade, sólidos e metais pesados) são métodos padronizados na literatura usualmente empregados na caracterização de efluentes, enquanto que os parâmetros coletivos não específicos (DQO inerte, biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia, distribuição de massa molar e substâncias húmicas) fornecem informações práticas na compreensão dos fenômenos que ocorrem em praticamente todas as etapas do tratamento, possibilitando o aperfeiçoamento das tecnologias, a definição de procedimentos operacionais mais eficientes, o aprimoramento dos modelos matemáticos e, conseqüentemente, a concepção de fluxogramas de estações de tratamento de lixiviados mais coerentes para a remoção de matéria orgânica.

2. 2 – Tratamento de Lixiviado

O lixiviado de aterro sanitário é atualmente um problema ambiental devido ao seu potencial de contaminação dos recursos hídricos, sendo que a sua destinação inadequada traz problemas de ordem sanitária, econômica e estética, o que torna necessário tratá-lo antes do lançamento nos cursos d'água.

Um dos desafios nos projetos de aterros sanitários é o tratamento do lixiviado devido à variabilidade da composição deste efluente. No Brasil, a maioria dos aterros trata o lixiviado de maneira ineficiente ou não possui nenhum tipo de tratamento para o mesmo (MANNARINO et al., 2006). Desta forma, é relevante o desenvolvimento de técnicas de tratamento eficientes na remoção da carga poluidora do lixiviado e que sejam compatíveis com a realidade técnica e econômica dos municípios.

Os processos mais empregados para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários são os processos biológicos que, geralmente, são indicados para tratar lixiviado com alta relação DBO/DQO face ao baixo custo operacional. Os métodos físico-químicos tem sido sugeridos para tratamento de lixiviado antigo e com baixa biodegradabilidade, que necessitam de tratamento químico mais agressivo para redução do teor de matéria orgânica dissolvida (MARTTINEN et al., 2002).

Timur e Özturk (1999) estudaram, na Turquia, o desempenho de reatores em batelada no tratamento de lixiviado jovem, proveniente de aterro sanitário de 3,5 anos de operação. Em escala de laboratório, com relação L/D de 1,28 e volume reacional de 2L, a agitação do ensaio foi promovida por barras magnéticas e a temperatura foi mantida entre 33 e 37°C. A eficiência de remoção de DQO encontrada foi de 64 - 85%, para o valor inicial compreendido entre 11000 -16200 mg/L. A conclusão obtida pelos autores foi a de que era possível tratar lixiviado bruto através de sistemas aeróbios em bateladas.

A Figura 2 sugere um critério de seleção do tipo de tratamento de lixiviados de acordo com alguns parâmetros do efluente.

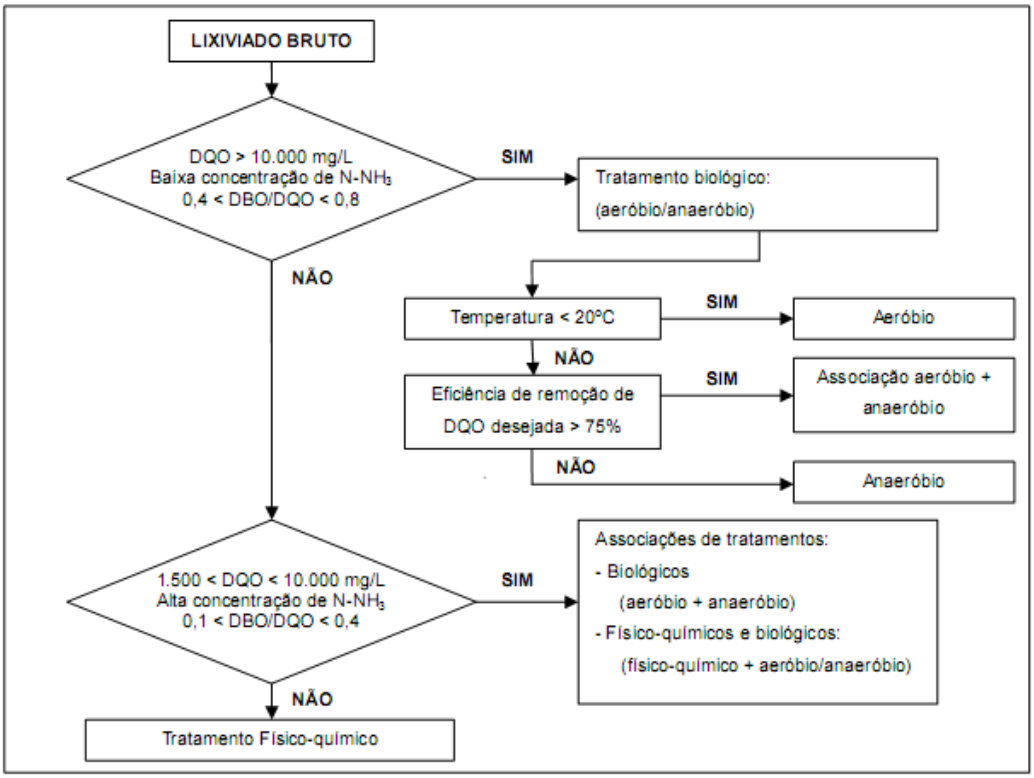


Figura 2: Critérios de decisão para a seleção do tipo de tratamento de lixiviados.
Fonte: Forgie, 1988; Kurniawan et al. (2006)

A grande maioria dos sistemas de tratamento biológico, tanto de águas residuárias quanto de lixiviado de aterros sanitários, usa o mecanismo aeróbio, distinguindo-se os sistemas com lodo em suspensão (lodos ativados, valo de

oxidação, lagoa aerada) e com leito fixo (filtro biológico). No entanto, nos últimos anos vem ocorrendo um interesse crescente pela aplicação do tratamento anaeróbio para o tratamento de efluentes líquidos (REICHERT et. al., 2000).

A identificação das características do lixiviado com ênfase na matéria orgânica é amplamente útil tanto do ponto de vista da cinética do processo como da estratégia operacional do tratamento biológico, quando este é utilizado.

A determinação do tipo de tratamento a ser utilizado não se constitui em tarefa fácil, visto que devem ser levados em consideração diversos aspectos, tais como eficiência de remoção de poluentes, tempos de detenção, manutenção dos sistemas, por exemplo.

2. 3 – Tratamento Biológico: Sistema de Lodos Ativados

O Tratamento Secundário engloba os processos biológicos de natureza aeróbia e anaeróbia e tem por função a conversão da matéria orgânica dos efluentes em materiais inorgânicos e biológico sedimentáveis, que possam ser removidos mais facilmente dos tanques de sedimentação.

Dentre os processos biológicos aeróbios, os mais utilizados são: Lodos Ativados, Filtro Biológico, Reatores com Lagoa Aerada e Lagoas de estabilização.

O termo lodo ativado (*Activated Sludge*) provém da aglomeração dos micro-organismos com a matéria orgânica em suspensão no tanque de aeração, formando flocos biológicos que chegam ao decantador após uma fase onde as bactérias consumiram grande parte de suas reservas energéticas e nessas condições estão "ávidas" por nutrientes.

O objetivo do processo de lodos ativados é remover a matéria orgânica solúvel e em suspensão presente nos efluentes e converter esse material em flocos microbianos para enfim, serem separados da mistura pelo método gravitacional. Diferentes modificações ou variantes neste processo têm sido desenvolvidas desde o experimento original de Arden e Lockett em 1914 (JORDÃO & PESSÔA, 1995).

Em conformidade com estudos realizados por Van Haandel (1999), o lodo ativado é gerado pela síntese de material celular a partir do material orgânico contido no afluente. As bactérias usam as substâncias orgânicas do meio para realizarem duas atividades metabólicas básicas: produção de energia (bioenergética) e síntese de material celular (biossíntese), liberando no meio CO_2, H_2O, NH_3, SO_4, e outros metabólitos (ARTHUS, 2010).

Em presença de oxigênio elas degradam a matéria orgânica pelos processos de oxidação (Equação 1) e respiração endógena (Equação 2), conforme Eckenfelder (1999):

Oxidação e síntese:

$$\underset{\text{(matéria orgânica)}}{COHNS} + O_2 + nutrientes \xrightarrow{bactéria} CO_2 + NH_3 + \underset{\text{(novas células)}}{C_5H_7NO_2} + subprodutos \quad (1)$$

Respiração endógena:

$$C_5H_7NO_2 + 5O_2 \xrightarrow{bactéria} 5CO_2 + 2H_2O + NH_3 + energia \quad (2)$$

Como novos micro-organismos estão sendo continuamente produzidos, o excesso tem que ser removido do sistema, por isso uma parte do lodo sedimentado é retirado do processo e destinado a um sistema de tratamento de lodos e parte do lodo sedimentado retorna para o tanque de aeração mantendo uma alta concentração de biomassa (Figura 3).

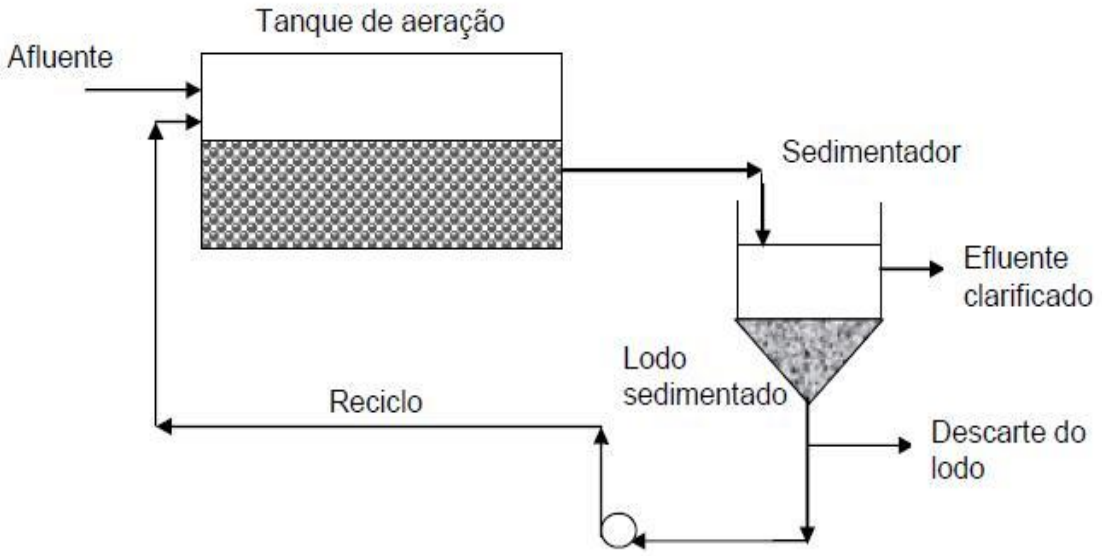


Figura 3: Esquema simplificado do processo de lodo ativado para tratamento de efluentes

Fonte: Albuquerque, 2008.

É um processo relativamente versátil, pois pode ser adaptado para lidar com uma larga variedade de despejos, no entanto inclui um índice de mecanização superior ao de outros sistemas de tratamento, implicando em operação mais sofisticada, maior consumo de energia elétrica para aeração e uma maior produção de lodo. Até o presente, a maior aplicação do sistema de lodos ativados tem sido como tratamento direto de efluentes domésticos ou industriais, porém o funcionamento do sistema é muito dependente da capacidade de decantação do lodo (CHERNICHARO, 2001).

De acordo com Sant'anna Jr. (2010), o fator fundamental para o bom desempenho do processo de lodo ativado é a chamada sedimentabilidade do lodo, que necessita ocorrer de maneira adequada para atingir a concentração microbiana necessária no tanque de aeração, diminuindo assim, a qualidade do efluente tratado.

Para avaliar tal fator realiza-se o ensaio de Índice Volumétrico de Lodo (IVL), que representa o volume em mililitros ocupados por 1g de uma suspensão de lodo após 30 min de decantação.

2. 3. 1 – Variantes do Processo de Lodos Ativados

O sistema de lodos ativados não exige grandes requisitos de áreas como, por exemplo, as lagoas. No entanto há um alto grau de mecanização e um elevado consumo de energia elétrica. O tanque de aeração ou reator, o tanque de decantação e a recirculação de lodo são partes integrantes deste sistema. O efluente passa pelo reator, onde ocorre a remoção da matéria orgânica e depois pelo decantador, de onde sai clarificado após a sedimentação dos sólidos (biomassa) que formam o lodo de fundo. Este é formado por bactérias ainda ávidas por matéria orgânica que são enviadas novamente para o reator (através da recirculação de lodo).

Com isso há um aumento da concentração de bactérias em suspensão no tanque de aeração, para ser ter uma idéia, esta é mais de 10 vezes maior que a de uma lagoa aerada de mistura completa sem recirculação (VON SPERLING, 1997). Porém uma taxa equivalente ao crescimento das bactérias (lodo biológico excedente) deve der retirada, pois se fosse permitido que as bactérias se reproduzissem continuamente, alguns problemas poderiam ocorrer. A presença de biomassa no efluente final devido a dificuldade de sedimentar em um decantador secundário sobrecarregado e a dificuldade de transferência de oxigênio para todas as células no reator são exemplos destes.

A alta eficiência deste sistema é em grande parte devido a recirculação de lodo. Esta permite que o tempo de retenção hidráulica seja pequeno e conseqüentemente também o reator possua pequenas dimensões. A recirculação de sólidos também faz com que os sólidos permaneçam mais tempo no sistema que a massa líquida. Este tempo de permanência da biomassa no sistema é chamado de Idade do Lodo.

O sistema de lodos ativados possui algumas variantes descritas por Von Sperling (1997), explicitadas a seguir:

a) Sistema de Lodos Ativados Convencional

No sistema convencional, para se economizar energia para a aeração e reduzir o volume do reator biológico, parte da matéria orgânica (em suspensão, sedimentável) dos esgotos é retirada antes do tanque de aeração, através do decantador primário. Assim, os sistemas de lodos ativados convencional têm como parte integrante, também o tratamento primário. A parte de cima corresponde ao tratamento da fase líquida (esgoto), ao passo que a parte de baixo exemplifica as etapas envolvidas no tratamento da fase sólida (lodo). O lodo biológico excedente é denominado de lodo aeróbio, apenas para se distinguir do lodo anaeróbio, gerado em reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).

O tempo de retenção hidráulica no reator, da ordem de 6 a 8 horas. Com esta idade do lodo, a biomassa retirada do sistema no lodo excedente requer ainda uma etapa de estabilização no tratamento do lodo, por conter ainda um elevado teor de matéria orgânica armazenada nas suas células. Esta estabilização ocorre nos digestores (primário e secundário). De forma a reduzir o volume dos digestores, o lodo é previamente submetido a uma etapa de adensamento, na qual é retirada parte da umidade, diminuindo, em conseqüência, o volume de lodo a ser tratado.

b) Sistema de Lodos Ativados de Aeração Prolongada (Fluxo Contínuo)

A diferença deste sistema para o sistema convencional é que a biomassa permanece mais tempo no reator (18 a 30 dias), porém continua recebendo a mesma carga de DBO. Com isso o reator terá que possuir maiores dimensões e conseqüentemente existirá menor concentração de matéria orgânica por unidade de volume e menor disponibilidade de alimento. Para sobreviver as bactérias passam a consumir a matéria orgânica existente em suas células em seus metabolismos. Assim, o lodo já sairá estabilizado do tanque de aeração, não havendo necessidade de se ter um biodigestor. Este sistema também não possui decantador primário para evitar a necessidade de uma unidade de estabilização do lodo resultante deste.

Como a estabilização do lodo ocorre de forma aeróbia no reator, há um maior consumo de energia elétrica. Porém, este é um sistema de maior eficiência de remoção de DBO dentre os que funcionam com lodos ativados.

c) Sistemas de Lodos Ativados de Fluxo Intermitente (Batelada)

Neste sistema há apenas uma unidade e todas as etapas de tratamento do esgoto ocorrem dentro do reator. Estas passam a ser seqüenciais no tempo e não mais unidades distintas. A biomassa permanece no tanque, não havendo necessidade de sistema de recirculação de lodo. Um sistema de lodos ativados fluxo intermitente possui ciclos bem definidos de operação. São estes: enchimento, reação, sedimentação, esvaziamento e repouso. Em sistemas que recebem esgotos de forma contínua, como por exemplo, as estações que recebem esgotos domésticos, há a necessidade de ser ter mais de um tanque de aeração trabalhando em paralelo. Pois um tanque que esta no ciclo de decantação não pode estar recebendo esgotos e para isso deve haver outro tanque que esteja no ciclo de enchimento. Este sistema pode funcionar tanto como um de lodos ativados convencional como um de aeração prolongada. Esse tipo de sistema está melhor descrito no item 2. 3. 3.

2. 3. 2 – Parâmetros Operacionais de Sistemas de Lodos Ativados

Os seguintes parâmetros são fundamentais para a operação do processo de lodos ativados (conforme Figura 4 abaixo):

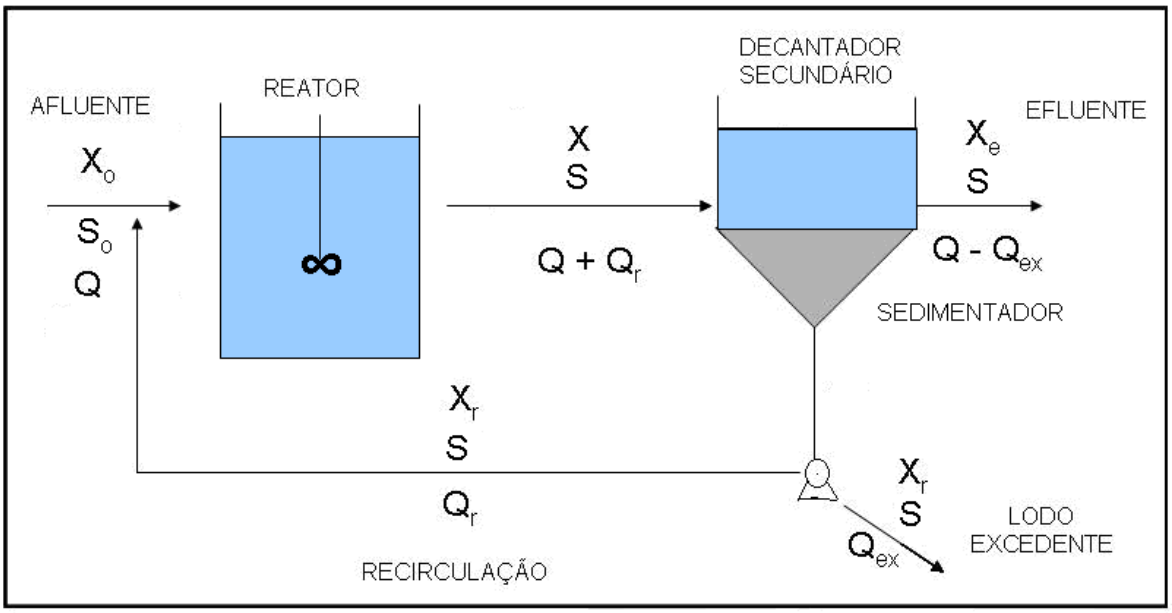


Figura 4: Itens componentes do balanço de massa no sistema de Lodos Ativados

Fonte: Von Sperling, 1997

Onde:

X_o e X_e = concentração de sólidos em suspensão no afluente e efluente final (mgSSV/L ou gSSV/m^3)

S_o = concentração de substrato no afluente (mgDQO ou mgDBO/L ou gDQO ou DBO/m^3)

S ou X = concentração de sólidos ou substrato no reator (mg/L ou g/m^3)

X_r=concentração de sólidos no lodo reciclado (mg/L ou g/m^3)

Q = vazão (m^3/d)

Q_r = vazão de recirculação ou reciclo (m^3/d)

Q_{ex}= vazão de lodo excedente (m^3/d)

Alguns parâmetros operacionais são constantemente investigados para se obter a máxima eficiência na remoção de poluentes. Eles serão descritos a seguir:

a) Idade do lodo (IL): representa o tempo médio que uma partícula de lodo permanece no sistema, e pode ser calculada pela razão entre a massa de lodo presente no sistema e a massa de lodo descarregada. De acordo com Sant'anna Jr (2010), a idade do lodo pode ser definida de acordo com a Equação 3:

$$\theta_c = \frac{m_v}{w} \qquad \textbf{(3)}$$

Onde: m_v é a massa de lodo presente no reator e w é a massa de lodo biológico retirada do reator por unidade de tempo.

b) Relação Alimento/Micro-organismos (A/M ou F/M): é a relação entre o alimento (substrato) presente no esgoto afluente, e os micro-organismos no tanque de aeração (SSVTA). Usualmente a relação A/M (d^{-1}) é dada em kg DBO_5 d^{-1}/ kg SSV (VON SPERLING, 2002), ilustrada na Equação 4:

$$\frac{A}{M} = \frac{Q\left(m^3 \cdot d^{-1}\right) \times S_O\left(mgDBO_5 \cdot L^{-1}\right)}{Volume\,\mathrm{Re}ator\left(m^3\right) \times X\left(mgSSV \cdot L^{-1}\right)} = \frac{kgDBO_5}{kgSSV \cdot d} \qquad \textbf{(4)}$$

Segundo Von Sperlig (2002), recomenda-se que esta relação, para lodos ativados, seja mantida no intervalo de 0,07 a 1,1 kg DBO_5.kg.SSV^{-1}.d^{-1}.

c) Sólidos Suspensos Totais (SST): resulta da soma do valor dos sólidos em suspensão no tanque de aeração (SSTA) com o valor dos sólidos em suspensão no retorno de lodo (SSRL), expresso em mg/L, de acordo com a Equação 5.

$$SST = SSTA + SSRL \qquad \textbf{(5)}$$

d) Tempo de Retenção Hidráulica (TRH): é o tempo médio de permanência do efluente líquido no reator biológico (BITTON, 1999). É calculado pela razão entre o volume do tanque de aeração e a vazão, ou seja, entre o volume de líquido retirado do reator por unidade de tempo.

e) Índice Volumétrico de Lodo (IVL): representa o volume ocupado por um grama de sólidos em suspensão (seco), após sedimentação de 30 minutos. É expresso em mL/g e indica qualitativamente os padrões de sedimentabilidade do lodo (JORDÃO et. al, 1997).

2. 3. 3 – Reator de Batelada Seqüencial (RBS)

A tecnologia de tratamento por meio do sistema RBS teve início a partir das observações do tempo de retenção celular num sistema de lodos ativados em processos anaeróbios metanogênicos, neste processo a biomassa se comportava de forma semelhante ao que ocorre nos sistemas de lodos ativados (DAGUE *et al.,* 1966 apud SCHMIT e DAGUE, 1993 apud LAPA, 2003).

O uso de RBS para remoção de nutrientes somente começou a ser desenvolvido em meados dos anos 80 e tem recebido considerável atenção recentemente. Na literatura existem vários trabalhos que demonstram a eficiência do uso de RBS, dentre eles pode-se citar Monteggia (1980), Heck (1980), Cybis (1992), Pinto (1998), Finger (2000) e Santos (2001).

Efluentes com constituintes residuais como gases dissolvidos, matéria orgânica, sólidos suspensos, nutrientes e organismos patógenos, geralmente necessitam de tratamento complementar para transformá-los em efluentes de qualidade adequada aos padrões ambientais (SOUSA & FORESTI, 1996).

De acordo com Manning e Irvine (1985), o Reator Seqüencial em Batelada é um sistema biológico de tratamento de águas residuárias, onde se realizam, seqüencialmente, a oxidação da matéria carbonácea, a remoção de nutrientes e a separação sólido-líquido, através da sedimentação.

Um sistema de RBS representa uma modificação do sistema de lodos ativados convencional. O processo consiste de um reator onde ocorrem todas as etapas do tratamento através do estabelecimento de ciclos de operação com durações definidas. A massa biológica permanece no reator durante todos os ciclos, eliminando, dessa forma, a necessidade de decantadores separados e das elevatórias de recirculação do lodo.

A Figura 5 ilustra um dos tanques e suas fases durante um ciclo de operação: enchimento, reação, sedimentação, descarte e descanso, descritas a seguir (SCHROEDER, 1982; EPA, 1993; KETCHUM, 1996):

1 – Enchimento: corresponde ao período de alimentação do esgoto a ser tratado no reator, que pode ser estático, com mistura ou com aeração,

dependendo do objetivo do tratamento em questão. O ciclo do enchimento pode ser controlado por bóias ou temporizadores.

2 – Reação: pode compreender mistura, aeração ou ambos. De acordo com o objetivo do tratamento, podem ser utilizadas estratégias de alternância entre reação aeróbia e anaeróbia. Sua duração pode ser controlada por temporizadores, pelo nível do líquido ou pelo grau de tratamento, através do monitoramento do reator.

3 – Sedimentação: Após o período de reação, a mistura e/ou aeração são desligadas, permitindo a separação sólido/líquido.

4 – Descarte: Corresponde à retirada do efluente clarificado.

5 – Descanso: Após o descarte, os flocos biológicos permanecem no reator durante um período, aguardando um novo ciclo de tratamento

A retirada do excesso de lodo, que determina o tempo de residência celular (Idade do Lodo) aplicado no sistema, pode ser feita no final da etapa de reação ou durante o descanso.

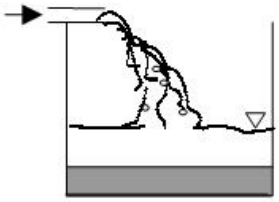
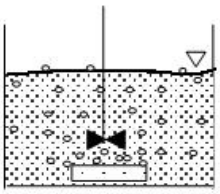
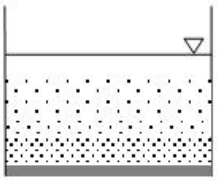
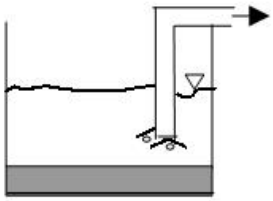
Enchimento		Aeração/Mistura ligado/desligado
Reação		Aeração/Mistura ligado/desligado
Sedimentação		Aeração/Mistura desligados
Descarte		Aeração/Mistura desligados
Descanso		Aeração/Mistura ligado/desligado

Figura 5: Etapas típicas de um ciclo RBS

Fonte: Pickbrenner (2002)

2. 4 – Adsorção em Carvão Ativado

2. 4. 1 – O fenômeno da adsorção

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento (CAMARGO, 2003).

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos (COELHO e VAZZOLER, 2005).

Adsorção é um fenômeno de atração que ocorre entre duas moléculas, isto é, entre um adsorvente sólido (como o carvão ativado) e um adsorvato líquido ou gasoso que são as impurezas a serem adsorvidas de forma seletiva pelo carvão ativado (CENDOFANTI, 2005).

Na adsorção ocorre uma acumulação de moléculas (soluto) sobre a superfície do adsorvente. Quando um adsorvente é colocado em contato com o soluto, há um decréscimo de sua concentração na fase líquida e um aumento correspondente sobre a superfície do adsorvente, até se obter uma condição de equilíbrio (GOLIN, 2002 e MUCCIACITO, 2006).

Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e a concentração da substância adsorvida (o adsorvato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsortivo); além da natureza da fase líquida como pH, viscosidade, temperatura e tempo de contato (RUTHEN e RAGHAVAN, 1984).

Segundo Haghseresht et al. (2002), a capacidade de adsorção de um líquido sobre um sólido depende de três fatores: da natureza do adsorvente e seu

modo de ativação; da natureza do adsorvato; das condições do processo (temperatura, pH, agitação, adsorvato/adsorvente).

A capacidade adsorvente depende da distribuição e volume de poros e também da superfície. Estes são importantes para controlar o acesso das moléculas do adsorvato para a superfície interna de um adsorvente.

Segundo Letterman (1999) apud Crispim (2009), a adsorção de moléculas pode ser representada com uma reação química (Equação 6):

$$A + B \Leftrightarrow A.B \qquad (6)$$

Onde:

- A é o adsorvato
- B é o adsorvente
- A . B é o composto adsorvido

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas como Ligações de Hidrogênio, Interações Dipolo-Dipolo e Forças de London ou Van der Waals.

Classificam-se os fenômenos adsortivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

2. 4. 1. 1 - Adsorção Química ou Quimiosorção

É assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). Por este motivo este tipo de adsorção é favorecido por uma diminuição de temperatura e também por um aumento de pressão. A catálise heterogênea geralmente envolve adsorção química dos reagentes (CAVALCANTE JR., 1998).

2. 4. 1. 2 - Adsorção Física ou Fisiosorção

Constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas as forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso, onde a natureza do adsorvente não é alterada. As energias liberadas são relativamente baixas e atinge rapidamente o equilíbrio (CAVALCANTE JR., 1998).

A Tabela 2 apresenta as principais diferenças entre a Quimiosorção e a Fisiosorção.

Tabela 2 - Diferenças entre a Quimiosorção e a Fisiosorção (MC CASH, 2001; RUTHVEN, 1984).

Parâmetro	**Quimiosorção**	**Fisiosorção**
Tipo de Forças	Forças de Van der Waals	Forças Comparáveis a ligações químicas
$-\Delta H_{ads}$ (Calor de Adsorção)	~ 40 – 1000 kj/mol	~ 40 – 10 kj/mol
Cinética de Ativação	Pode ser ativado É irreversível Transferência de elétrons, formando ligação entre adsorvato e adsorvente.	Não ativado Não há transferência de elétrons, embora possa haver polarização do adsorvato.
Número de Camadas	Monocamada	Multicamadas
Reatividade Química	Pode causar mudanças na reatividade no adsorvato	Pequenas mudanças

A adsorção é geralmente aplicada para remoção de espécies químicas dissolvidas, como, por exemplo, metais pesados, íons metálicos e uma variedade de substâncias orgânicas, principalmente matéria orgânica recalcitrante de lixiviados, passíveis de serem adsorvidos em matrizes sólidas adequadas, como o carvão ativado (que remove orgânicos) (AZIZ et al., 2004). Basicamente, a adsorção é um processo de transferência de massa no qual a substância é

transferida da fase líquida para a fase sólida onde permanece ligada por interações físicas ou químicas.

2. 4. 2 – Carvão Ativado

O carvão ativado é comercializado na forma granular (CAG) e em pó (CAP) (Figura 6). A forma granular é levemente mais cara do que a em pó, no entanto é de mais fácil manuseio (BENEFIELD *et al*., 1982 *apud* COSTA, 2003). Porém, de acordo com Siemens (2006), o carvão ativado em pó melhora o desempenho dos sistemas biológicos, estabilizando-os contra perturbações e choques de carga. A Tabela 3 ilustra uma comparação entra o CAG e o CAP.

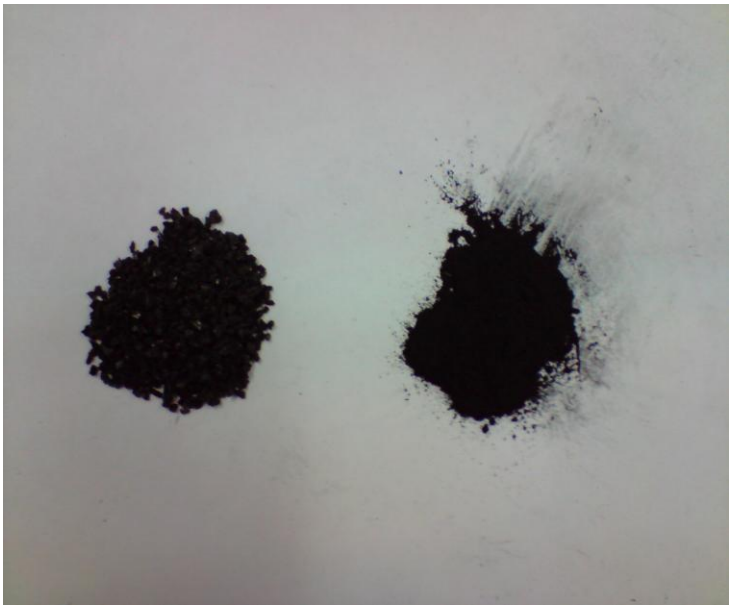


Figura 6: Carvão Ativado Granular e Carvão Ativado em Pó

Fonte: Borges e Freitas, 2009

Tabela 3 - Comparação CAP X CAG. (METCALF & EDDY, 2003)

Parâmetro	Unidade	CAG	CAP
Área superficial	M^2/g	700-1300	800-1800
Massa específica	kg/m^3	400-500	360-740
Densidade da partícula úmida	kg/L	1,0-1,5	1,3-1,4
Tamanho de partícula		0,1-2,36mm	5-50 µm
Número de iodo		600-1100	800-1200
Cinzas	%	≤8	≤6

.

2. 4. 3 – Produção do Carvão Ativado

Devido à preocupação com a preservação do meio ambiente, vem crescendo o interesse pela busca de materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes para eliminação de contaminantes em efluentes aquosos. Dentre os materiais mais empregados destaca-se o carvão ativado que apresenta excelentes características adsorventes, sendo usado em uma grande variedade de processos, tais como filtração, purificação, desodorização e separação (HAIMOUR e EMEISH, 2006).

Convencionalmente, o carvão ativado é produzido de madeira, turfa (carvão fóssil) e carvão de pedra (brasa) (BOONAMNUAYVITAYA, 2004). Muitos resíduos lignocelulósicos, como casca de coco (HU e VASANT, 1995), casca de arroz (MOHANTY et. al., 2005) e, até, de café (PEREIRA et. al., 2008) (Figura 7), tem sido transformados em carvão ativado, minimizando problemas ambientais e tornando-se uma alternativa economicamente viável para o reaproveitamento de diferentes rejeitos industriais.

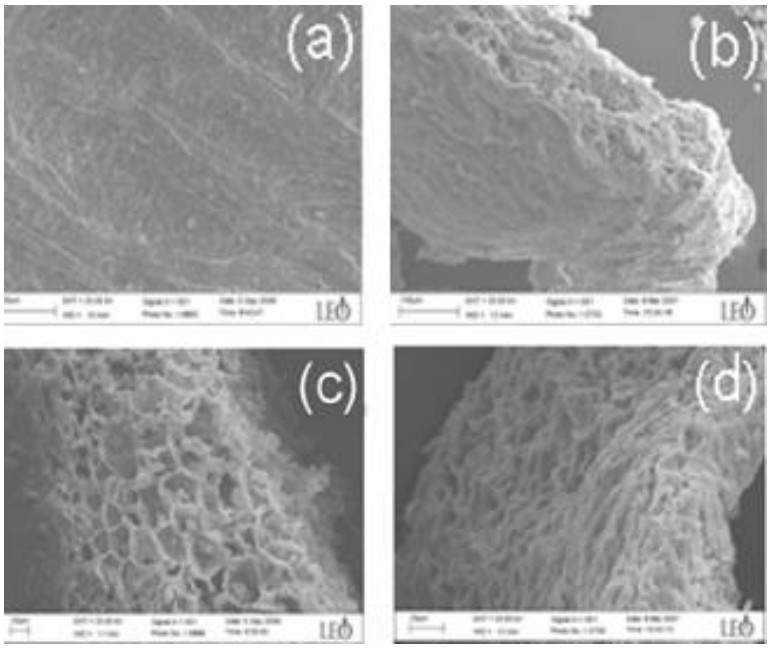


Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura da casca de café (a), e dos carvões ativados obtidos nas temperaturas de 200°C (b), 280°C (c) e 400°C (d).
Fonte: Pereira et. al. (2008).

2. 4. 4 – Propriedades Físico-químicas do Carvão Ativado

2. 4. 4. 1 – Porosidade

As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material, que podem variar de tamanho.

Quanto à forma, utiliza-se a expressão poro aberto (buracos que se comunicam com a superfície externa) ou poro fechado (buraco isolado), conforme ilustrado na Figura 8.

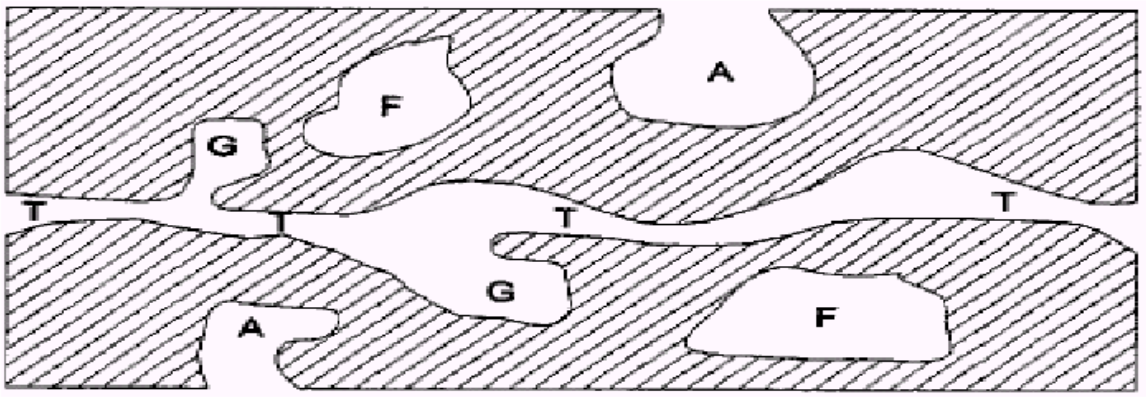


Figura 8: Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola

Fonte: Gregg e Sing (1982).

Quanto à dimensão e, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro (Q_m):

a) Macroporos: $\Theta_m > 50nm$

Considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

b) Mesoporos: $2nm < \Theta_m < 50nm$

Importantes para a dsorção de moléculas grandes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.

c) Microporos: $\Theta_m < 2nm$

Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas. Subdividem-se em: Microporos Secundários ($0,8 < \Theta_m < 2nm$) e os Primários ($\Theta_m < 0,8nm$).

Conforme Kanebo (1992), a classificação quanto ao tipo de poro prevê a existência de três tipos distintos (Figura 9).

Figura 9: Tipos de microporos segundo o modelo de Kanebo (1992) apud Soares (2001).

2. 4. 4. 2 – Caracterização Textural

A maior parte das aplicações de adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro. Devido à importância da distribuição de poros é necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão ativado, e para isso existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas.

Como a adsorção se dá na superfície do sólido, adsorventes desenvolvidos para aplicações práticas devem apresentar grande área superficial específica (CLAUDINO, 2003).

A Figura 10 representa um modelo de preenchimento das monocamadas em um sólido poroso.

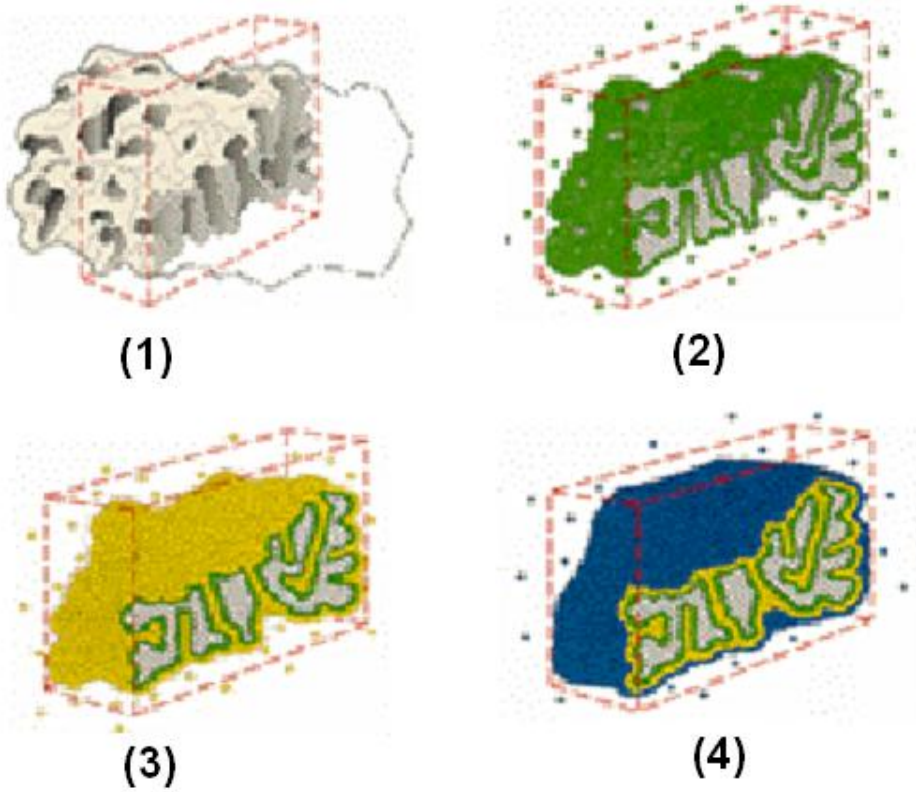


Figura 10: Representação do preenchimento das monocamadas em um sólido poroso, onde (1) Secção de uma partícula de um sólido poroso; (2) Ocupação da primeira camada, 30% de saturação; (3) Estágio de formação de multicamadas e condensação por capilaridade, 70% de saturação; (4) Preenchimento do volume do poro, 100% de saturação.
Fonte: Gas Sorption – Principles of Operation (2002)

Como mostrado na Figura 10, a velocidade de adsorção representa a combinação de efeitos de difusão através da camada laminar do fluido que circunvizinha o constituinte (2), difusão interfacial (3) e adsorção no interior dos poros da superfície (4) (SOARES, 2001).

A determinação experimental da área superficial total dos sólidos porosos é realizada pelo método mais importante já elaborado, o método BET. Criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller, é um modelo simples de isoterma que leva em consideração a adsorção em multicamadas, permitindo calcular a capacidade da monocamada e a área superficial do carvão.

O modelo de BET é baseado nas restrições descritas a seguir:

a) A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis;

b) O equilíbrio é alcançado para cada camada;

c) Além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação, no caso da adsorção em fase gasosa, ou precipitação, no caso da adsorção em fase líquida (PERUCH, 1997).

2. 4. 4. 3 – Química da superfície

Como visto anteriormente, o desempenho de um carvão ativado está relacionado com a sua estrutura de poros, que gera uma enorme área superficial, e com a sua superfície química, onde existem características ácidas (carboxilas, lactonas e fenóis) e básicas (piranos, éter, hidroxilas e carbonilas) (RAMÓN et. al., 1999).

Quando moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície de um carvão, podem ser adsorvidas fisicamente (reversivelmente) ou quimicamente (irreversivelmente) pela superfície. A forma de ligação depende geralmente da temperatura que, se for aumentada, aumenta a quimissorção de oxigênio (REINOSO e SÁBIO, 1998).

As características químicas superficiais dos materiais carbonosos determinadas pelas acidicidade ou basicidade podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa em tratamento existir agentes oxidantes.

A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e carbonílicos na superfície do carvão enquanto a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (FIGUEIREDO et. al., 1999).

2. 4. 5 – Isotermas de Adsorção

Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção, para a remoção de um determinado adsorvato, é importante descrever os dados de equilíbrio através

de um modelo matemático. Os dados de equilíbrio são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção, ou seja, informações da quantidade do adsorvato adsorvido no equilíbrio em função da concentração do adsorvato no equilíbrio.

A forma das isotermas é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente. Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna (CASTILLA, 2004; ROOSTEI e TEZEL, 2003).

Há na literatura diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção.

Adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface. Ocorre com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, solução α solução β.

Brunauer et al. (1940) propuseram uma classificação (Figura 11) em cinco diferentes tipos de isotermas, que associam a forma da isoterma de adsorção às dimensões dos poros.

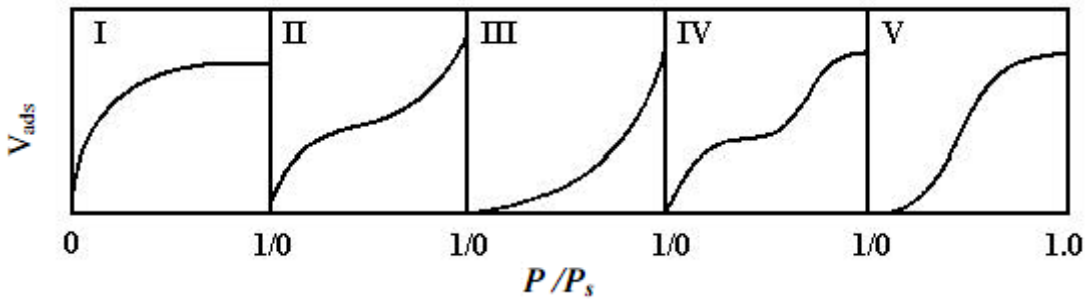


Figura 11: Classificação dos diferentes tipos de isoterma de adsorção segundo Brunauer et al. (1940).

A seguir estão detalhados os cinco tipos de isotermas supracitados:

- Isoterma do tipo I: caracteriza sólidos com microporosidade, havendo formação de uma única camada de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente.

- Isotermas dos tipos II e IV: ocorrem em sólidos não porosos ou com poros no intervalo entre Mesoporos e Macroporos. Caracterizam a progressão da adsorção de monocamada para multicamada.

- Isotermas dos tipos III e V: em sistemas onde as interações entre as moléculas de adsorvato forem intensas, maiores que com o próprio sólido.

Para Moreno-Castilla (2004), existem cinco diferentes tipos de isotermas, das quais as mais comumente encontradas a partir das soluções aquosas em materiais carbonosos estão descritos na Figura 12.

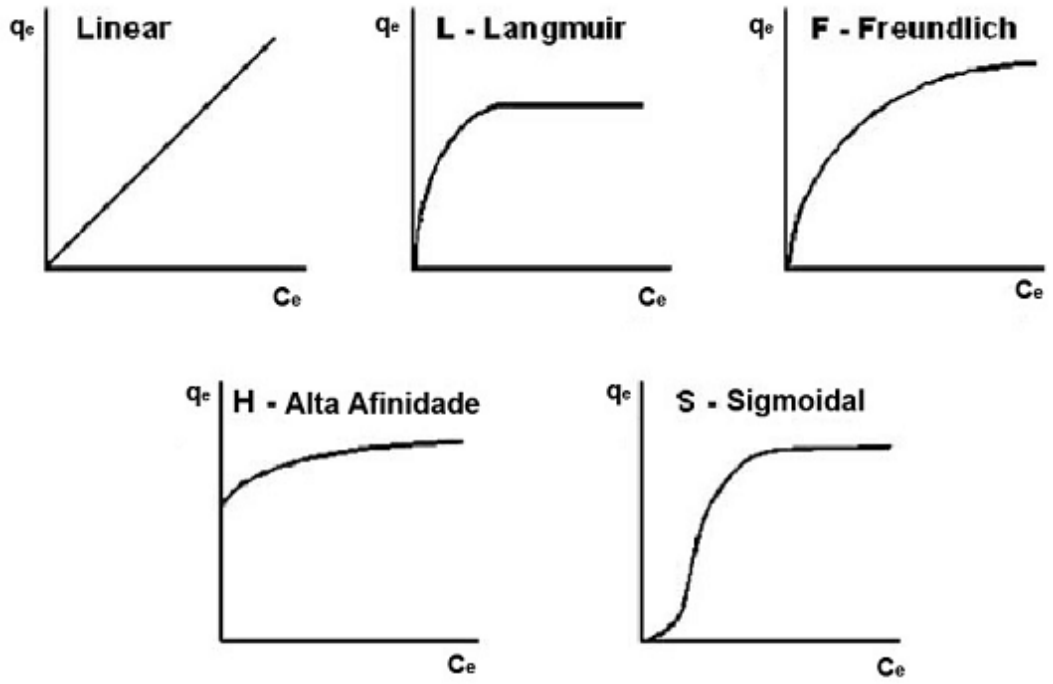


Figura 12: Isotermas de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos. Modificado de Moreno-Castilla (2004).

Dentre os modelos matemáticos das isotermas usadas em sistemas líquidos, as principais são: Isoterma de Langmuir e Isoterma de Freundlich.

2. 4. 5. 1 – Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir (1918) assume adsorção em monocamada sobre a superfície do adsorvente. É derivada a partir das seguintes considerações teóricas, assumindo que:

- As superfícies são homogêneas;
- Todos os sítios ativos tem igual afinidade pelo adsorvato;
- Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e bem definido de sítios;
- Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
- A energia de adsorção é equivalente para todos os sítios;
- Quando uma molécula encontra-se adsorvida, não há interações desta com as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos;
- Um número limitado de sítios do adsorvente é ocupado pelo soluto.

A isoterma de adsorção de Langmuir é definida pelas seguintes expressões (Equações 7 e 8):

$$q_e = \frac{q_{\max}.b.C_e}{1+b.C_e} \quad \text{(forma não linear)} \qquad \textbf{(7)}$$

Ou

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}.b} + \frac{1}{q_{\max}}.C_e \quad \text{(forma linear)} \qquad \textbf{(8)}$$

Onde:

q_e: massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg/g)

C_e: a concentração, no equilíbrio, do adsorvato em solução depois da adsorção (mg/L)

Q_{max}: constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg/g)

b: constante relacionada à energia livre de adsorção.

2. 4. 5. 2 – Isoterma de Freundlich

O modelo empírico proposto por Freundlich (1962), para avaliar as condições de equilíbrio, apresenta melhor correlação com os resultados experimentais, que o modelo proposto por Langmuir. É usada para diversas combinações de adsorvato-adsorvente, sendo que apresentam bons resultados em superfícies heterogêneas como os carvões ativados.

Além de descrever com muita precisão os dados de ensaios de adsorção, descreve também o equilíbrio em superfícies heterogêneas (DINESH e PITTMAN, 2006), não assumindo a adsorção em monocamada.

A expressão proposta por Freundlich, para avaliar as condições de equilíbrio é representada pelas Equações 9 e 10:

$$q_e = K_{ad}.C_e^{1/n} \quad \text{(forma não linear)} \qquad \textbf{(9)}$$

Ou

$$\log q_e = \log K_{ad} + \frac{1}{n}\log.C_e \quad \text{(forma linear)} \qquad \textbf{(10)}$$

Sendo:

q_e: a quantidade do adsorvato por unidade de adsorvente (mg/g ou mol/g)

C_e: a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L ou mol/L)

K_{ad} e n: coeficientes a serem determinados empiricamente. K_{ad} está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto n depende das características da adsorção.

2. 5 - Processo PACT ® - Powdered Activated Carbon Treatment

Uma técnica que tem sido amplamente utilizada no tratamento de despejos industriais é o processo biológico de tratamento, principalmente o de lodos ativados. Este pode ser operado combinado com o uso do CAP (carvão ativado em pó), o qual é adicionado diretamente ao tanque de aeração, onde a oxidação biológica e a adsorção física ocorrem simultaneamente. O efeito sinérgico desse processo combinado se deve ao fato do carvão ativado estimular a atividade biológica e ser regenerado biologicamente (SHER *et al*., 2000).

A esse sinergismo entre lodos ativados e carvão ativado em pó dá-se o nome de processo PACT (POWDERED ACTIVATED CARBON TREATMENT).

Visando a remoção de alguns compostos que apresentam baixa biodegradabilidade ou que conferem toxicidade ao efluente, o processo PACT foi desenvolvido, no início dos anos 70, pela Dupont (BORNHARDT et. al., 1997; SHER et. al., 2000).

Uma das vantagens desse processo é poder ser integrado ao sistema de lodos ativado já existente, com um custo relativamente baixo, além da remoção de cor, amônia, poluentes refratários e matéria orgânica e da estabilidade ao sistema durante choques de carga (ECKENFELDER, 1989; METCALF & EDDY, 1991; SHER et al, 2000).

No processo combinado, o carvão adsorve compostos tóxicos ou inibidores para a atividade biológica, reduzindo a concentração dos mesmos na fase líquida no interior do reator. Isto diminui a inibição ou a toxicidade do substrato, propiciando uma maior atividade microbiológica e conseqüentemente, uma biodegradação adicional. Esse fato explica porque o processo de lodos ativados com CAP é mais resistente a choques de cargas tóxicas (ECKENFELDER, 1980).

A eficiência na remoção dos compostos orgânicos depende da sinergia dos processos de adsorção e degradação biológica. A eficiência depende do mecanismo: ADSORÇÃO – DESSORÇÃO – DIFUSÃO – BIODEGRADAÇÃO.

Existem diferentes argumentos sobre o mecanismo do Carvão Ativado em Pó (CAP) intensificar o processo de lodos ativados. Foi especulado que o sinergismo pode estimular a atividade biológica e/ou a bioregeneração da capacidade de adsorção do carvão ativado. Por outro lado, alguns autores declaram que o incremento observado resulta basicamente da combinação da degradação biológica causada pelo lodo ativado e a adsorção física no carvão ativado (ÇEÇEN, 1994, BORNHARDT et al.,1997).

O Carvão Ativado em Pó é normalmente utilizado para aplicações em fase líquida, em processo do tipo contínuo ou descontínuo (bateladas). Estes sistemas são providos de agitação para manter o pó em suspensão com o líquido a tratar, de modo a ocorrer contato eficiente e o maior aproveitamento possível do Carvão Ativado. Após a adsorção, o pó é separado do líquido por centrifugação, filtração, decantação, ou a combinação destes.

A presença de CAP aumenta a superfície de contato líquido-sólido, onde os micro-organismos, enzimas, compostos orgânicos são adsorvidos formando um ambiente enriquecido para o metabolismo microbiano. A biodegradação é estimulada pelo aumento da concentração de substrato e nutrientes no CAP (ORSHANSKY & NARKIS, 1997).

GUO *et al*. (2006) investigaram o processo de lodos ativados combinado ao carvão ativado em pó na remoção de matéria orgânica de água residuária sintética representando efluentes tratados biologicamente, com adição de 5 $g.L^{-1}$ de CAP no interior do reator e reposição diária de 2,5% CAP. Foi relatado que a reposição de carvão no reator aumenta a atividade biológica e a capacidade de adsorção em que verificou-se uma eficiência de remoção de orgânicos 10 % maior.

ABU-SALAH *et al*. (1996) estudaram a degradação microbiana de fenol (300-1300 $mg.L^{-1}$), p-nitrofenol (50-500 $mg.L^{-1}$), e fenantreno (50-300 $mg.L^{-1}$) adsorvida sobre carvão activado em pó (PAC). Afirmaram que o carvão ativado em pó apresenta a vantagem de atuar como um modulador, pois adsorve imediatamente altas concentrações de compostos tóxicos e regula a concentração disponível para a degradação biológica. Eles realizaram testes de degradação biológica com carvão ativado em pó e com suporte inerte (sem o processo de

adsorção) como areia, e observaram que a atividade biológica era inibida em sistemas de culturas em suspensão com areia.

A adição de CAP confere várias vantagens ao processo, tais como (ECKENFELDER, 1999, METCALF, & EDDY, 2003, SHER et al, 2000).:

- estabilidade ao sistema durante choques de carga;
- redução dos poluentes refratários prioritários;
- remoção de cor e amônia;
- melhora a sedimentabilidade do lodo;
- em algumas aplicações de rejeitos industriais onde a nitrificação é inibida por orgânicos tóxicos, a aplicação de CAP pode reduzir ou eliminar essa inibição biológica (Eckenfelder, 1989, Metcalf & Eddy, 1991, Sher et al, 2000).

O carvão, com a substância adsorvida, permanece no sistema o tempo relativo à idade do lodo, enquanto na ausência do CAP, a substância permanece no sistema por apenas o TRH. Desse modo, a idade do lodo afeta a eficiência do CAP, sendo que para lodos de maior idade, a remoção de orgânicos por unidade de carvão é aumentada.

Segundo Meidl (1997), a biomassa contendo carvão e a idade do lodo são diretamente proporcionais, pois o descarte diário para manter a idade do lodo é constituído de partículas de carvão aglomeradas aos flocos microbianos, o que diminui a concentração acumulada no reator. Assim, de acordo com um balanço de massas realizado para o biorreator contendo carvão ativado, a relação entre a idade do lodo e a biomassa com carvão se dá pela Equação 9.

$$Xca = \frac{Xci \times IL}{TRH} \qquad \textbf{(11)}$$

Onde: Xca = concentração de carvão no interior do reator; Xci = reposição de carvão (por volume de efluente); IL= idade do lodo; TRH= tempo de retenção hidráulica.

2. 5. 1. Alguns trabalhos utilizando o processo PACT®

DeWalle e Chian (1977) apud Qasim & Chiang (1994) reportaram que o processo PACT mostrou maior estabilidade para choques de carga de substâncias tóxicas, melhor separação sólido-líquido, baixa concentração de sólidos suspensos no efluente tratado.

O estudo de Nayar e Sylvester (1978) mostrou a estabilidade do processo PACT para choques de carga de fenol e melhor controle do sistema.

Stenstrom (1984) utilizou o processo PACT para avaliar a melhora no processo de nitrificação no tratamento do efluente de refinaria e, como conclusão, relatou que o CAP aumenta a nitrificação devido à adsorção de compostos tóxicos. Os resultados obtidos experimentalmente pelo autor excluem quaisquer melhorias significativas a partir de outras teorias, como a ocorrência de superfícies preferenciais ou maior bioatividade.

Costa (2003) avaliou o desempenho do processo denominado "PACT" (Powdered Activated Carbon Treatment) visando a remoção de alguns compostos que apresentam baixa biodegradabilidade ou que conferem toxicidade ao efluente da indústria química, bem como, tornar o processo mais estável às variações de carga. Em uma primeira etapa desse trabalho (COSTA et al, 2002), foi acompanhado o desempenho de dois reatores de bancada operados continuamente, um a 25°C e outro a 35°C, com TRH de 20 dias, a fim de avaliar a influência da temperatura no processo de lodos ativados empregado na Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETDI) da Bayer,cujo efluente continha alta salinidade, elevada temperatura e toxicidade. O emprego do CAP ao processo biológico mostrou-se eficiente na remoção de $N\text{-}NH_4^+$ (95%) e 70% de Carbono Orgânico Dissolvido (COD). A eficiência de remoção do teor de fenóis totais e fósforos totais foram superiores em 5% e 10%, respectivamente, para o reator auxiliado com CAP.

Ainda segundo a autora, em uma segunda etapa, o CAP foi adicionado na câmara de aeração da unidade operada a 35°C, pelo fato da última ser a temperatura de operação empregada na ETDI da empresa. O reator à temperatura

de 25°C foi mantido em operação, o qual simulou um processo de lodos ativados sem a adição de CAP. Desse modo, foi possível verificar a contribuição do CAP ao tratamento biológico no reator operado a 35°C, tendo como base o reator a 25ºC, sem CAP. O TRH foi aumentado para 56 h, constatando-se um aumento na remoção de COD (85%) e apreciável remoção de $N\text{-}NH_4^+$ (95%). Segundo a autora, obteve-se melhora na qualidade do lodo, o qual se mostrou menos sensível aos compostos tóxicos presentes no efluente.

Em Hilsdorf (2008), através da aplicabilidade de CAP ao processo biológico, foram avaliadas a remoção de matéria orgânica e a toxicidade em águas residuárias de uma indústria com uma composição de produtos muito diversificada, com despejos líquidos de unidades isoladas de qualidades diversas e que tem como uma das principais matérias-primas nonil fenóis. Houve reduzida remoção de DQO pelos pré-tratamentos de coagulação, floculação e flotação com ar dissolvido (20 a 30%), porém constatou-se que este tratamento é essencial para a redução da toxicidade ao processo biológico. A remoção de DQO por arraste foi de 47-77% e, por adsorção no lodo biológico, foi de 42%.

Em Machado (2010) foi realizado um ensaio de biotratabilidade, em batelada, com duas marcas de carvão para avaliar a eficiência de diferentes dosagens de CAP (1, 2 e 5g/L), bem como a eficiência do processo. O efluente era de refinaria de petróleo, o tempo de batelada foi de 24 horas, o volume reacional de 1 litro, onde 25% era lodo ativado proveniente da mesma refinaria. De acordo com os resultados encontrados, foi possível verificar que o efluente tratado com CAP adicionado aos biorreatores apresentaram menores valores finais quando comparados aos valores do biorreator controle. Os percentuais de remoção encontrados foram de 85 a 95% para DQO solúvel, e cerca de 90% para nitrogênio amoniacal.

O processo PACT vem sendo utilizado internacionalmente por diversas empresas: DuPont, General Electric, Nalco, BPOil, entre outras (ZIMPRO SYSTEMS). A Tabela 4 apresenta resultados referentes aos efluentes de algumas destas empresas.

Tabela 4 - Resultado do Desempenho do sistema PACT® para efluentes contendo compostos orgânicos, assim como os valores recomendados de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA). (Fonte: Adaptado de Siemens Water Technologies).

Compostos	**Uso do Processo PACT**		**EPA (µg/L)**
	Afluente (µg/L)	**Efluente (µg/L)**	
Acrilonitrila	11700	-	96
Benzeno	290	1	37
Clorobenzeno	31	5	15
2-clororofenol	31,9	0,05	31
2,4diclorofenol	19	1,33	39
Tetracloreto de Carbono	860	1	18
1,2,4Ttriclorobenzeno	210	0,21	68

Para todos os compostos orgânicos citados na Tabela 4, foi verificado que os valores pós-tratamento foram reduzidos alcançando valores menores do que os recomendados pela EPA. Tal fato evidencia que o processo PACT® mostrou-se eficiente na remoção dos poluentes oriundos dos processos industriais, pois.

2. 5 .1 .1 – Uso do PACT relacionado a lixiviados

Aghamohammadi et. al. (2007) realizaram um estudo para investigar a biodegradação aeróbica e semi-aeróbica em lixiviados, com adição de carvão ativado em pó (PACT) e sem a adição de carvão. Os ensaios foram mantidos à temperatura ambiente e pH entre 6,0 e 7,0, diferentes tempos de retenção hidráulica (0,92, 1,57 e 2,22 d) e diferentes concentrações de DQO (750, 1800 e 2850mg/L) de DQO afluente foram aplicados para este estudo Os resultados mostraram melhor desempenho do reator com adição de CAP, além de maiores remoções de DQO, cor e de nitrogênio amoniacal.

Borges e Freitas (2009) avaliaram o carvão ativado no tratamento biológico de lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho. No tratamento do lixiviado bruto, o uso de lodo ativado combinado com CAP na concentração de 5g/L removeu 37% do N-NH_3, 70% da turbidez e 70% da DQO. Na concentração de 10g/L removeu 43% do nitrogênio amoniacal, 70% da turbidez e 80% da DQO, apresentando boas perspectivas de tratamento.

Em estudos realizados por Aziz et. al. (2011), foram utilizados três variações de reatores em batelada (SBRs) para o tratamento de lixiviado de aterro na Malásia. Estes reatores foram nomeados como NPAC-SBR (sem carvão ativado em pó), PAC-SBR (com carvão ativado em pó) e DRS-SBR (com carvão, duplo ciclo de aeração e decantação). Os resultados mostraram que os reatores PAC-SBR e DRS-SBR apresentaram melhores desempenhos. Para NPAC-SBR, os valores de remoção para volume de lodo (334.4mL/g), total de sólidos secos no lodo (1,06%), a energia de aeração (0%), amônia removida (89,4%), demanda química de oxigênio (42,9%), cor (10,2%) e total de sais dissolvidos (35.9%) foram menores que em DRS-SBR, onde os valores alcançaram de volume de lodo (27,5 mL/g), total de sólidos secos no lodo (2,01%), a energia de aeração (64,03%), amônia removida (85,5%), demanda química de oxigênio (50,4%), cor (45%) e total de sais dissolvidos (38.3%). Reatores DRS-SBR exibiram uma melhoria signicativa no tratamento de lixiviados de aterros, comparado com o NPAC-SBR.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3 – Materiais e Métodos

3. 1. - Efluente utilizado

Este estudo foi realizado com os lixiviados (chorumes) provenientes do Aterro Metropolitano de Gramacho, Duque de Caxias (RJ), e do Aterro Gericinó, (situado no bairro de Bangu, Rio de Janeiro, RJ). O lixiviado de Gericinó só foi utilizado na última etapa (EB10) do trabalho. As amostras foram coletadas e entregues ao Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes – Labtare (EQ/UFRJ), em bombonas de 20 litros, mantidas em temperatura ambiente até sua utilização. Todas as análises e experimentos descritos a seguir foram realizados no Labtare/EQ/UFRJ.

3. 1. 1 - Caracterização do Lixiviado:

A caracterização dos lixiviados foi feita com base nos seguintes parâmetros (APHA, 2005): Alcalinidade, Nitrogênio Amoniacal, Carbono Orgânico Total (COT), Cloreto, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, Turbidez e Absorvância em 254nm, essa última fornece uma indicação do conteúdo de matéria orgânica aromática (APHA, 2005).

3. 2. - Lodo utilizado nos ensaios

Originalmente, o lodo ativado foi oriundo de uma refinaria de petróleo, porém ele passou por um período de aclimatação com o lixiviado (aumentando a sua proporção com o tempo). Ao longo de todo o período experimental, um reservatório com a biomassa permaneceu sob aeração tendo como alimentação o lixiviado (Figura 13).

Figura 13: Reservatório com biomassa para aclimatação com lixiviado

O lodo foi aclimatado em um volume de, aproximadamente, 2 litros de lixiviado acidulado em pH 6,5 – 7,0, mantido sob aeração de compressores de aquário, a temperatura ambiente.

A cada 48h a aeração era interrompida, todo sobrenadante era recolhido, descartado e, então, o volume era completado (para 2 litros) com um novo lixiviado também em pH 6,5 - 7,0.

3. 3 – Etapas do Estudo

3. 3. 1. - Avaliação preliminar: Escolha do Carvão Ativado

Para seleção do carvão ativado a ser utilizado como adsorvente nos ensaios em sistema de batelada, foram realizados quatro experimentos para obtenção de isotermas de adsorção, com objetivo de avaliar a remoção das substâncias resistentes ao tratamento biológico em contato com o carvão ativado em pó. Foi utilizada a metodologia ASTM 3860-98, utilizando o Carvão Ativado em Pó (CAP) das marcas Carbomafra, Brasilac e Norit, cujos dados de origem estão apresentados na Tabela 5. Para o lixiviado oriundo do A. M de Gramacho, foram

testados os três CAPs, enquanto que para o lixiviado oriundo de Gericinó, foi avaliado apenas o CAP Norit.

Tabela 5 – Origem e fabricação dos Carvões utilizados

CARVÃO	ORIGEM	FABRICAÇÃO
Carbomafra (Tipo: 118 CB AS nº170)	Vegetal (madeira)	Nacional
Brasilac (Tipo: Carbonado Kapa L)	Vegetal (nó de pinho)	Nacional
Norit (Tipo: Sae Super E114)	Betuminoso	Importado

Nos experimentos foram utilizadas as seguintes concentrações de carvão ativado em pó: 0,1; 0,4; 0,7; 1,0; 3,0; 5,0 g/L e um volume de amostra de 100 mL. Ambos os carvões foram secos, previamente, por 4 horas, em estufa, a 130ºC. Os ensaios foram realizados em uma mesa agitadora (shaker), sob agitação de 170 rpm, a 25ºC e amostras foram retiradas nos tempos de contato de 2 e 24horas, onde foram analisados nitrogênio amoniacal, DQO, COT e Absorvância em 254nm.

Apesar da metodologia ASTM 3860-98 recomendar 2 horas para o ensaio, o tempo de 24 horas também foi avaliado devido à composição química complexa do lixiviado, o que poderia tornar a adsorção mais lenta.

3. 3. 1. 1 - Caracterização dos carvões ativados utilizados nos ensaios biológicos

Machado (2010) e Lopes (2011) fizeram a caracterização textural dos carvões Norit e Carbomafra, os mesmos utilizados nesse trabalho. A seguir são apresentados os principais dados das caracterizações destes CAPs.

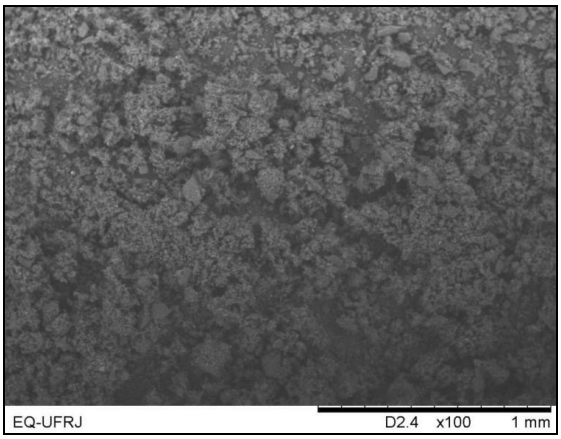
A área superficial BET (Brunauer, Emmet e Teller) é uma análise que fornece a área de adsorção, volume e tamanhos de poro do carvão, através de curvas de adsorção-dessorção de N_2 (gasoso). A Tabela 6 fornece os resultados dos carvões utilizados nesse estudo.

Tabela 6 - Resultados de Área Superficial e Porosidade. Fonte: Machado (2010)

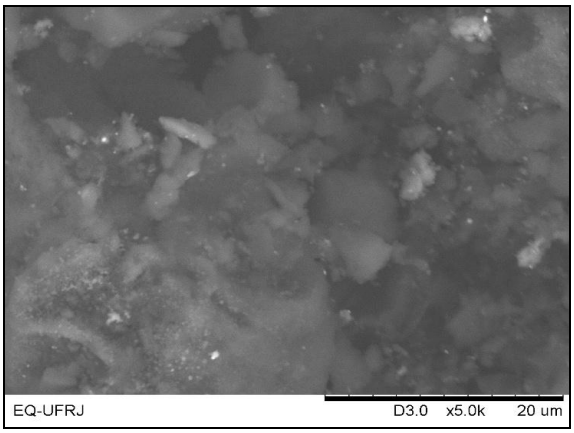
Parâmetros de Caracterização		Carvão Norit	Carvão Carbomafra
Área Superficial	**Área BET**	958,16 m²/g	726,68 m²/g
	Área Microporo	722,23 m²/g	560,59 m²/g
	Área Externa	235,93 m²/g	166,08 m²/g
Volume de poro	**Volume microporo**	0,347 cm³/g	0,266 cm³/g
Tamanho de poro	**Tamanho microporo**	28,06 Å	25,6 Å

Segundo Machado (2010), ambos os carvões apresentam valores de área indicativos de bons adsorventes, porém, o carvão Norit mostra área superior ao do Carbomafra. Adicionalmente, o formato das curvas de isoterma de adsorção-dessorção de N_2(g) mostraram que o carvão da Norit, a adsorção é mais favorável.

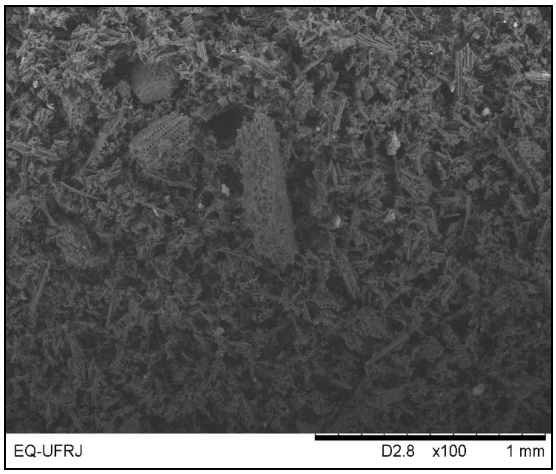
A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) representa uma ferramenta para conhecer a textura do carvão, forma das partículas, a uniformidade do material e dentre outras características morfológicas (Machado, 2010). A Figura 14 ilustra micrografias dos carvões utilizados nesse estudo.



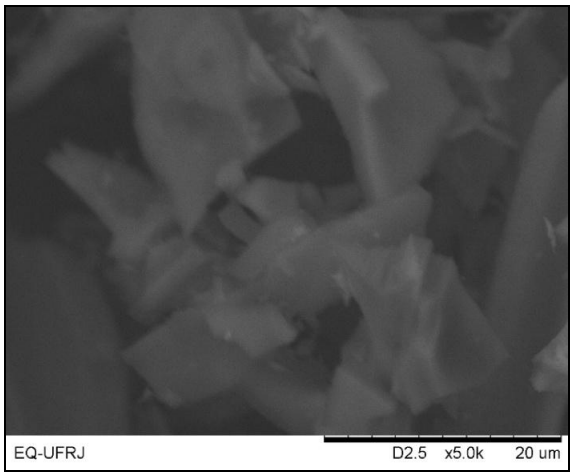
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 14: Micrografias das partículas de Carvão Norit (a) aumento de 100 vezes; (b) aumento de 5000 vezes. Carvão Carbomafra (c) aumento de 100 vezes; (d) aumento de 5000 vezes.
Fonte: Machado (2010)

Machado (2010) concluiu que o CAP Norit possui partículas finamente divididas que se encontram aglomeradas de maneira uniforme, apresentando uniformidade na sua estrutura, possuindo flocos arredondados. O CAP Carbomafra apresenta partículas de tamanhos diversificados.

A difração de raios-X mostra os diferentes elementos químicos presentes nos adsorventes utilizados. De acordo com as análises de Machado (2010), foi verificado para os dois carvões picos em regiões de absorção muito semelhantes, indicando presença de alto teor de óxido de silício (quartzo), que pode ser derivado do processo de fabricação de carvão. Ainda segundo a autora, o carvão Carbomafra apresenta enxofre em sua estrutura, o qual pode estar presente no material que deu origem a esse carvão ou mesmo no seu processo de ativação

A avaliação de química de superfície do carvão Carbomafra foi realizada no trabalho de Lopes (2011) que chegou a conclusão de carvões ativados de origem lignocelulósica apresentam bandas típicas de grupos funcionais como hidroxilas, éters e aldeídos. Além disso, foram observados ligações C=C em aromáticos substituídos.

Por último, pela análise de voláteis, Machado (2010) verificou que o carvão Norit apresenta maior quantidade de carbono (81%) que o carvão Carbomafra (43%), o que pode aumentar seu desempenho na aplicação como adsorvente de poluentes.

3. 3. 2. – Ensaios de Biotratabilidade (EB)

De posse dos resultados das etapas anteriores, os carvões da marca Carbomafra e Norit foram utilizados em ensaios de Biotratabilidade aeróbia em batelada, com diferentes massas de carvão. Tais carvões foram escolhidos por apresentarem as melhores remoções de substâncias recalcitrantes no ensaio de adsorção realizado na etapa anterior.

O objetivo destes ensaios foi avaliar as diferentes dosagens de carvão ativado em pó quando adicionado o lodo ativado e avaliar a eficiência do processo.

Visando à otimização do processo de remoção de matéria orgânica foram realizados nove diferentes ensaios de biotratabilidade usando o lixiviado do A.M de Gramacho e um ensaio de biotratabilidade utilizando o lixiviado oriundo do Aterro de Gericinó. A mudança de lixiviado visou à obtenção de melhores resultados na eficiência da remoção da matéria orgânica e, o lixiviado de Gericinó só foi utilizado em um ensaio devido a sua disponibilidade na época da realização dos ensaios de biotratabilidade.

Em todos os ensaios o CAP foi seco por 4h, em estufa a 130°C, foram feitos ensaios controle (apenas o lixiviado bruto sob aeração), os testes foram realizados em duplicata e todas as amostras foram filtradas antes de analisadas, para remoção de interferentes.

A Tabela 7 ilustra um resumo de todos os ensaios de biotratabilidade realizados. Ressalta-se que as modificações operacionais foram realizadas para melhorar a eficiência do processo.

Tabela 7 - Resumo das condições operacionais dos diferentes EB

Etapas dos Ensaios	Origem do Lixiviado	CAP utilizado	Pré-tratamento da amostra	Condições	Tempo de Operação (dias)
EB 1	Aterro Metrop. Gramacho	CARBOMAFRA	Nenhum	Ensaio cinético Sem Reposição de Carvão Xca = 3, 5 e 10g/L* IL=∞ (sem purga de lodo) Vol. reacional= 100mL	5
EB2				Tempo de batelada= 24h Sem Reposição de Carvão Xca = 3, 5 e 10g/L* IL=∞ (sem purga de lodo) Vol. reacional= 100mL	8
EB3				Tempo de batelada= 24h Sem Reposição de Carvão Xca = 3, 5 e 10g/L* IL=∞ (sem purga de lodo) Vol. reacional= 300mL	8
EB4		Carbo-mafra e Norit		Tempo de batelada= 24h Sem Reposição de Carvão Xca = 3, 5 e 10g/L* IL=∞ (sem purga de lodo) Vol. reacional= 100mL	8
EB5		NORIT	Arraste de Amônia	Tempo de batelada= 48h Sem Reposição de Carvão Xca = 3, 5 e 10g/L* IL=∞ (sem purga de lodo) Vol. reacional= 300mL	15
EB6				Tempo de batelada= 24h Reposição de Carvão=Xci=100 e 167 mg/L** Xca = 3 e 5 g/L* IL=30 dias Vol. reacional= 300mL	22

Continuação da Tabela 7 - Resumo das condições operacionais dos diferentes EB

EB7				Tempo de batelada= 48h Reposição de Carvão=Xci=100 e 167 mg/L** Xca = 3 e 5 g/L* IL=60 dias Vol. reacional= 300mL	22
EB8				Tempo de batelada= 48h Reposição de Carvão=Xci=50 e 83,5 mg/L** Xca = 3 e 5 g/L* IL=120 dias Vol. reacional= 300mL	20
EB9			Arraste de amônia + coagulação/ floculação	Tempo de batelada= 48h Reposição de Carvão=Xci=50 e 83,5 mg/L** Xca = 3 e 5 g/L* IL=120 dias Vol. reacional= 300mL	34
EB10	Aterro Gericinó		Nenhum	Tempo de batelada= 48h Reposição de Carvão=Xci=50 e 83,5 mg/L** Xca = 3 e 5 g/L* IL=120 dias Vol. reacional= 300mL	20

IL=Idade do Lodo

*g de carvão por litro de volume útil do reator

** mg de carvão por litro de efluente alimentado

3. 3. 2. 1. – Ensaios de Biotratabilidade 1 (EB1)

Os ensaios de biotratabilidade (EB1) foram realizados com o propósito de avaliar o decaimento da concentração de matéria orgânica com o tempo. Foi utilizado apenas com o carvão Carbomafra, por não dispor de quantidade suficiente do carvão Norit na época do ensaio.

Foram monitorados, simultaneamente, cinco diferentes testes (Figura 15), durante cinco dias, cujas identificações estão mostradas na Tabela 8.

Figura 15: Testes operando em sistema aeróbio de batelada (EB1)

Tabela 8 – Identificações dos testes dos Ensaios de Biotratabilidade 1, 2 e 3

IDENTIFICAÇÕES	CONCENTRAÇÕES
Controle - A e B	Lixiviado Bruto (Controle)
Lodos Ativados(LA) - A e B	Lixiviado + Biomassa (Lodo)
PACT 3 g/L - A e B	Lixiviado + Biomassa + 3,0g/L CAP Carbomafra
PACT 5 g/L - A e B	Lixiviado + Biomassa + 5,0g/L CAP Carbomafra
PACT 10 g/L - A e B	Lixiviado + Biomassa + 10,0g/L CAP Carbomafra

A e B são as duplicatas

Durante todo o período operacional, não houve reposição de carvão e nem de lixiviado nos sistemas. Foram utilizadas 3,0g/L, 5,0g/L e 10,0g/L de CAP, 20% de Biomassa (Lodo decantado) e um volume reacional de 100 mL, cujo pH foi mantido entre 6,5 e 7,0.

A cada 24 h, era retirada uma alíquota da suspensão, que era filtrada e submetida às análises de nitrogênio amoniacal, DQO, COT e Absorvância a 254 nm. Os ensaios foram realizados em uma mesa agitadora incubadora (Figura 15), sob agitação de 170 rpm, controlada a 25ºC.

Os cálculos de percentuais de remoção de poluentes foram realizados de acordo com a fórmula apresentada na equação 12:

$$remoção\ (\%) = \frac{Ci - Cf}{Ci} * 100 \qquad (12)$$

Onde: C_i e C_f representam os valores inicial e final de poluente, respectivamente. Cabe ressaltar que o valor de C_i está relacionado ao ensaio controle e o valor de C_f aos ensaios tratados (Lodos Ativados, PACT 3,0g/L, PACT 5,0g/L e PACT 10,0g/L).

3. 3. 2. 2. – Ensaios de Biotratabilidade 2 e 3 (EB2 e EB3)

Os ensaios de biotratabilidade 2 e 3 foram realizados simulando um reator RBS, com tempo de aeração de 24 horas. As etapas de decantação, drenagem do efluente e reposição do efluente somavam, em média 0,5 hora. A Figura 16 ilustra os ensaios realizados.

A identificação dos frascos segue a mesma regra apresentada na Tabela 8. O CAP utilizado nessas etapas foi o Carbomafra. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Figura 16: Testes operando em sistema aeróbio de batelada, no EB2

Nessa etapa, os ensaios foram realizados em provetas munidas de aeração por meio de compressores de aquário. A diferença entre os ensaios EB2 e EB3 foi o volume reacional, sendo 100 mL para EB2 e 300 mL para EB3. O pH foi mantido na faixa de 6,5 – 7,0. Os ensaios foram realizados por 8 dias, sendo que a cada drenagem do efluente, eram coletadas amostras para realização de nitrogênio amoniacal, DQO, COT e absorvância em 254 nm. Ressalta-se que durante todo o período experimental de EB2 e EB3, não foi reposto carvão, admitindo-se pequena a perda durante a drenagem.

3. 3. 2. 3. – Ensaios de Biotratabilidade 4 (EB4)

O ensaio 4 (Figura 17) teve como objetivo comparar o desempenho dos CAPS Carbomafra e Norit. Os testes realizados estão identificados na Tabela 9.

Figura 17: Ensaios com os CAPs Carbomafra e Norit.

Tabela 9 – Identificações dos testes do Ensaio de Biotratabilidade 4

IDENTIFICAÇÕES	CONCENTRAÇÕES
Controle - A e B	Lixiviado Bruto (Controle)
LA – A e B	Lixiviado + Biomassa (Lodo)
PACT 3g/L Carbomafra – A e B	Lixiviado + Biomassa + 3,0g/L CAP Carbomafra
PACT 5g/L CArbomafra – A e B	Lixiviado + Biomassa + 5,0g/L CAP Carbomafra
PACT 10g/L Carbomafra – A e B	Lixiviado + Biomassa + 10,0g/L CAP Carbomafra)
PACT 3g/L Norit – A e B	Lixiviado + Biomassa + 3,0g/L CAP Norit
PACT 5g/L Norit – A e B	Lixiviado + Biomassa + 5,0g/L CAP Norit
PACT 10g/L Norit – A e B	Lixiviado + Biomassa + 10,0g/L CAP Norit

Os ensaios foram realizados em uma mesa agitadora incubadora, com temperatura mantida a 25 °C, sob agitação de 170 rpm e volume reacional de 100 mL. As condições operacionais são as mesmas da etapa anterior.

3. 3. 2. 4. – Ensaios de Biotratabilidade 5 (EB5)

Essa etapa foi realizada para avaliar a interferência da elevada concentração de amônia no efluente. Para isso, preliminarmente aos ensaios de biotratabilidade foi realizado um arraste de amônia, utilizando metodologia desenvolvida por Moura (2008). O lixiviado foi submetido à aeração por compressores de aquário à temperatura na faixa de 70 - 80°C, em um banho Maria (Figura 18). O arraste de amônia foi realizado em capela.

Figura 18: Esquema experimental do arraste de amônia.

Os ensaios de biotratabilidade foram realizados em proveta, com volume reacional de 300 mL e tempo de batelada de 48 horas, para avaliar se havia alguma melhoria no desempenho do sistema. Nessa etapa, foi utilizado apenas o CAP Norit, sem reposição durante os 15 dias de experimento.

3. 3. 2. 5. – Ensaios de Biotratabilidade 6 (EB6)

Esse ensaio teve como objetivo avaliar a implementação de reposição de 100mgCAP/L de efluente nos reatores com 3,0gCAP/L, e 167mgCAP/L de efluente nos reatores com 5,0gCAP/L. Para isso foi realizada diariamente a purga do lodo para manter a idade do lodo em 30 dias, segundo a Equação 11.

Dessa etapa em diante, o carvão ativado utilizado foi da marca Norit, por apresentar melhores resultados. As concentrações de CAP nos reatores avaliadas foram 3 e 5 g/L. Os reatores operaram por 22 dias. O tempo de batelada foi de 24 horas. Em relação à etapa anterior, o tempo da batelada foi reduzido para avaliar se a introdução de carvão fresco aumentava a eficiência do tratamento em um menor tempo de operação. Os experimentos foram realizados em proveta, com 20% de lodo e aerado por meio de compressores de aquário. O pH foi mantido na

faixa de 6,5-7,0. O monitoramento analítico foi realizado pelas análises de nitrogênio amoniacal, COT, DQO e absorbância a 254 nm.

A Figura 19 ilustra os ensaios e a Tabela 10 resume a identificação dos testes de EB6

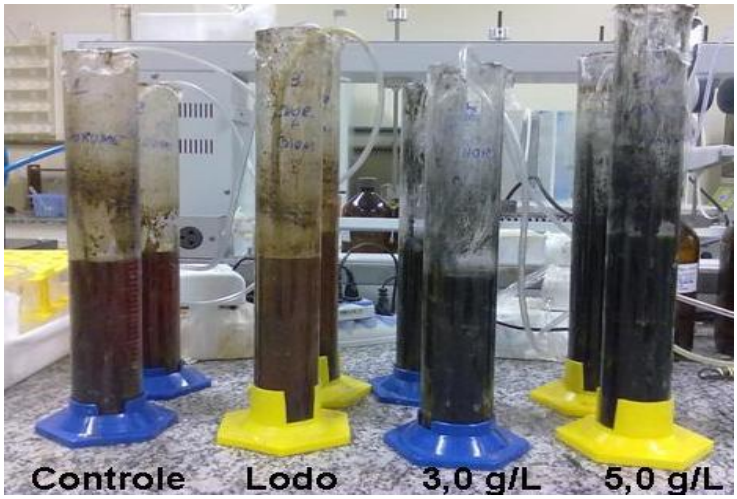


Figura 19: Testes operando em sistema aeróbio de batelada, no EB6.

Tabela 10 – Identificações dos testes dos Ensaios de Biotratabilidade 6

IDENTIFICAÇÕES	CONCENTRAÇÕES
Controle – A e B	Lixiviado Bruto (Controle)
LA – A e B	Lixiviado + Biomassa (Lodo)
PACT 3g/L – A e B	Lixiviado + Biomassa + 3,0g/L CAP Norit
PACT 5g/L – A e B	Lixiviado + Biomassa + 5,0g/L CAP Norit

3. 3. 2. 6. – Ensaios de Biotratabilidade 7 (EB7)

Nesta etapa, foram mantidas as condições do EB6, exceto o tempo de batelada que foi aumentado para 48 horas e, para manter as mesmas reposições da EB6, a idade do lodo também foi aumentada para 60 dias, segundo a equação 11. Os reatores foram operados por 22 dias. As modificações realizadas tiveram o objetivo de aumentar a eficiência dos reatores.

3. 3. 2. 7. – Ensaios de Biotratabilidade 8 (EB8)

Nessa etapa, foram mantidas todas as condições de EB7, exceto a idade do lodo que aumentou para 120 dias, com isso a reposição caiu à metade, sendo reposto 50mgCAP/L de efluente nos reatores com 3,0gCAP/L, e 83,5mgCAP/L de efluente nos reatores com 5,0gCAP/L (de acordo com a equação 11). Os reatores foram operados por 20 dias.

3. 3. 2. 8. – Ensaios de Biotratabilidade 9 (EB9)

Nessa etapa, foram mantidas todas as condições de EB8, exceto que foi introduzido a coagulação/floculação após o arraste de amônia como pré-tratamento. Dessa forma, o lixiviado antes de passar ao tratamento biológico, sofria um arraste para retirar a amônia em excesso e a coagulação/floculação para diminuir o elevado teor de matéria orgânica recalcitrante.

A coagulação/floculação foi realizada em aparelho “Jar-test” (Modelo Nova Ética), conforme ilustra a Figura 20, com capacidade para a realização simultânea de até seis ensaios.

Figura 20: Aparelhagem de “Jar-Test” utilizada nos experimentos de coagulação/floculação

Os valores e condições ótimas utilizados neste processo de coagulação/floculação (pH ótimo, escolha do agente coagulante, concentração do coagulante, velocidade e tempo de misturas lenta e rápida) foram realizados baseados nas metodologias descritas em Cheibub (2009) que estão ilustrados na Tabela 11.

Tabela 11 – Condições ótimas para a realização do processo de Coagulação/Floculação

Condições	Valores
pH ótimo	4
Concentração do Coagulante (Cloreto Férrico Hexahidratado)	1228 mg/L
Tempo de mistura rápida	30 seg
Velocidade de mistura rápida	150 rpm
Tempo de mistura lenta	20 min
Velocidade de mistura lenta	50 rpm
Decantação	30 min

Para todos os procedimentos foi utilizado como coagulante inorgânico uma solução de Cloreto Férrico, preparado com cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3.6H_2O$) da marca VETEC.

Os cálculos de percentuais de remoção de poluentes, nesta etapa, também foram realizados de acordo com a fórmula apresentada na equação 12:

Ao final do procedimento, o clarificado (sobrenadante) foi coletado e analisado para valores de Nitrogênio Amoniacal, COT, DQO e Absorvância em 254nm. Os reatores biológicos alimentados com esse efluente operaram por 34 dias.

3. 4. 2. 9. – Ensaios de Biotratabilidade 10 (EB10)

No último conjunto de ensaios, estes foram realizados utilizando o lixiviado oriundo do Aterro de Gericinó, com as condições idênticas ao EB9, excetuando que o lixiviado foi utilizado sem pré-tratamento. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, em provetas aeradas por meio de compressores de aquário, com volume reacional de 500 mL (Figura 21). A Tabela 12 ilustra a identificação dos ensaios nessa fase. Os ensaios duraram 20 dias.

Tabela 12 – Identificações dos testes dos Ensaios de Biotratabilidade 10

IDENTIFICAÇÕES	CONCENTRAÇÕES
Controle – A e B	Lixiviado Bruto (Controle)
LA – A e B	Lixiviado + Biomassa (Lodo)
PACT 3g/L – A e B	Lixiviado + Biomassa + 3,0g/L CAP Norit
PACT 5g/L – A e B	Lixiviado + Biomassa + 5,0g/L CAP Norit

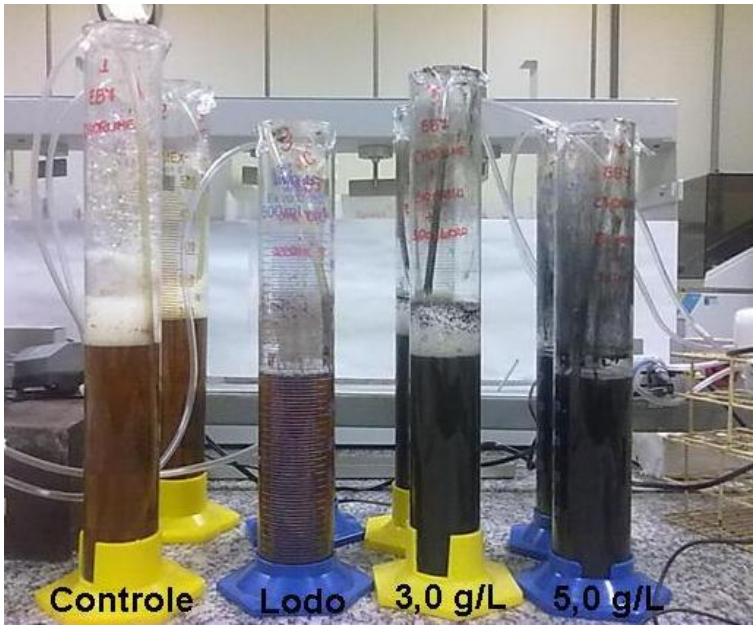


Figura 21: Testes operando em sistema aeróbio de batelada, no EB10

3. 4 - Metodologia Analítica

A Tabela 13 ilustra os parâmetros e as respectivas metodologias utilizadas neste trabalho.

Tabela 13 - Parâmetros e metodologias analíticas utilizadas neste trabalho

Parâmetros	Método (APHA,2005)
DQO	5220-D (Espectrofotômetro Hach DR2800 e reactor Hach)
DBO	5210-B
COT	5310-C (TOC Analyzer-Hipertoc 1000)
Absorvância (254nm)	5910-B (Shimadzu UV mini 1240)
$N\text{-}NH_3$	4500-E (Orion 4 star Thermo pH Ise portable)
Alcalinidade	2320-B
Cloreto	4500-B
pH	4500-B (pHmetro microprocessador Quimis)

3. 4. 1. – Microscopia Óptica

A fim de avaliar as características microscópicas dos sólidos dos biorreatores estudados, foram realizadas análises de microscopia óptica no lodo ativado e no carvão ativado em pó agregado ao lodo ativado utilizados no sistema de tratamento em batelada seqüencial.

As análises de microscopia foram feitas com a mistura do interior dos reatores, utilizando lâminas a fresco, com aumentos de 100, 200 e 400 vezes com o Microscópico Trinocular Plan Quimis, modelo C7885K.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 – Resultados e Discussão

4. 1. – Caracterização do Lixiviado

A seguir serão apresentados os resultados de caracterização dos efluentes utilizados na etapa de escolha do carvão, assim como nos ensaios de biotratabilidade. A Tabela 14 ilustra a caracterização dos lixiviados do A. M. de Gramacho e do Aterro de Gericinó.

Tabela 14 - Parâmetros de caracterização dos lixiviados do A. M. de Gramacho e do A. Gericinó

Parâmetros	A. M. Gramacho		A. Gericinó
	Faixa	Valor Médio	Valores
Absorvância em 254 nm	23,03 – 30,25	26,64	11,4
Alcalinidade Total (mg $CaCO_3$/L)	8115 - 9627	8871	5506
Nitrogênio Amoniacal (mg[N-NH_3]/L)	1221 - 9413	5317	1181
COT (mgC/L)	835 - 1428	1132	616,4
Cloretos (mgCl/L)	3812 - 4321	4067	2563
DBO_5 (mgO_2/L)	40,4 – 62,6	51,5	*
DQO (mgO_2/L)	2151 - 3946	3049	1863
pH	8,03 – 8,18	8,10	8,36
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	583 - 600	591,5	*
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	400 – 550	475	*
Sólidos Totais (mg/L)	12533 - 26033	19283	*
Turbidez	41,0 – 46,4	43,7	30,5
DBO_5/DQO	0,017**		*
DQO/COT	2,69**		3,0**

* não realizado; ** razão obtida através do valor médio

Pode-se observar que embora haja grande variação nas características dos lixiviados, a concentração de matéria orgânica é geralmente elevada, assim como o teor de nitrogênio amoniacal. O pH encontra-se na faixa básica, o que está de acordo com as características dos aterros em questão.

Pela quantidade dos parâmetros de caracterização do lixiviado, é possível fazer algumas relações entre os mesmos. As principais relações são DBO/DQO, que indica biodegradabilidade do lixiviado, e DQO/COT, que torna possível indicar qual o grau de oxidação do carbono orgânico dissolvido (SONNENBERG et. al., 1995 apud SOUZA e DALVI, 2002).

Além disso, a DBO_5 foi baixa, resultando em uma baixa razão DBO_5/DQO confirmando a baixa biodegradabilidade deste lixiviado. Esta análise está de acordo com Flerck (2003) que afirma que esta relação pode assumir valores na faixa de 0,4 a 0,6, indicando que a matéria orgânica presente no lixiviado é facilmente degradável. Quando a faixa diminui e fica entre 0,05 e 0,2 ou, até, abaixo desses valores, pode ser um indicativo de que o lixiviado é de difícil degradabilidade, por conter ácidos húmicos e fúlvicos (TCHOBANOGLOUS at. al., 1993).

De acordo com Felici (2010), lixiviados mais estabilizados, provenientes de aterros mais antigos, como é o caso dos aterros citados na tabela acima, caracterizam-se por possuir uma maior quantidade de compostos recalcitrantes, que resistem à biodegradação e tendem a persistir e se acumular no ambiente.

4. 2. – Etapas do Estudo

4. 2. 1. - Avaliação preliminar: Escolha do Carvão Ativado

Os ensaios de adsorção, para a obtenção de isotermas, foram realizados com três diferentes marcas de carvões ativados em pó - Carbomafra, Brasilac, Norit – e com dois lixiviados de procedências distintas – Gramacho e Gericinó, sendo que para o primeiro foram avaliados todos os carvões e para o segundo,

apenas o da Norit. Os resultados após 2 e 24 horas de ensaios estão apresentados nas Tabelas 15 a 18.

Tabela 15: Ensaio de adsorção em CAP Carbomafra e lixiviado do A. M. de Gramacho, após 2 e 24 horas de ensaio

Dosagem Carbomafra (g/L)	**2 Horas**				**24 Horas**			
	$N\text{-}NH_3$ (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs. 254nm	$N\text{-}NH_3$ (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs. 254nm
Controle (sem carvão)	1798	1388	3376	23,7	1565	1201	3128	24
0,1	1790	1349	3306	23	1363	1119	3014	22,9
0,4	1733	1297	3225	22,7	1359	1102	2991	22,2
0,7	1660	1203	3190	22,1	1363	1089	2993	20,6
1,0	1576	1135	3128	21,4	1302	1069	2493	19
3,0	1597	1107	2758	18,7	1277	918	2196	17,4
5,0	1565	973	2430	15,8	1258	784	1810	14,4

Tabela 16: Ensaio de adsorção em CAP Brasilac e lixiviado do A. M. de Gramacho, após 2 e 24 horas de ensaio

Dosagem Brasilac (g/L)	**2 Horas**				**24 Horas**			
	$N\text{-}NH_3$ (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs. 254nm	$N\text{-}NH_3$ (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs. 254nm
Controle (sem carvão)	1764	1240	3326	27,2	1552	1260	3095	24,5
0,1	1681	1234	3260	23,1	1489	1227	3086	24,1
0,4	1618	1222	3208	23	1526	1172	3025	23,7
0,7	1115	1107	3132	22,4	1247	1081	2986	23,3
1,0	1233	1179	3060	23,3	1342	1114	2795	23,1
3,0	1270	1004	2741	20,8	1344	980	2511	20,2
5,0	1343	996	2548	17,6	1366	880	2291	18,2

Tabela 17: Ensaio de adsorção em CAP Norit e lixiviado do A. M. de Gramacho, após 2 e 24 horas de ensaio

Dosagem Norit (g/L)	2 Horas				24 Horas			
	$N\text{-}NH_3$ (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs. 254nm	$N\text{-}NH_3$ (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs. 254nm
Controle (sem carvão)	347,7	1377,9	3735	26,18	284,7	1304	3040	29,31
0,1	310,4	1302,3	3537,5	25,44	149,1	1207,4	2932,5	28,05
0,4	306,8	1259,1	3360	24,01	144,5	1174,8	2935	26,39
0,7	305,6	1224,4	3327,5	23,54	137,4	1115	2952,5	24,1
1,0	299,6	1150,1	3215	23,52	116,5	1003,9	2785	23,9
3,0	285,9	901,2	2490	21,13	106,9	806,5	1935	15,38
5,0	281,4	705,4	1950	14,82	92,5	602	1437,5	9,23

Tabela 18: Ensaio de adsorção em CAP Norit e lixiviado do A. de Gericinó, após 2 e 24 horas de ensaio

Dosagem Norit (g/L)	2 Horas				24 Horas			
	$N\text{-}NH_3$ (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs. 254nm	$N\text{-}NH_3$ (mg/L)	COT (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs. 254nm
Controle (sem carvão)	217,3	588,6	1911,66	7,97	175,8	591,7	1856,66	8,89
0,1	215,6	540,7	1501,66	7,03	112,0	585,2	1790	7,01
0,4	213,1	524,1	1445	7,09	107,3	560,8	1713,33	6,49
0,7	211,4	466,9	1383,33	6,09	106,5	475,8	1563,33	5,64
1,0	191,7	440	1015	5,25	102,8	433,2	1395	4,46
3,0	190,2	271,2	660	2,56	100,4	285,8	783,33	2,27
5,0	188,7	263,5	545	1,45	99,6	188,1	566,66	1,02

As remoções mais significativas ocorreram para as dosagens maiores que 3 g/L, diante disso, para melhor entendimento dos resultados obtidos, a Tabela 19 ilustra os resultados de eficiência de remoção para as dosagens de 3,0 e 5,0 g/L.

Tabela 19 – Eficiências de remoção de matéria orgânica recalcitrante, através dos parâmetros COT, DQO e Absorvância nos ensaios de Isotermas com concentração de CAP de 3g/L e 5g/L, nos tempos de 2 e 24 horas.

Ensaios		2 horas				24 horas			
		N-NH_3 (%)	**COT (%)**	**DQO (%)**	**Abs. (%)**	**N-NH_3 (%)**	**COT (%)**	**DQO (%)**	**Abs. (%)**
CAP Carbomafra e lix. do A. M. de Gramacho	**3,0g/L**	11	20	18	21	18	24	30	27
	5,0g/L	13	30	28	33	20	35	43	40
CAP Brasilac e lix. do A. M. de Gramacho	**3,0g/L**	28	19	17	23	13	22	19	18
	5,0g/L	24	20	24	35	12	30	26	26
CAP Norit e lix. do A. M. de Gramacho	**3,0g/L**	18	34	33	19	62	38	36	48
	5,0g/L	20	49	48	43	68	54	53	69
CAP Norit e lix. do A. de Gericinó	**3,0g/L**	12	51	57	68	43	54	65	74
	5,0g/L	13	55	71	82	44	68	69	89

A partir da análise dos dados da tabela 19, a escolha do carvão ativado em pó da marca Norit pode ser justificada por alcançar os maiores percentuais de remoções de matéria orgânica, tanto para o lixiviado proveniente do aterro metropolitano de Gramacho quanto para o aterro de Gericinó.

Foram realizadas tentativas de ajuste das equações de Langmuir e Freundlich. Para o CAP Brasilac, na maioria dos casos, os modelos não se

ajustaram, e quando se ajustaram os parâmetros não tinham significado físico (valores negativos) ou então muito baixos (da ordem de 10^{-12}).

No caso do CAP Carbomafra, para a equação de Freundlich, a maioria dos parâmetros se ajustou, mas, como os valores foram negativos, também não tiveram significado físico.

Para os valores referentes ao CAP Norit, a equação de Langmuir não se ajusta. Já para a equação de Freundlich, os melhores ajustes são encontrados para os parâmetros referentes ao ensaio de adsorção em CAP Norit e lixiviado do A. de Gericinó, após 24 horas de ensaio.

A Tabela 20 apresenta os valores do kf (capacidade de adsorção) e 1/n (parâmetro de intensidade) extraídos da isoterma de Freundlich, assim como os coeficientes de regressão (R^2), para o tempo de 24 horas.

O parâmetro kf é o mais indicado para a comparação da capacidade adsortiva entre os adsorventes experimentados (BRASIL, 2005). Segundo Müller et. al. (2009), no parâmetro 1/n, o n representa a força de ligação entre os agentes da adsorção, ou seja, quanto maior o valor do parâmetro, maior a irreversibilidade do processo de adsorção. Assim, valores de 1/n menores que um são desejáveis.

Tabela 20 – Valores de capacidade de adsorção ajustados da isoterma de Freundlich e respectivos coeficientes de regressão, para os parâmetros COT e Absorvância, após 24 horas de ensaio.

Ensaios		kf	1/n	R^2
Carbomafra (A.M.Gramacho)	COT	$7,37904.10^{-12}$	4,12	0,484
	Abs.	$3,38221.10^{-05}$	3,19	0,755
Brasilac (A.M.Gramacho)	COT	$1,41.10^{-12}$	4,31	0,819
	Abs.	0,003447	1,25	0,600
Norit (A.M.Gramacho)	COT	0,003416646	1,29	0,894
	Abs.	0,113422705	0,55	0,782
Norit (A.Gericinó)	COT	0,014787679	1,13	0,810
	Abs.	0,142856	0,72	0,963

Os resultados apresentados na Tabela 20 revelam que o CAP Norit apresentou melhores resultados para ambos os lixiviados, tendo maior afinidade na adsorção de compostos orgânicos recalcitrantes. O CAP Carbomafra também apresentou resultados significantes, principalmente para 24 horas de tempo de

contato. O melhor desempenho do CAP Norit é devido às suas características texturais e adsortivas, que foram apresentadas no item 2. 4. 4. 2.

Desta forma, para os ensaios de biotratabilidade foram escolhidos os CAPs Norit e Carbomafra, sendo que devido à falta de disponibilidade do CAP Norit, os primeiros ensaios de tratabilidade foram realizados apenas com o CAP Carbomafra.

Em estudos realizados por Borges e Freitas (2009), foram plotadas isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, para o parâmetro DQO, com os dados de experimentos realizados com as marcas de CAP Brasilac e Carbomafra, em diferentes concentrações do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho. Como resultados relatam que tanto a isoterma de Freundlich ($kf=1,5x10^{-16}$ e $1/n=4,846$) quanto a de Langmuir ($Kf=3,6x10^{-4}$ e $1/n=0,375$) apresentaram melhores resultados para o Carbomafra, enquanto que o Brasilac apenas a isoterma de Freundlich ($Kf=7,1x10^{-39}$ e $1/n=11,428$) apresentou resultados significativos, enquanto que para Brasilac os parâmetros de adsorção foram $Kf=3,9x10^{-4}$ e $1/n=0,106$.

Ainda segundo os autores, a relação massa de DQO adsorvida por massa de carvão é maior para a marca Carbomafra, mostrando que este remove mais DQO que a mesma quantidade de carvão da marca Brasilac. Também observaram que os valores para o fator de capacidade de adsorção de Freundlich (Kf) encontrado para ambas as marcas é muito baixo (da ordem de 10^{-16} e 10^{-39} para Carbomafra e Brasilac, respectivamente), sendo o maior valor do carvão Carbomafra. Este fato justificou a escolha dos autores por esta marca de CAP para os ensaios posteriormente realizados no estudo.

Assim como em Borges e Freitas (2009), o presente estudo obteve melhores resultados para o CAP da marca Carbomafra quando comparado ao CAP da marca Brasilac, bem como parâmetros que não apresentaram significado físico com valores negativos ou então muito baixos (da ordem de 10^{-12}).

4. 2. 2. – Ensaios de Biotratabilidade

Nestes ensaios, em batelada, buscou-se avaliar o desempenho dos carvões adicionados ao lodo ativado quanto à saturação do mesmo e quanto à remoção da matéria orgânica e nutrientes.

O controle dos sistemas teve como objetivo avaliar o comportamento do lixiviado sob a ação dos micro-organismos (Lodos Ativados) em relação ao sistema de lodos ativados e carvão (PACT).

Para facilitar a compreensão, foi construída a Tabela 21 com a nomenclatura de identificação utilizada em todos os ensaios de biotratabilidade.

Tabela 21 – Identificação dos testes utilizados nos ensaios de biotratabilidade

Nomenclatura	Identificação
Controle	Frascos com lixiviado bruto
Lodos Ativados	Frascos com lixiviado e lodo ativado
PACT 3,0 g/L	Frascos com lixiviado, lodo ativado e 3,0 g/L CAP
PACT 5,0 g/L	Frascos com lixiviado, lodo ativado e 5,0 g/L CAP
PACT 10,0 g/L	Frascos com lixiviado, lodo ativado e 10,0 g/L CAP

Nos ensaios de Biotratabilidade 1 ao 3 foi utilizado apenas o CAP da marca Carbomafra; no ensaio 4, ambos carvões (Carbomafra e Norit) e, nos ensaio de 5 a 10, apenas o CAP da marca Norit, cujas especificações foram descritas anteriormente no item 3.3.1.1. A seguir serão mostrados os resultados de COT, DQO, Absorvância em 254 nm e nitrogênio amoniacal, bem como suas eficiências de remoção, para todos os ensaios realizados.

Vale ressaltar que o ponto tempo igual a zero nos gráficos de todos os ensaios de biotratabilidade foi obtido cerca de 20 minutos após a inserção do lodo e do carvão ativado em pó nos ensaios. Esse procedimento também foi realizado no trabalho de Rodríguez et. al. (2004), que avaliaram a remoção de matéria orgânica não biodegradável de lixiviados de aterros na Espanha através da adsorção em diferentes adsorventes utilizados: carvão ativado (GAC-40) e três tipos de resinas (XAD-8, XAD-4 e IR-120).

4. 2. 2. 1. – Ensaio de Biotratabilidade 1 (EB1)

Neste ensaio, foi realizado um ensaio cinético, sem renovação do efluente. Além disso, não foi realizada reposição de CAP.

As Figuras 22 e 23 ilustram, respectivamente, os resultados obtidos de monitoramento do COT e de sua eficiência de remoção.

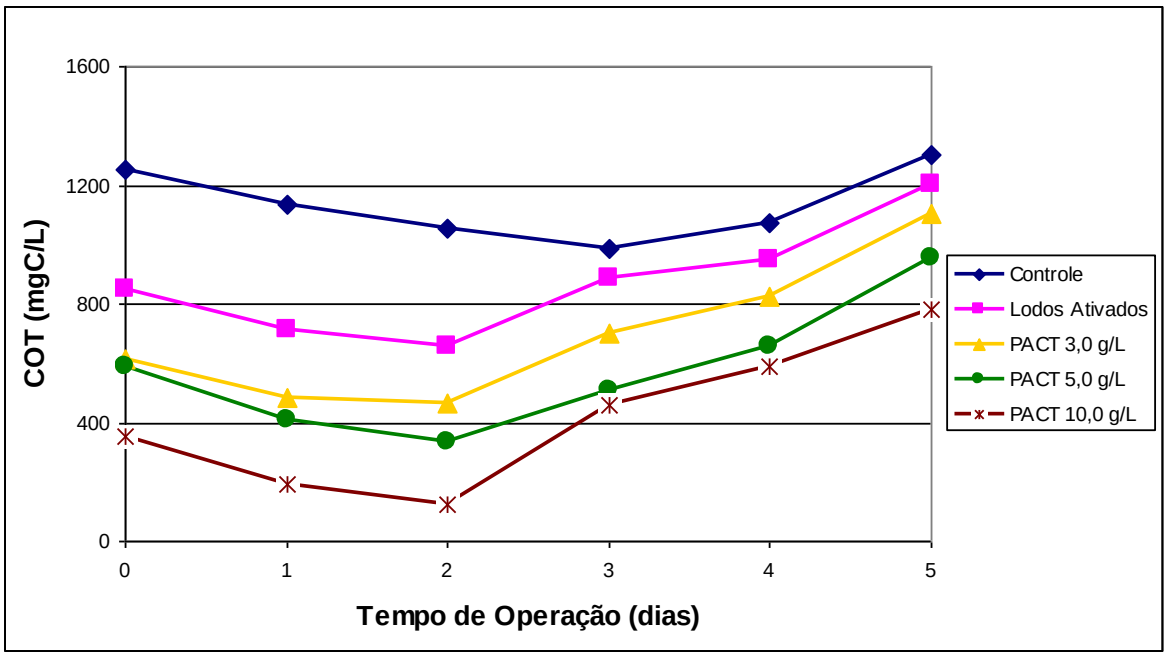


Figura 22: Monitoramento de COT no ensaio EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão

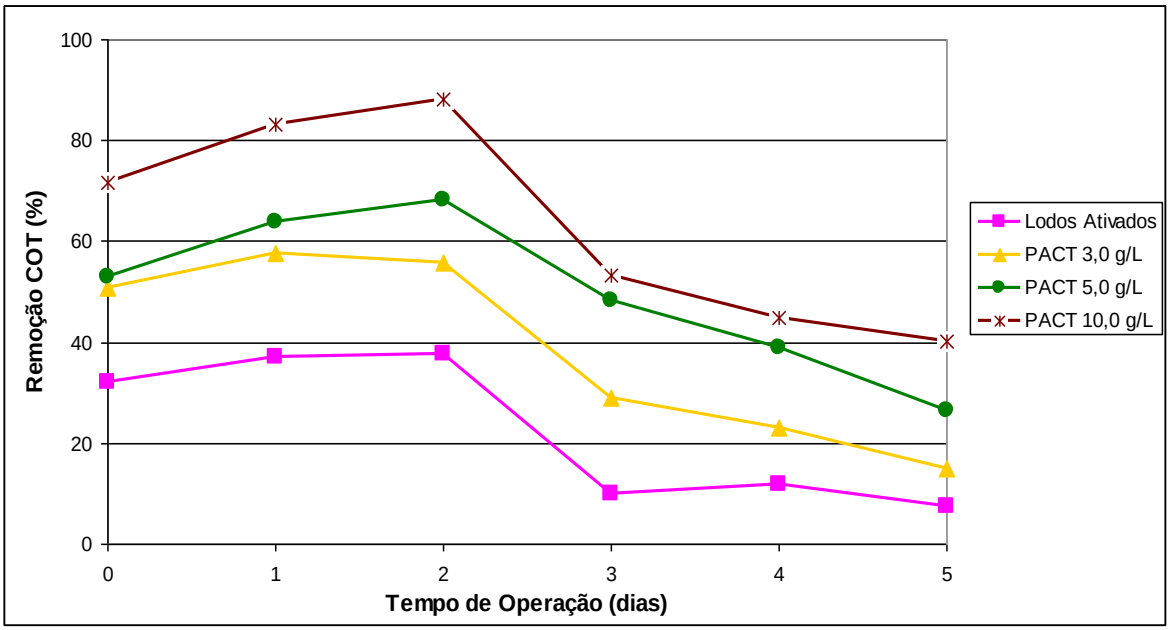


Figura 23: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão

Fica evidente nos gráficos que há um elevado grau de adsorção ao comparar o tempo igual a zero dos ensaios com o controle. Há que se considerar que a introdução do lodo no sistema provoca uma pequena diluição do meio (o que é observado para o ensaio de Lodos Ativados), porém os ensaios contendo carvão há uma redução maior. No trabalho de Rodriguez et al (2004), após 20 minutos de contato, o GAC-40 apresentou elevada capacidade de adsorção obtendo valores de COD para o lixiviado tratado na ordem de 400mg/L, ou seja, removendo cerca de 70% do COD, mostrando que a adsorção era rápida.

Para o tempo de 24 horas, a redução de matéria orgânica é diretamente proporcional ao aumento da concentração de carvão ativado em pó. Em 48h, não houve alteração dos resultados, sendo os principais resultados de remoção de COT foram: 58% para o controle (somente lodos ativados), 56% para PACT com 3g CAP/L, 68% para 5g CAP/L e 88% para 10g CAP/L.

Após 48h, são observados sinais evidentes de lise celular, pelo aumento do valor de COT, por falta de substrato biodegradável. Além disso, infere-se que o

CAP encontra-se saturado, pois ele não se mostrou eficiente na remoção de substâncias liberadas na lise celular.

As Figuras 24 e 25 mostram os resultados obtidos de monitoramento do DQO, bem como os resultados de sua eficiência de remoção, respectivamente.

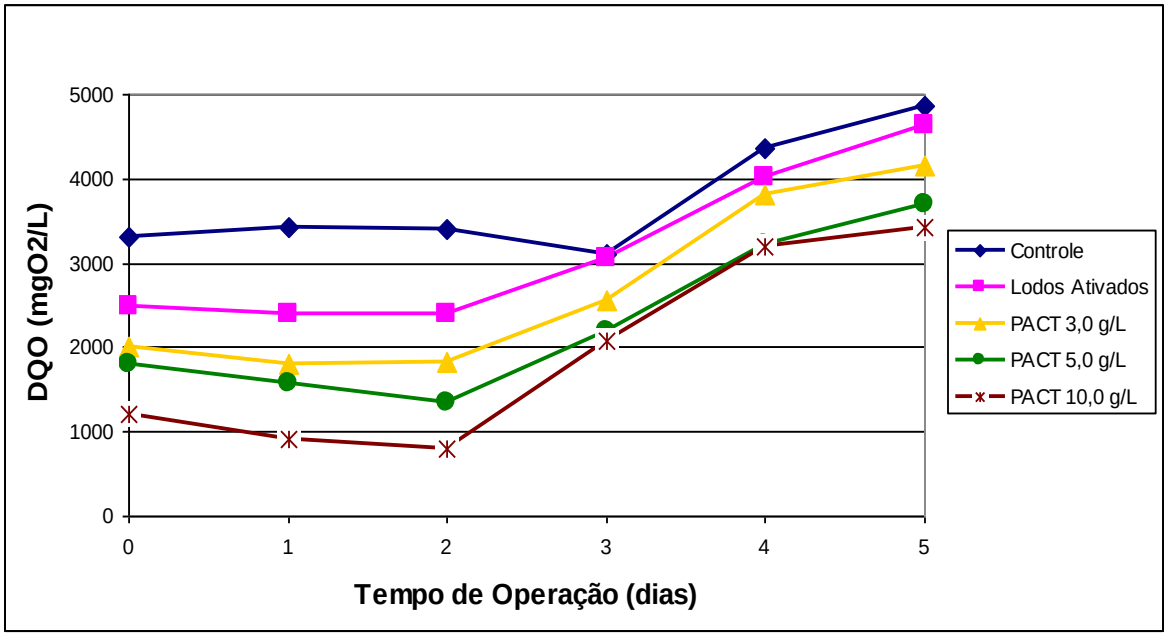


Figura 24: Monitoramento de DQO no ensaio EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão

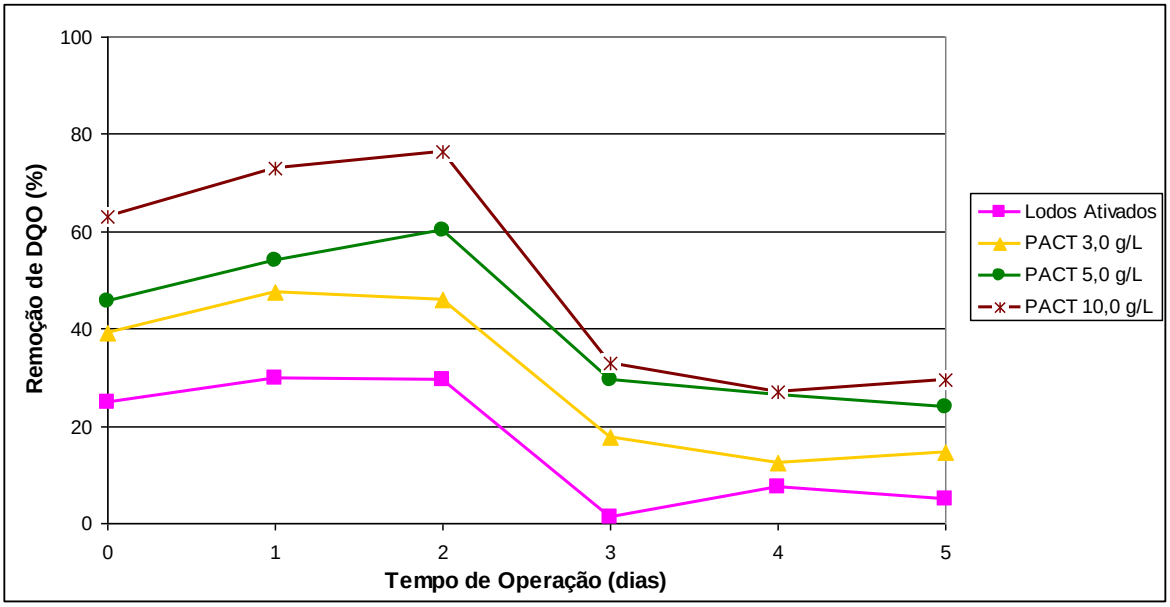


Figura 25: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão

Os resultados de DQO seguiram a mesma tendência do COT. A proporcionalidade entre a redução de matéria orgânica e o aumento da concentração de carvão ativado em pó se mantém, fazendo com que a remoção alcançasse valores aproximados de 48%, 61% e 77% de DQO em PACT com 3, 5 e 10g/L CAP, respectivamente, para 48 horas.

Os resultados obtidos no monitoramento da Absorvância a 254 nm, bem como os resultados de eficiência de remoção, são ilustrados, respectivamente, nas Figuras 26 e 27.

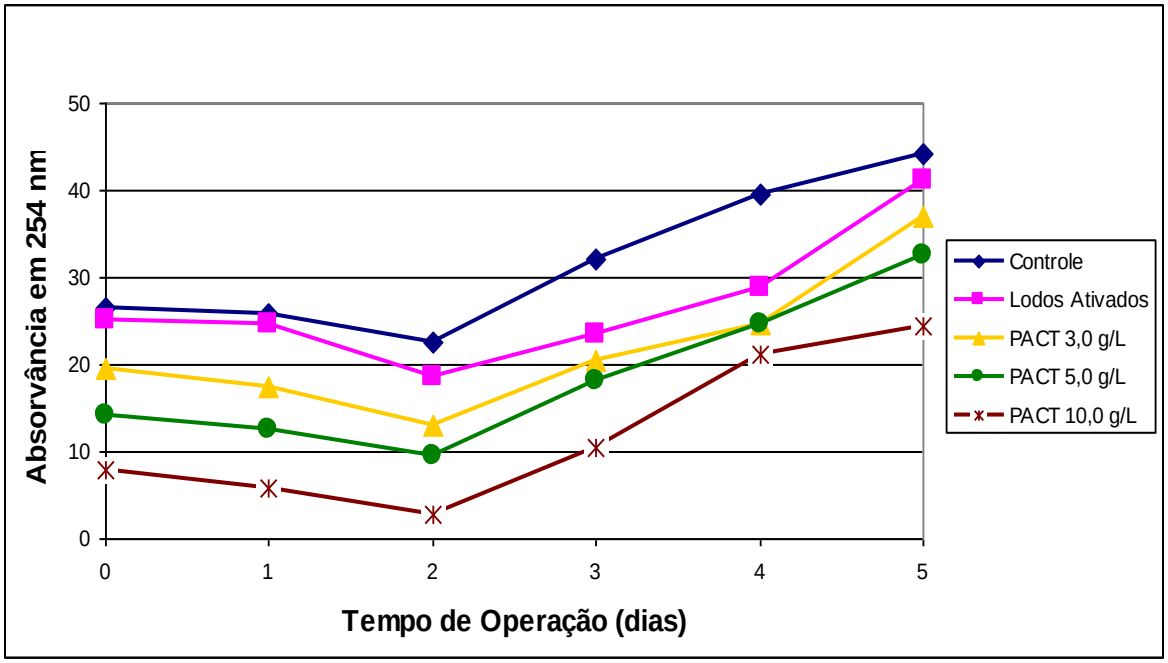


Figura 26: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão

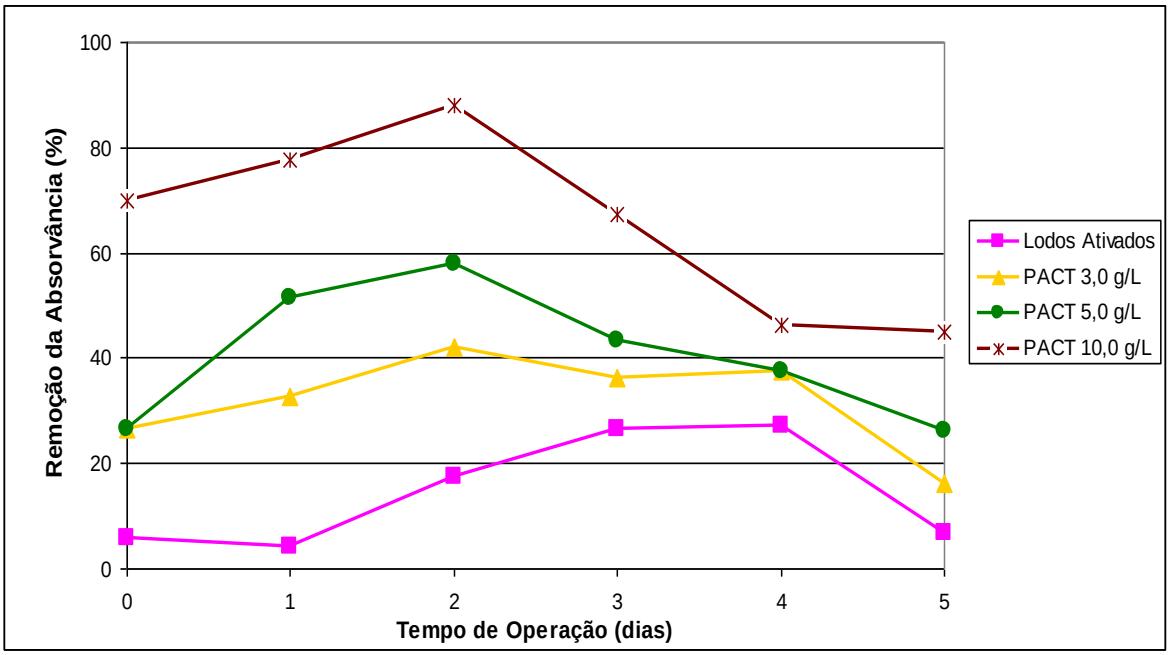


Figura 27: Resultados da eficiência de remoção da Absorvância no EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão

Esses resultados tornam mais evidentes que há uma adsorção rápida inicial, todos os frascos contendo carvão há uma diminuição dos valores de absorvância inicial (tempo igual a zero), o que não ocorre com os frascos contendo controle e lodos ativados.

As medidas de absorvância mostram que o CAP adicionado aos ensaios exerce a função de adsorver compostos orgânicos mais refratários, aumentando a qualidade do lixiviado final quando comparado ao lixiviado tratado apenas biologicamente.

Sua eficiência de remoção alcança valores de 58% e 88% nos ensaios com as maiores concentrações de CAP, 5 e 10g/L, respectivamente, para o tempo de 48 horas.

As Figuras 28 e 29 apresentam os resultados obtidos de monitoramento do nitrogênio amoniacal e de sua eficiência de remoção, respectivamente.

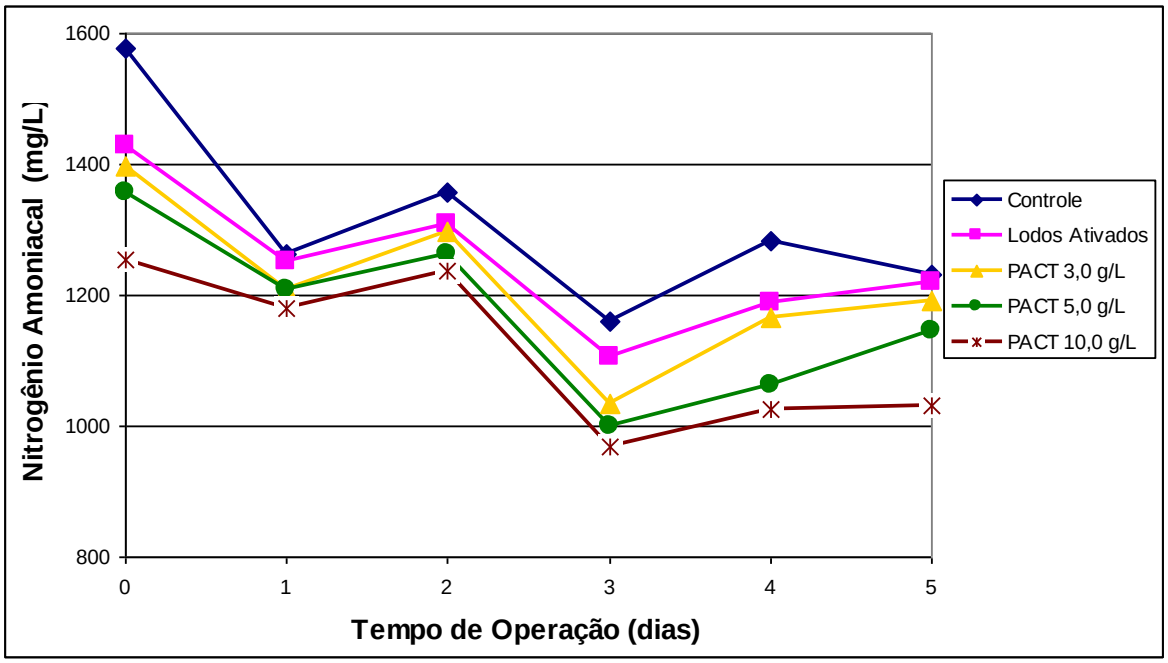


Figura 28: Monitoramento de Nitrogênio Amoniacal no ensaio EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão

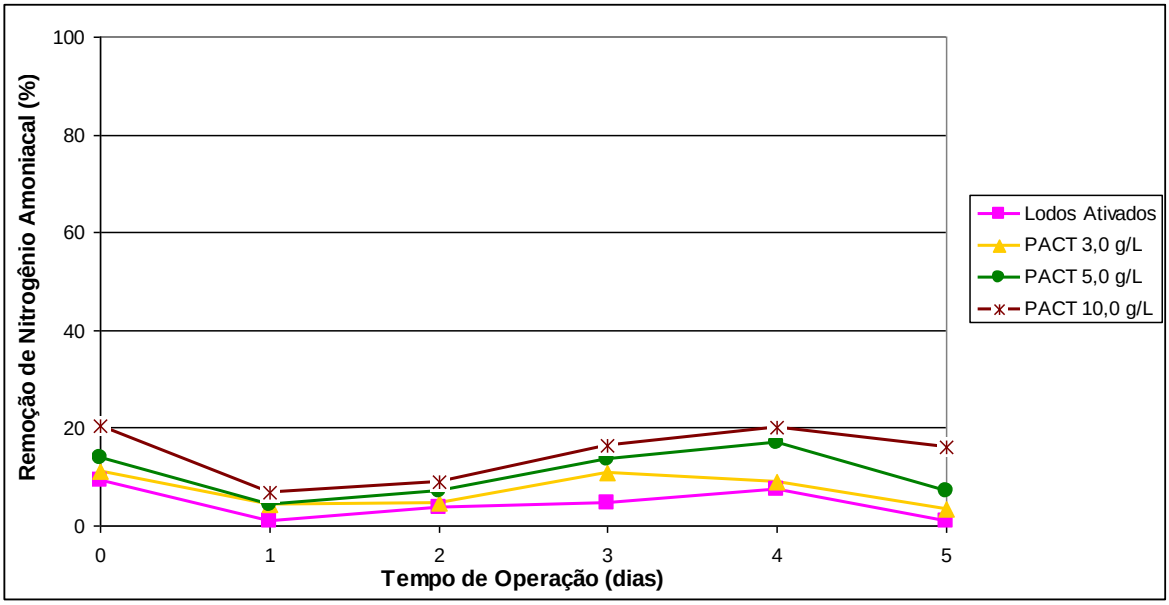


Figura 29: Resultados da eficiência de remoção de Nitrogênio Amoniacal no EB 1. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de lixiviado e carvão

Primeiramente, pode-se observar que, em boa parte do tempo de operação, a queda dos valores de nitrogênio amoniacal no ensaio controle (somente lixiviado) devido ao arraste que ocorre com a aeração. Além disso, há uma remoção discreta para os tratados biologicamente, sendo que as melhores eficiências são nos ensaios contendo carvão.

4. 2. 2. 2. – Ensaios de Biotratabilidade 2 e 3 (EB2 e EB3)

A partir desta etapa, os ensaios simularam um reator RBS (Reator Batelada Seqüencial), com a troca de lixiviado a cada tempo de batelada pré-estabelecido (24 horas). Nesta etapa, não houve reposição de carvão e o CAP utilizado foi o Carbomafra. Esses ensaios tiveram como objetivo, além de avaliar as eficiências de degradação, a saturação do carvão.

As Figuras 30, 31, 32 e 33 ilustram, respectivamente, os resultados obtidos no monitoramento e de eficiência de remoção de COT e DQO. Ressalta-se que

os resultados apresentados são uma média dos Ensaios de Biotratabilidade 2 e 3, pois os mesmos apresentaram as mesmas condições operacionais.

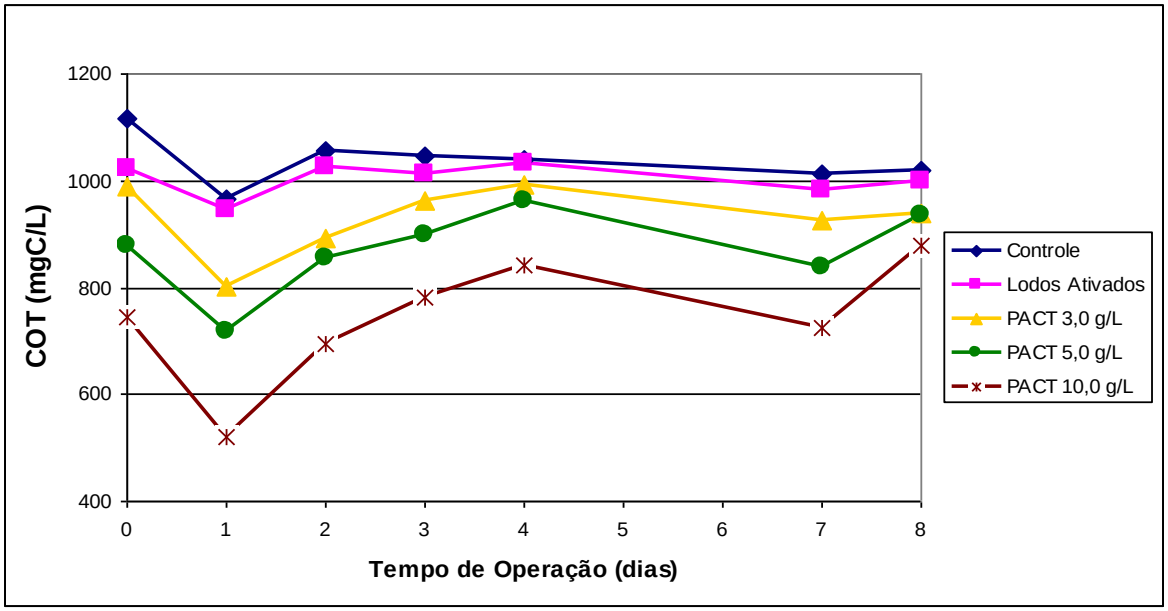


Figura 30: Monitoramento de COT nos ensaios EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão

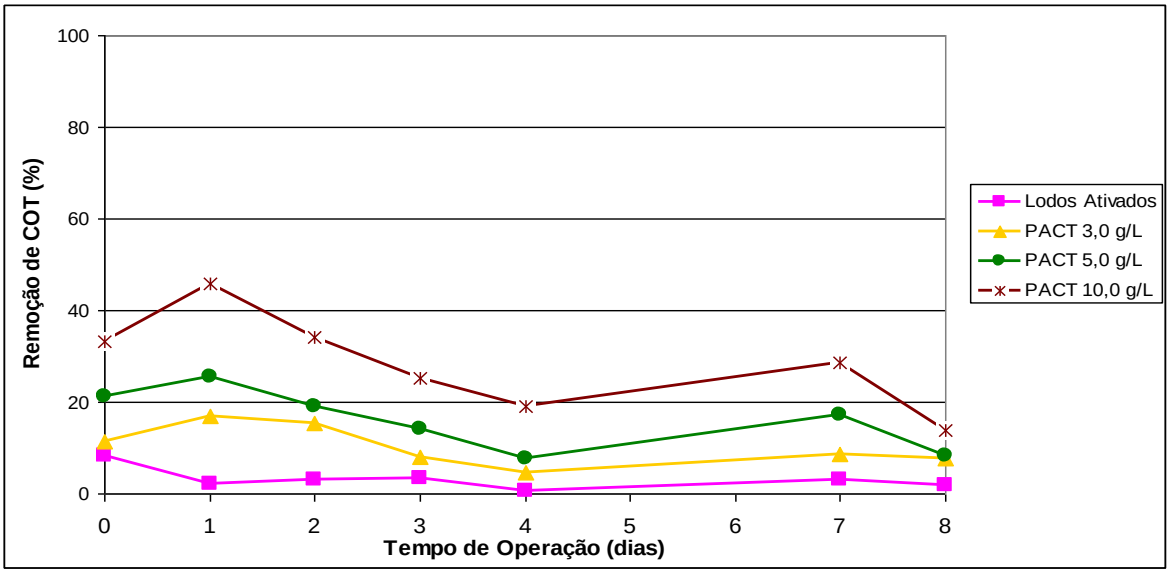


Figura 31: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

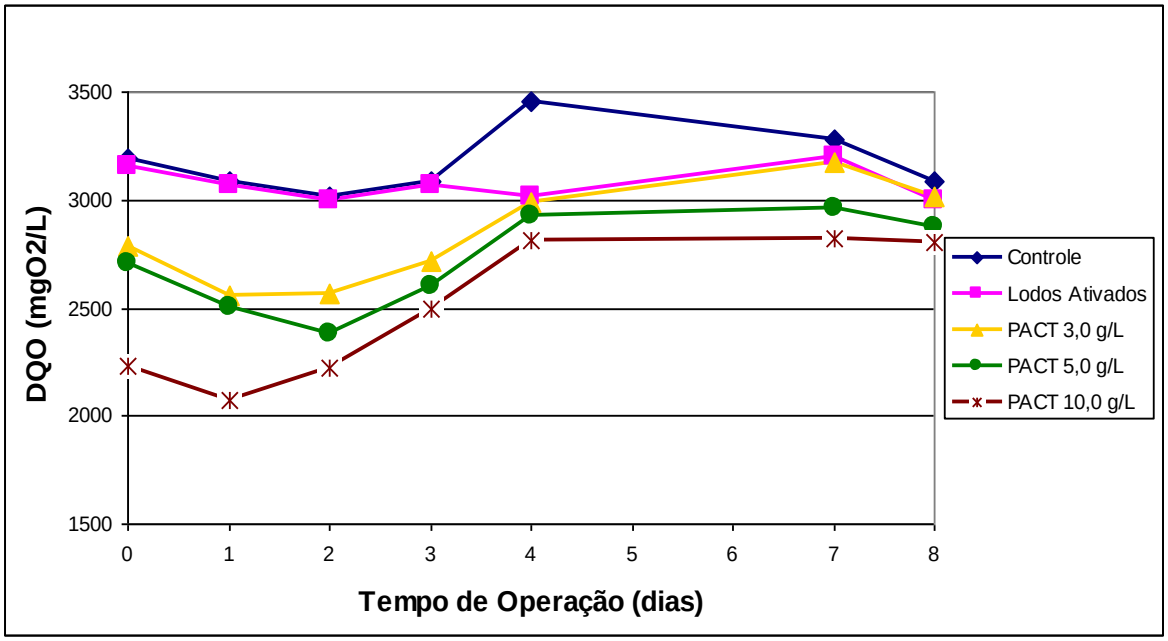


Figura 32: Monitoramento de DQO nos ensaios EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

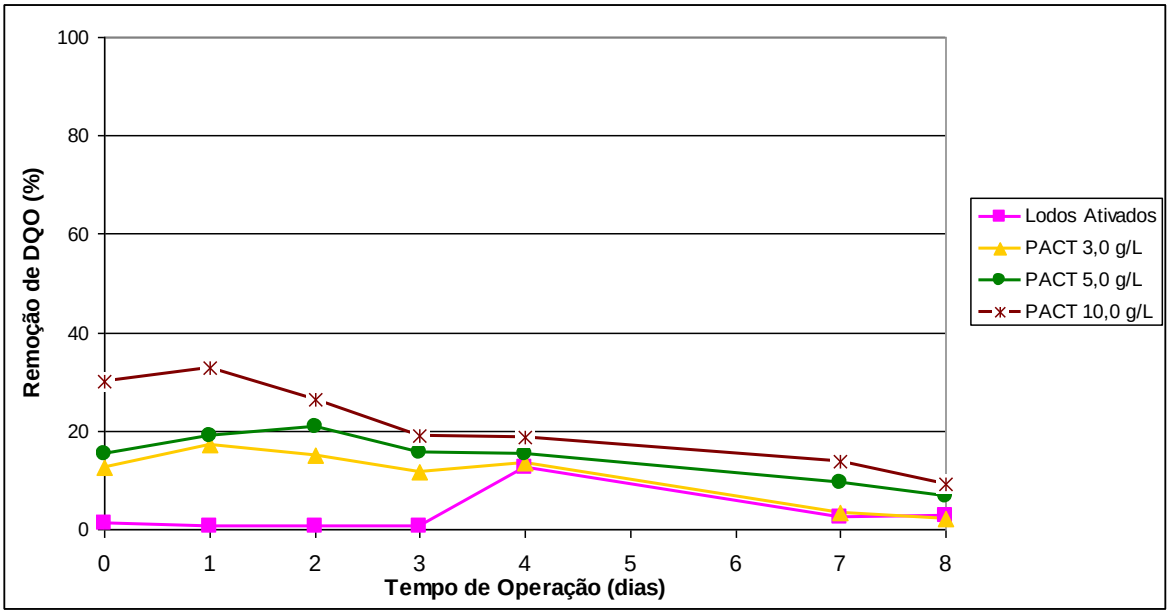


Figura 33: Resultados da eficiência de remoção de DQO EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

Verifica-se que, em geral, o biotratado do reator de lodos ativados esteve no mesmo patamar que o controle, ou seja, a biodegração não foi significativa. Enquanto isso, o reator PACT 10 g/L alcançou remoções de até 40% de DQO, caindo a partir do terceiro dia, que pode ser devido à saturação do carvão.

Os resultados do monitoramento e eficiência de remoção da Absorvância em 254 nm, são expostos nas Figuras 34 e 35, respectivamente.

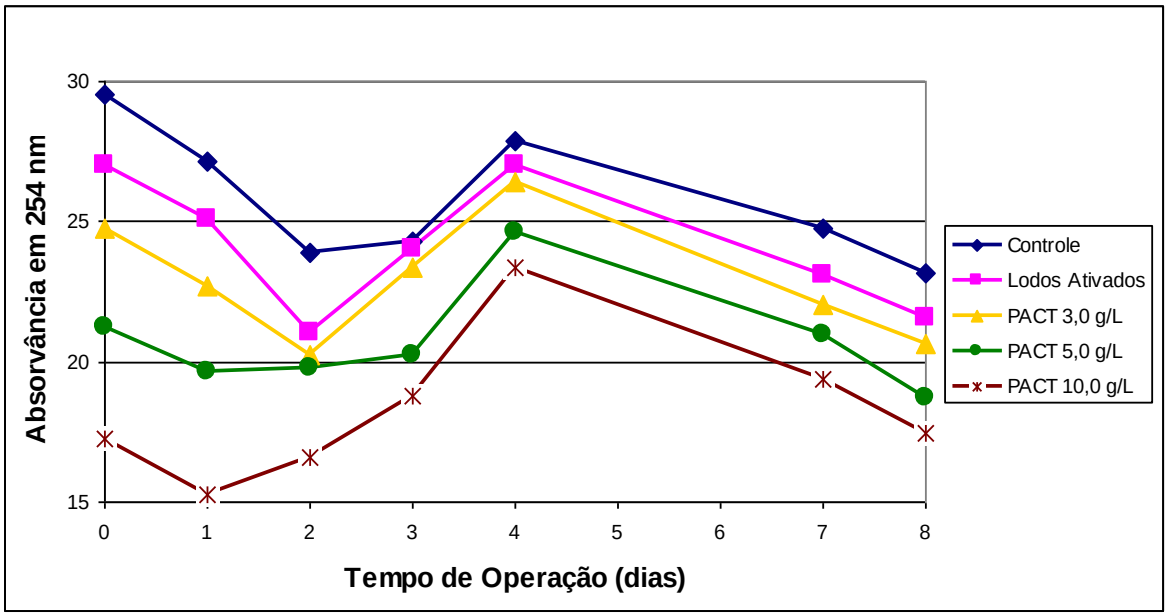


Figura 34: Monitoramento de Absorvância no ensaio EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

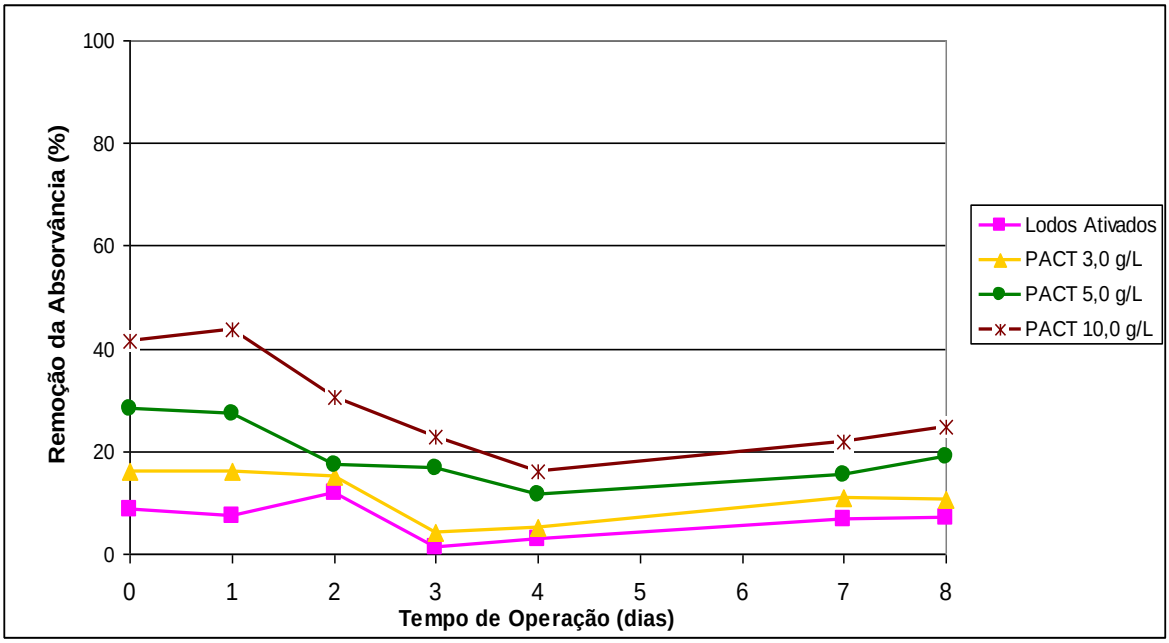


Figura 35: Resultados da eficiência de remoção da Absorvância no EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

O monitoramento de absorvância mostrou que apenas no reator PACT 10g/L houve remoção de substâncias orgânicas mais refratárias, estando a eficiência obtida inicialmente (em torno de 40%) de acordo com os resultados de COT.

As Figuras 36 e 37 apresentam os resultados obtidos de monitoramento do nitrogênio amoniacal e de sua eficiência de remoção, respectivamente.

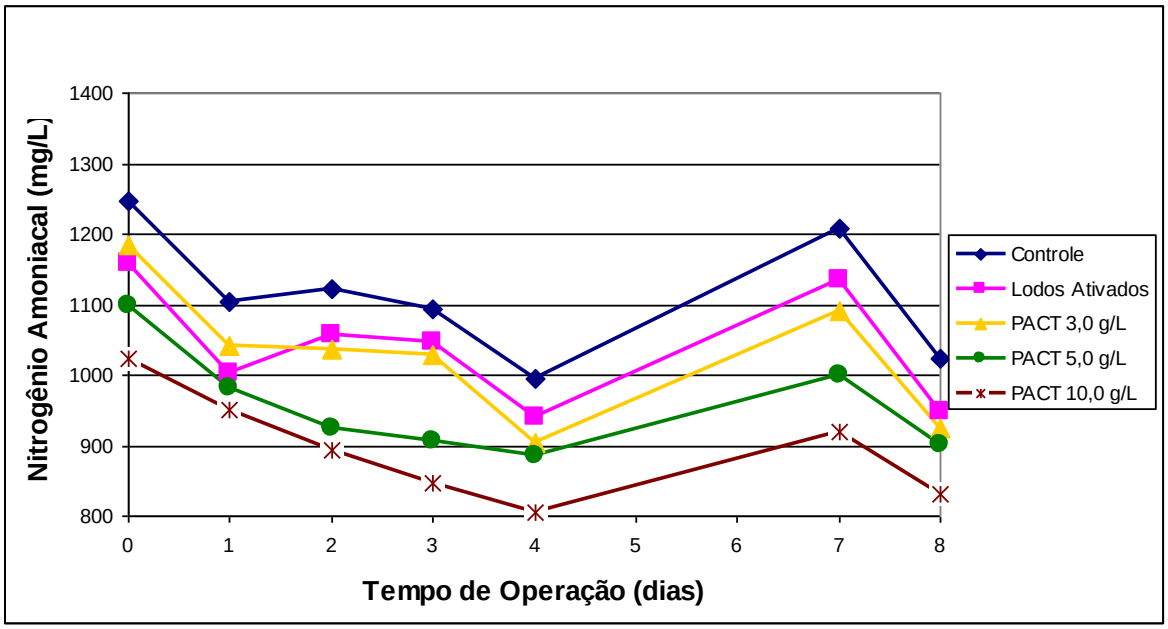


Figura 36: Monitoramento de nitrogênio amoniacal no ensaio EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

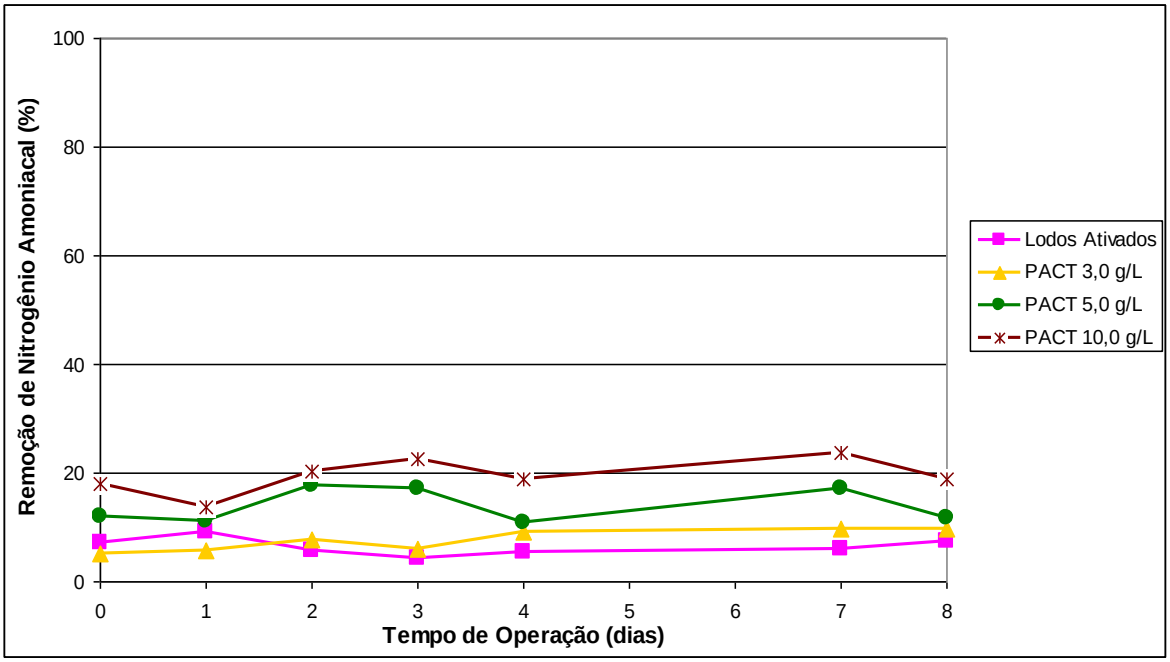


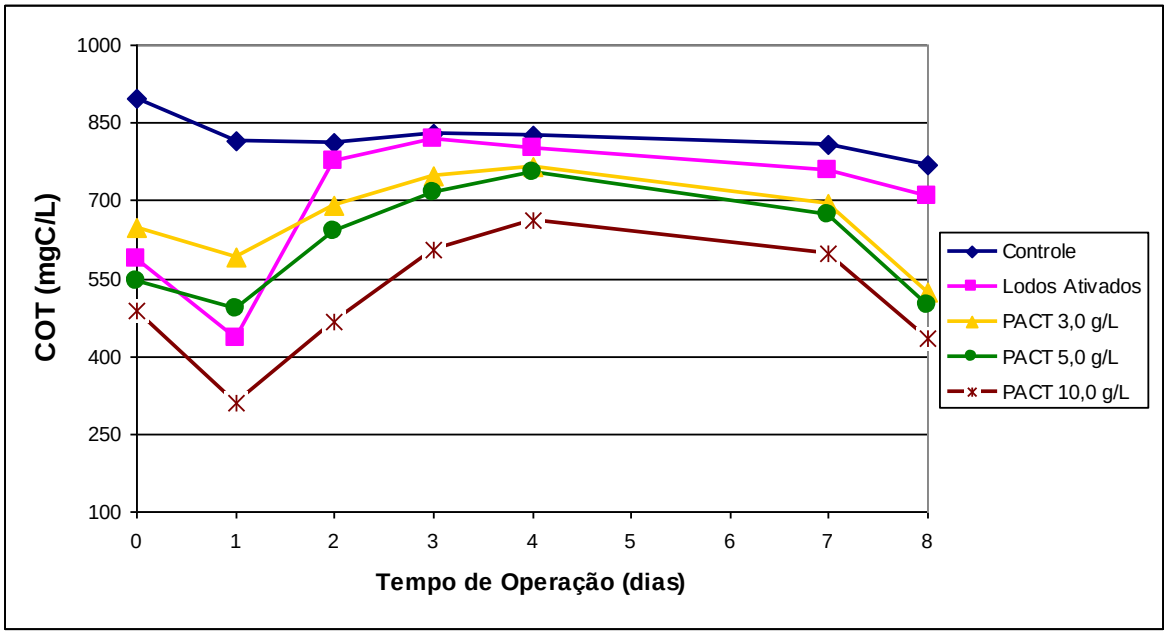
Figura 37: Resultados da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal no EB 2 e 3. Carvão: Carbomafra, Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

Os resultados de remoção de nitrogênio amoniacal, em geral, foram discretos, ele foi removido mais eficientemente nos ensaios com 10g/L CAP, contudo os valores de remoção não ultrapassaram 30% durante os oito dias de operação. Os resultados mostraram que, já contabilizada a perda por evaporação, pois os cálculos de remoção são realizados em relação ao ensaio controle (somente lixiviado aerado), a nitrificação foi baixa, provavelmente, devido às condições operacionais do processo e/ou toxicidade do lixiviado.

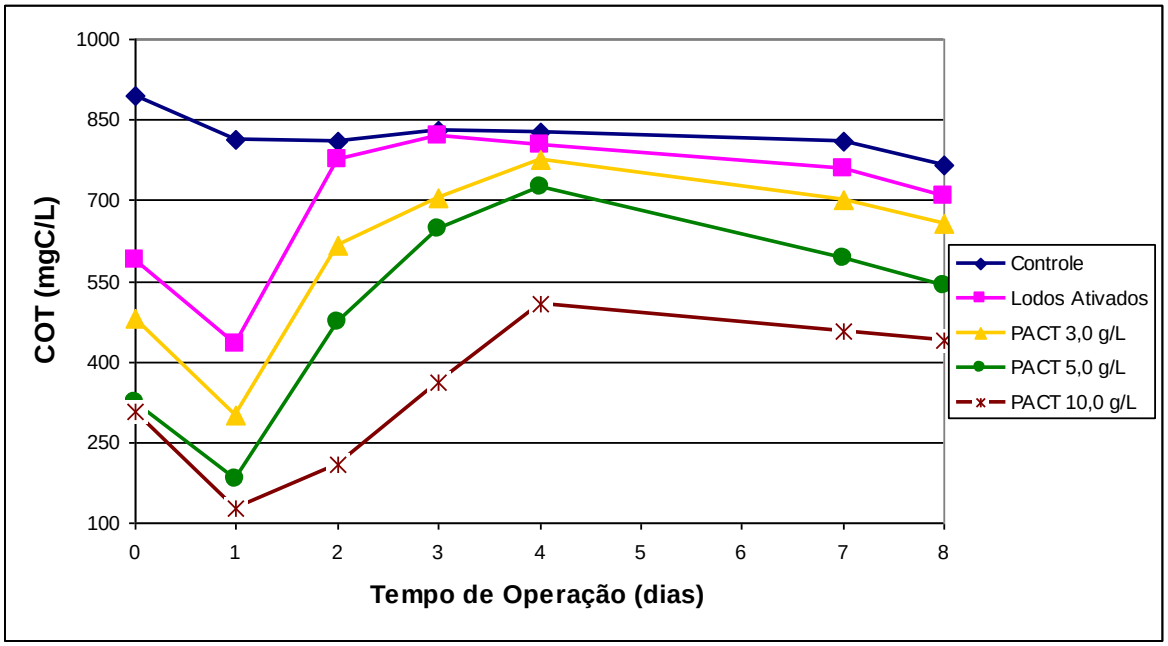
4. 2. 2. 3. – Ensaios de Biotratabilidade 4 (EB 4)

O objetivo principal do EB4 é comparar as eficiências de remoção de compostos orgânicos utilizando os CAPs Carbomafra e Norit. Para isso, foram realizados ensaios simultâneos com os carvões e analisados valores de remoção de COT, DQO, Absorvância a 254nm e nitrogênio amoniacal, cujos resultados estão expostos a seguir. O tempo de batelada foi 24h e não houve reposição de carvão.

As Figuras 38 a 45 mostram os resultados obtidos no monitoramento e de eficiência de remoção de COT, DQO, Absorvância e nitrogênio amoniacal, respectivamente, para o CAP da marca Carbomafra (a) e Norit (b).

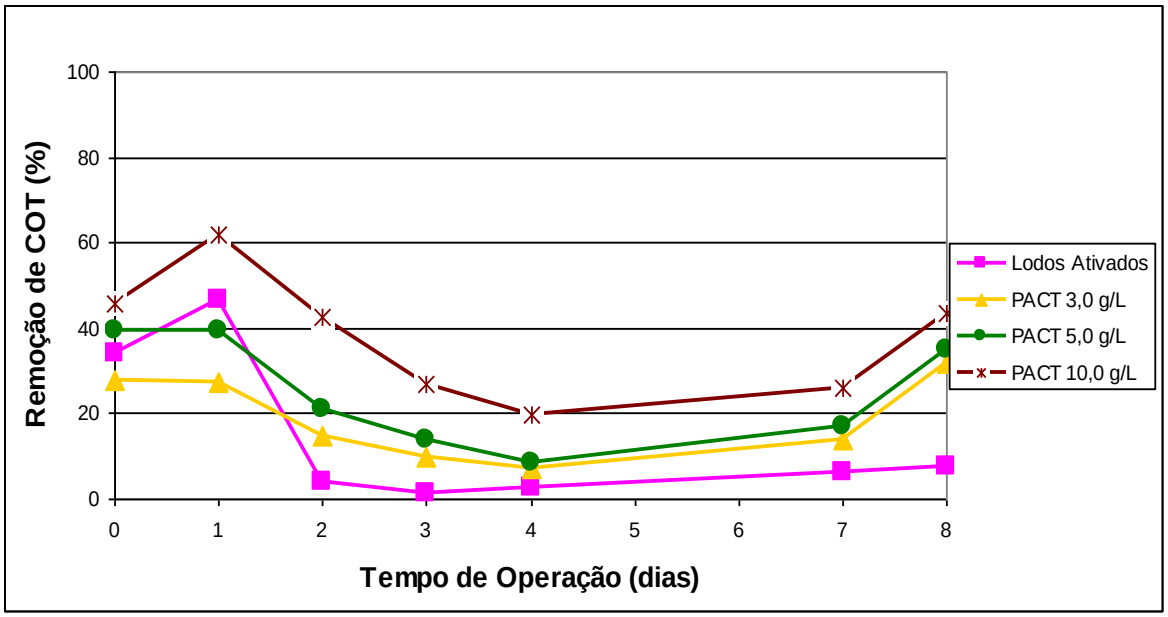


(a)

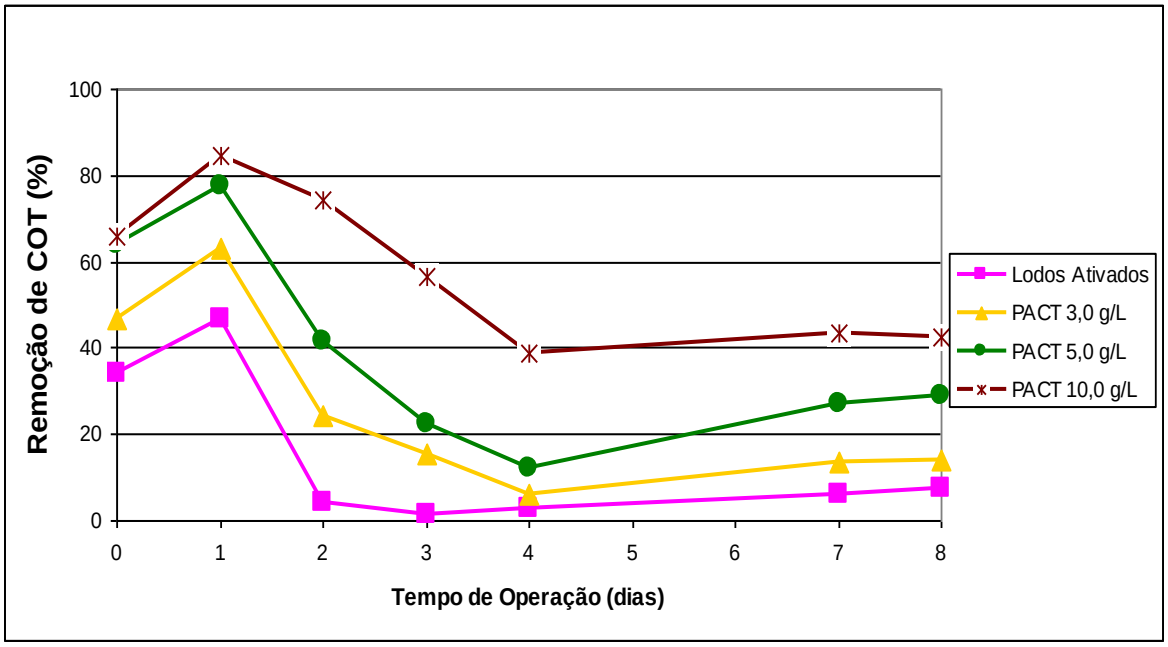


(b)

Figura 38: Monitoramento de COT no ensaio EB 4. Carvão: Carbomafra (a) e Norit (b); Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

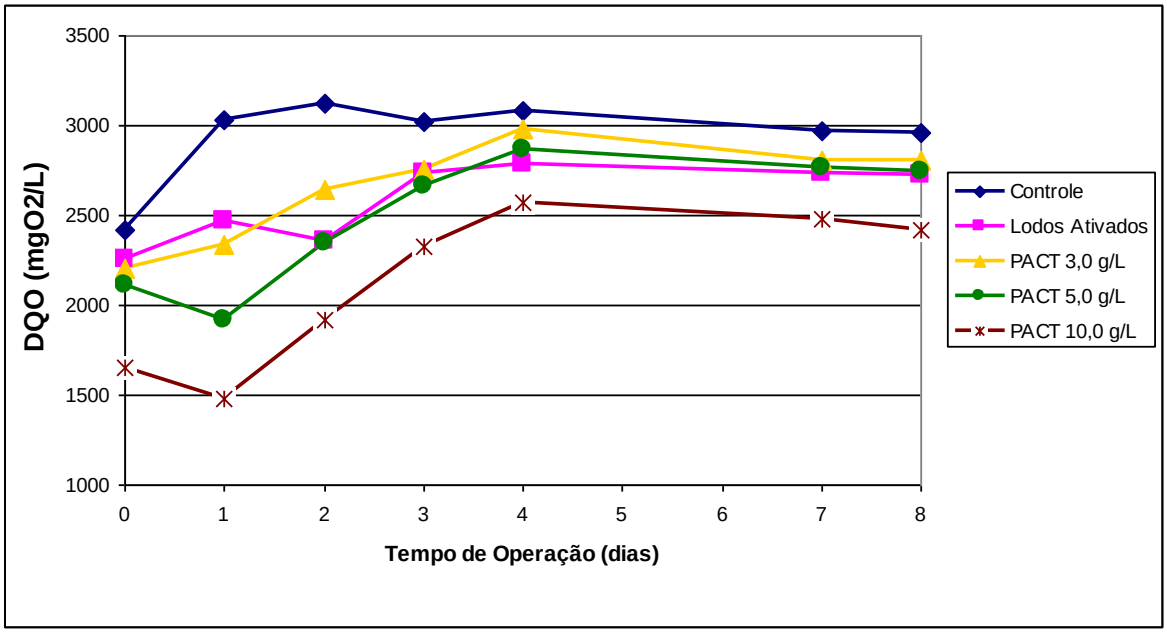


(a)

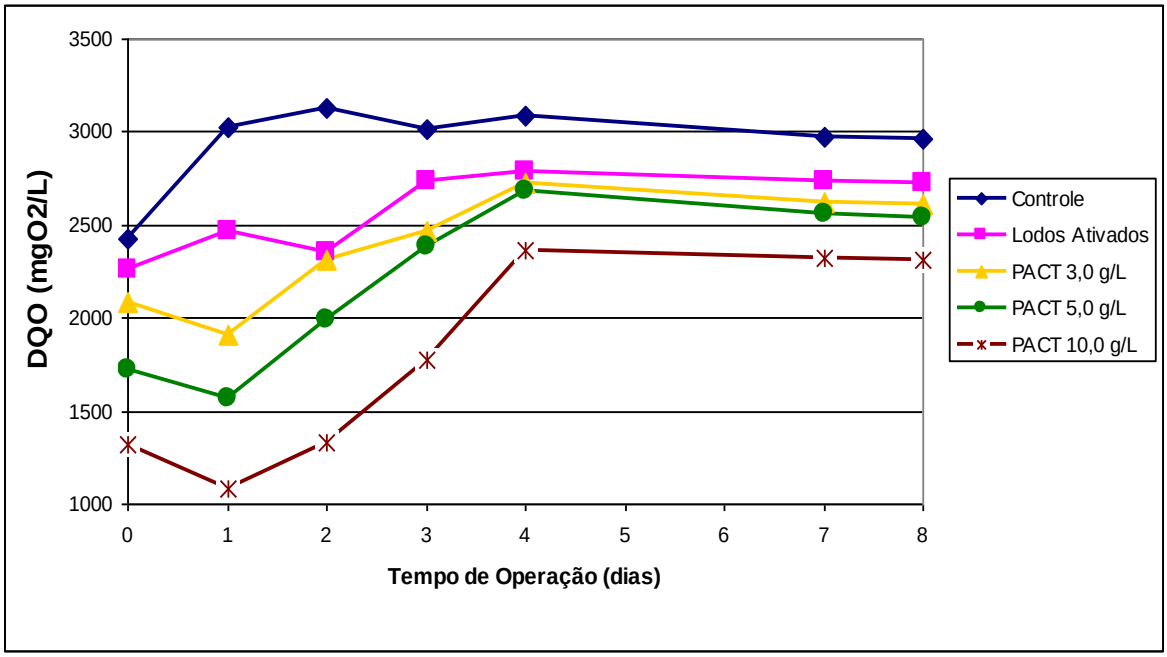


(b)

Figura 39: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 4, com CAP Carbomafra (a) e Norit (b).). Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

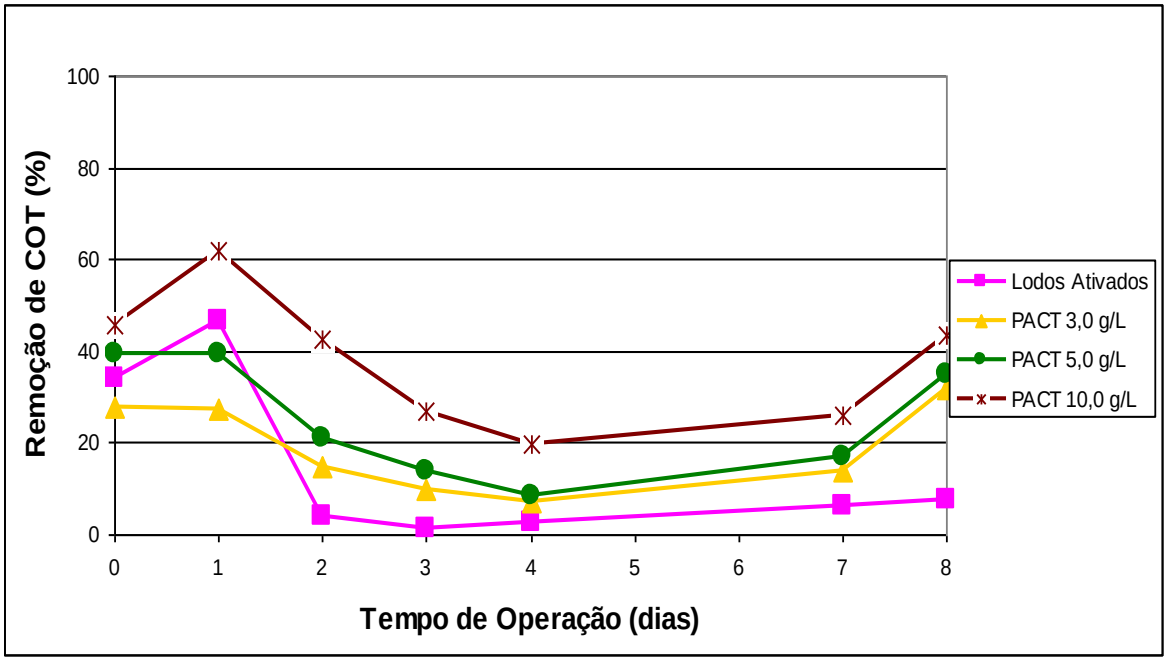


(a)

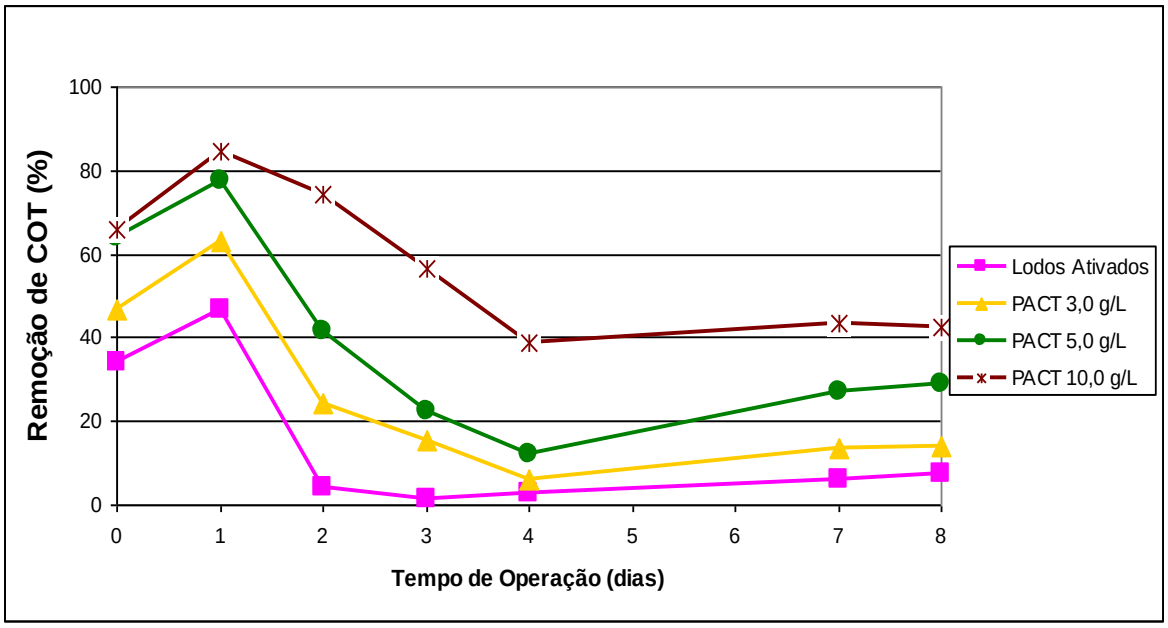


(b)

Figura 40: Monitoramento de DQO ensaio EB 4. Carvão: Carbomafra (a) e Norit (b); Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

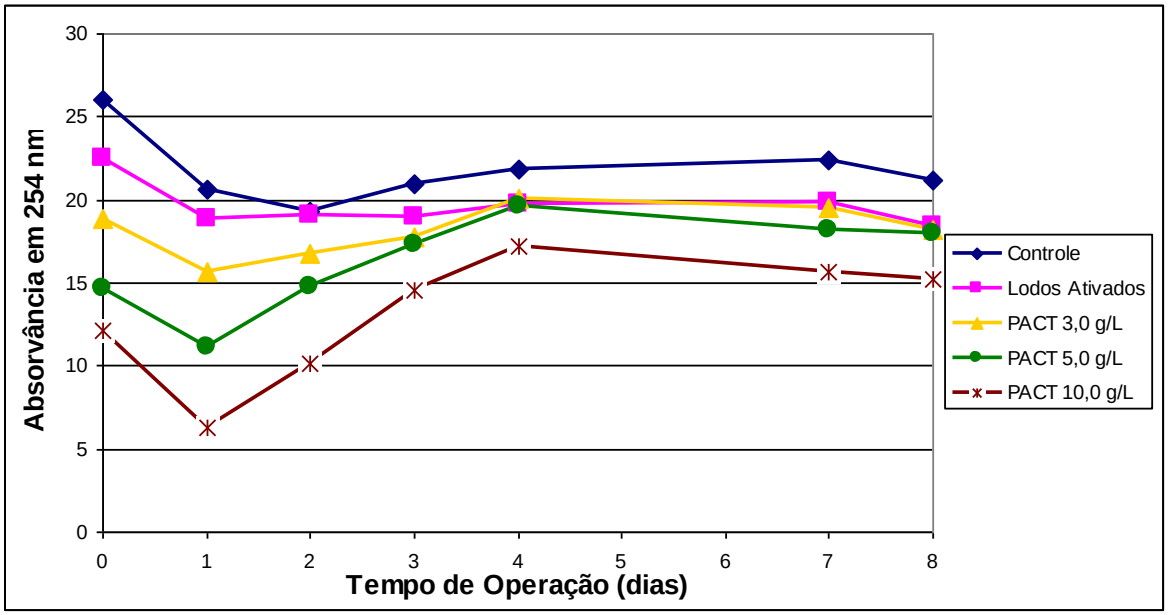


(a)

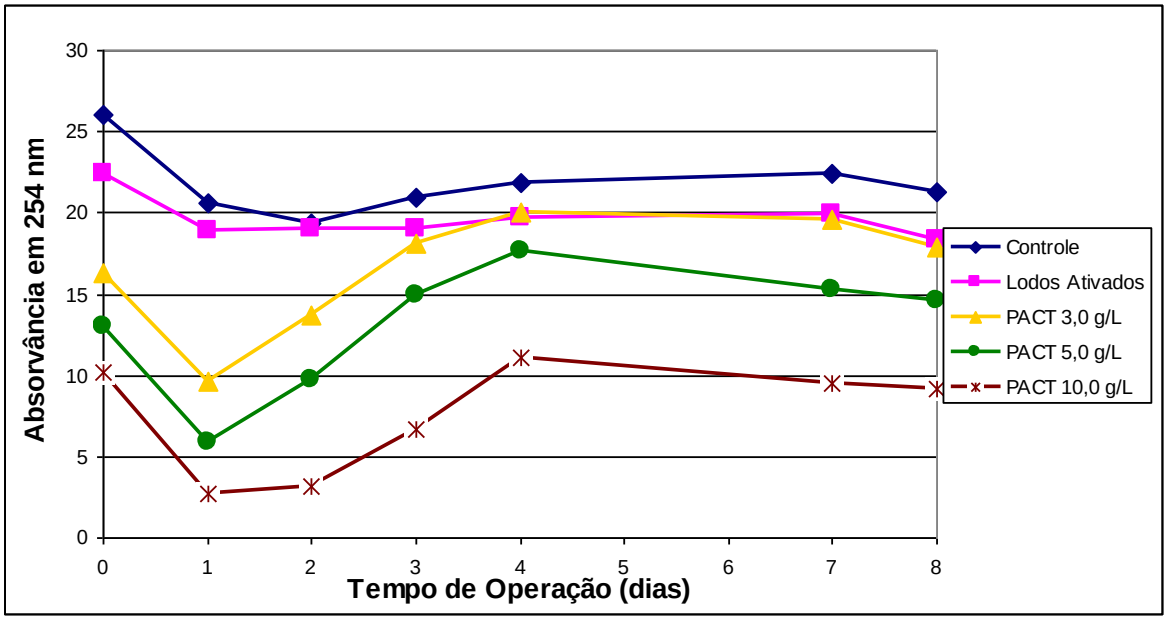


(b)

Figura 41: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 4, com CAP Carbomafra (a) e Norit (b). Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

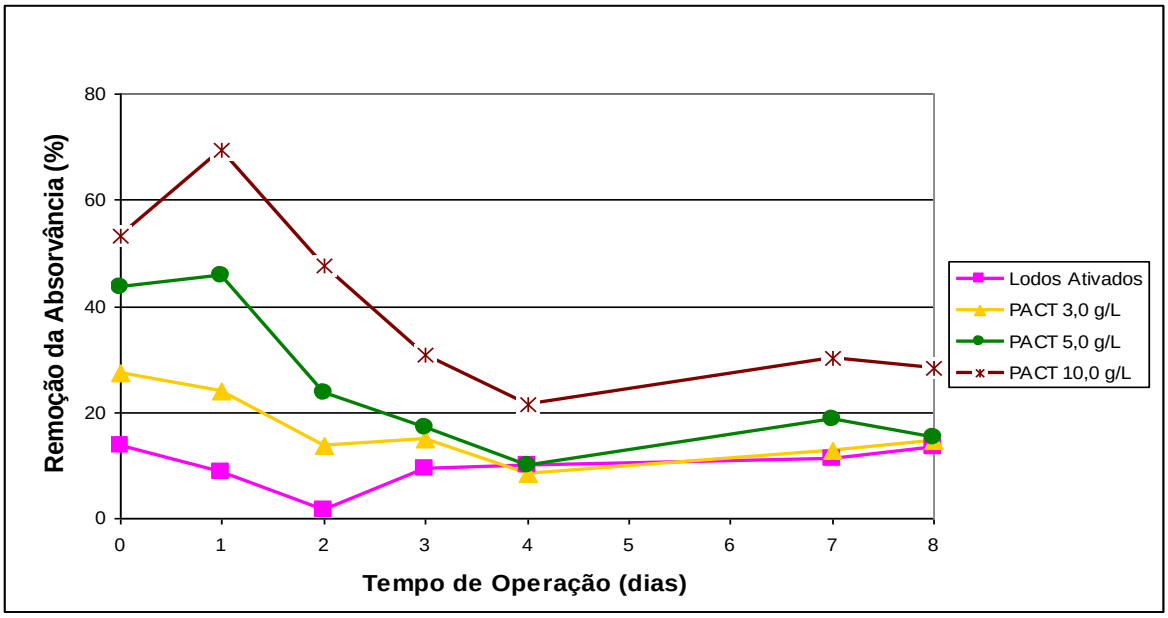


(a)

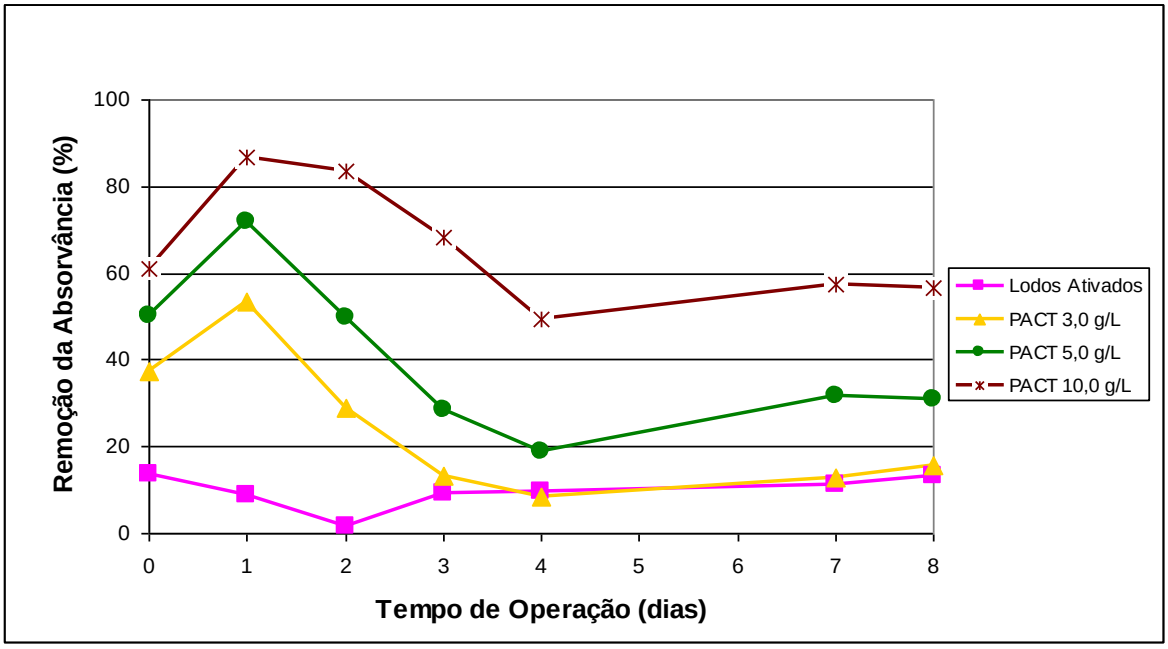


(b)

Figura 42: Monitoramento de Absorvância no ensaio EB 4. Carvão: Carbomafra (a) e Norit (b); Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão

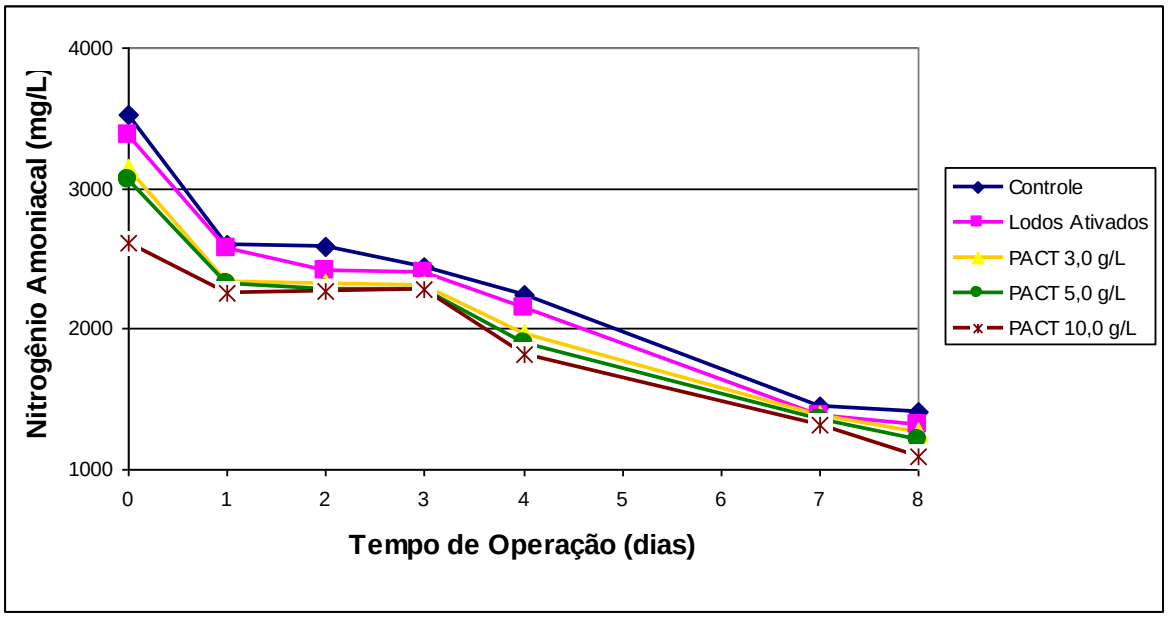


(a)

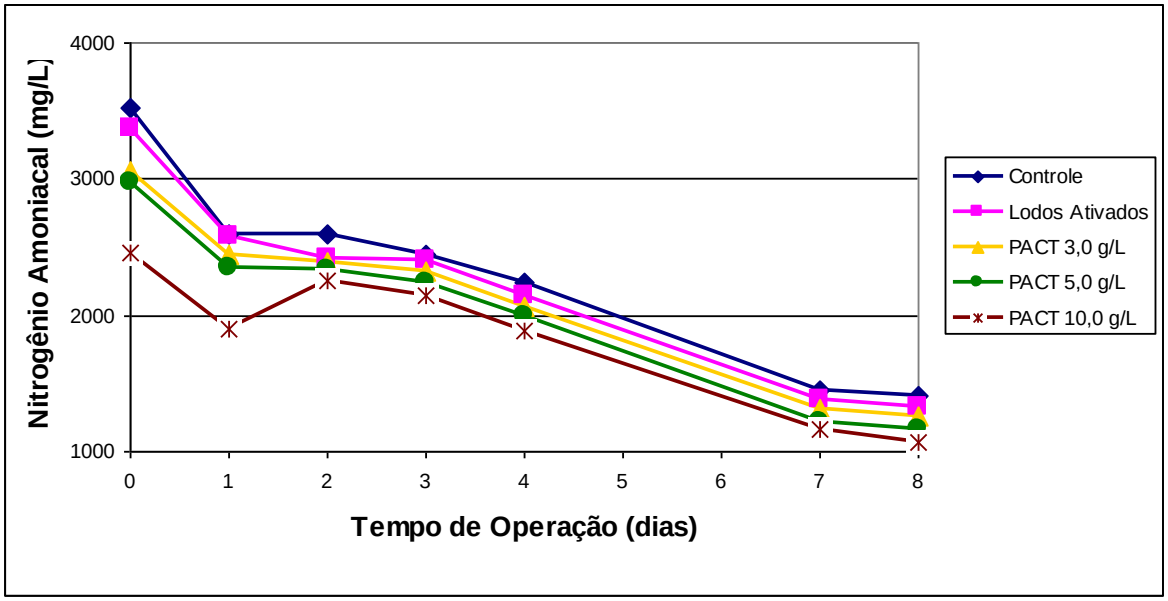


(b)

Figura 43: Resultados da eficiência de remoção de Absorvância no EB 4, com CAP Carbomafra (a) e Norit (b). Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

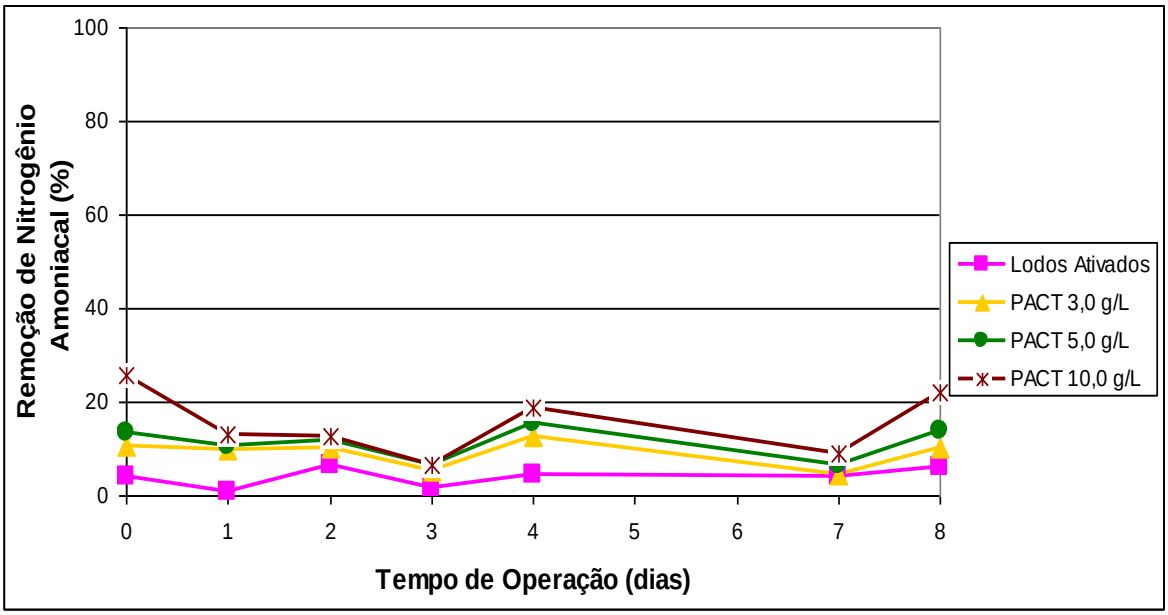


(a)

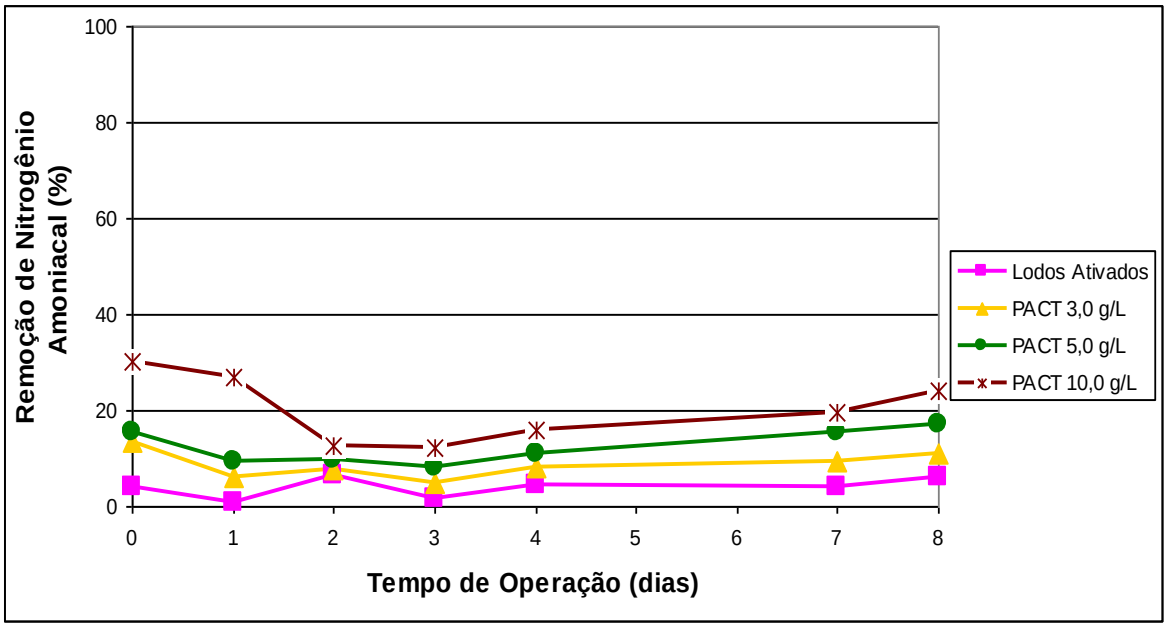


(b)

Figura 44: Monitoramento de nitrogênio amoniacal no ensaio EB 4. Carvão: Carbomafra (a) e Norit (b); Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão



(a)



(b)

Figura 45: Resultados da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal no EB 4, com CAP Carbomafra (a) e Norit (b). Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 100mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão.

Comparando ambos carvões, conclui-se que o CAP Norit mostra maior afinidade com os compostos orgânicos presentes no lixiviado oriundo do A.M.Gramacho do que o CAP Carbomafra. Para a maior concentração de CAP Carbomafra, foram obtidas as maiores eficiências de remoção para os parâmetros analisados, com os seguintes valores médios para o período operacional: 62% para COT, 52% para DQO e 70% para Absorvância a 254nm e 26% para o nitrogênio amoniacal.

O CAP Norit, para a concentração de 10g/L, apresentou os seguintes percentuais médios de remoção: 85% de COT, 65% de DQO, 87% de Absorvância a 254nm e 31% de nitrogênio amoniacal. .

Pode-se inferir que o CAP Norit possui características adsortivas que mostram a maior afinidade em adsorver as substâncias resistentes no lixiviado quando comparado aos carvões das outras marcas utilizadas. Esta maior eficiência pode estar relacionada com a natureza do carvão que possui maior área superficial para a adsorção de compostos orgânicos recalcitrantes, conforme mostrado no item 2.4.4.2. Machado (2010), utilizando o processo PACT aplicado a um efluente de refinaria de petróleo, concluiu que o CAP Norit foi mais eficiente para aumentar a estabilidade do processo biológico, além de remover a toxicidade crônica (*Ceriodaphnia dubia*), quando comparado ao carvão Carbomafra. Portanto, esse fato aliado aos resultados obtidos anteriormente justificam a escolha deste carvão para os próximos ensaios de biotratabilidade realizados.

4. 2. 2. 4. – Ensaio de Biotratabilidade 5 (EB 5)

A partir dessa etapa, apenas o carvão Norit foi utilizado.

Após ensaios cinético e de escolha de carvão e suas concentrações, os experimentos buscaram alcançar as condições operacionais mais favoráveis ao tratamento do lixiviado.

Nesta etapa, o tempo de batelada foi aumentado para 48h, a fim de aumentar as remoções de matéria orgânica, e foi realizado previamente o arraste de amônia, com o objetivo de diminuir a toxicidade ao lodo biológico devido à

elevada concentração de amônia. Vale ressaltar que, em todos os ensaios onde foi realizado o prévio arraste de amônia, os valores iniciais se reportam aos valores do lixiviado aerado, e não do lixiviado bruto.

Estudos realizados por Silva (2002) e Rodrigues (2004) indicam que a elevada concentração de amônia é prejudicial ao tratamento biológico realizado nas estações de tratamento de lixiviado, conferindo elevada toxicidade ao efluente, indicando, portanto, a necessidade de uma etapa prévia de remoção parcial da amônia.

De acordo com Castilhos Jr. et al. (2006), quando em sistemas de tratamento biológico, as altas concentrações de nitrogênio amoniacal podem causar problemas de odores, além de serem tóxicas às bactérias decompositoras.

A obtenção de eficiências de remoção de amônia, pelo processo de arraste, com percentuais acima de 93% a partir de lixiviados com concentrações iniciais de amônia relativamente altas (500-700 mg/L e 1998mg/L) é relatada por Marttinen et al. (2002) e por Moura (2008), respectivamente.

Em ensaios realizados por Moura (2008), que avaliaram a toxicidade (utilizando *Danio rerio*) do lixiviado, as concentrações de nitrogênio amoniacal nas amostras de lixiviado bruto e tratado utilizadas no teste foi 1893 mg/L e 54 mg/L, respectivamente. A diferença de toxicidade das amostras estudadas é, sem dúvida, devido à alta concentração de nitrogênio amoniacal do lixiviado bruto. O ensaio de toxicidade mostrou que o lixiviado tratado é consideravelmente menos tóxico que o lixiviado bruto, onde os organismos (peixes *Danio rerio*) morreram nas primeiras horas de exposição.

As Figuras 46 a 49 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos de monitoramento e de sua eficiência de remoção de COT e DQO.

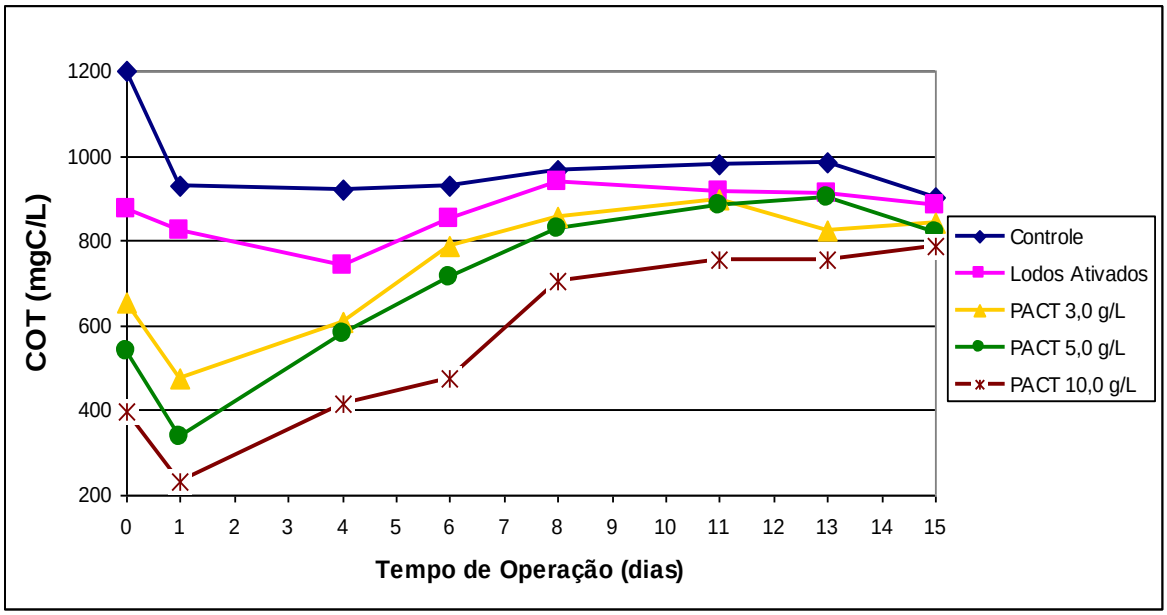


Figura 46: Monitoramento de COT no ensaio EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.

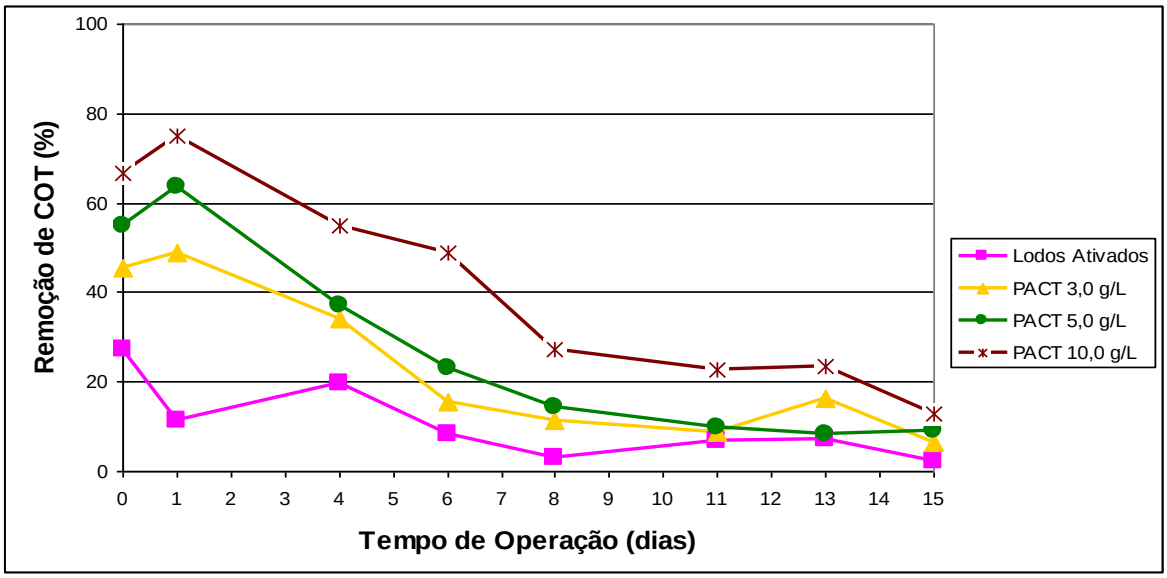


Figura 47: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.

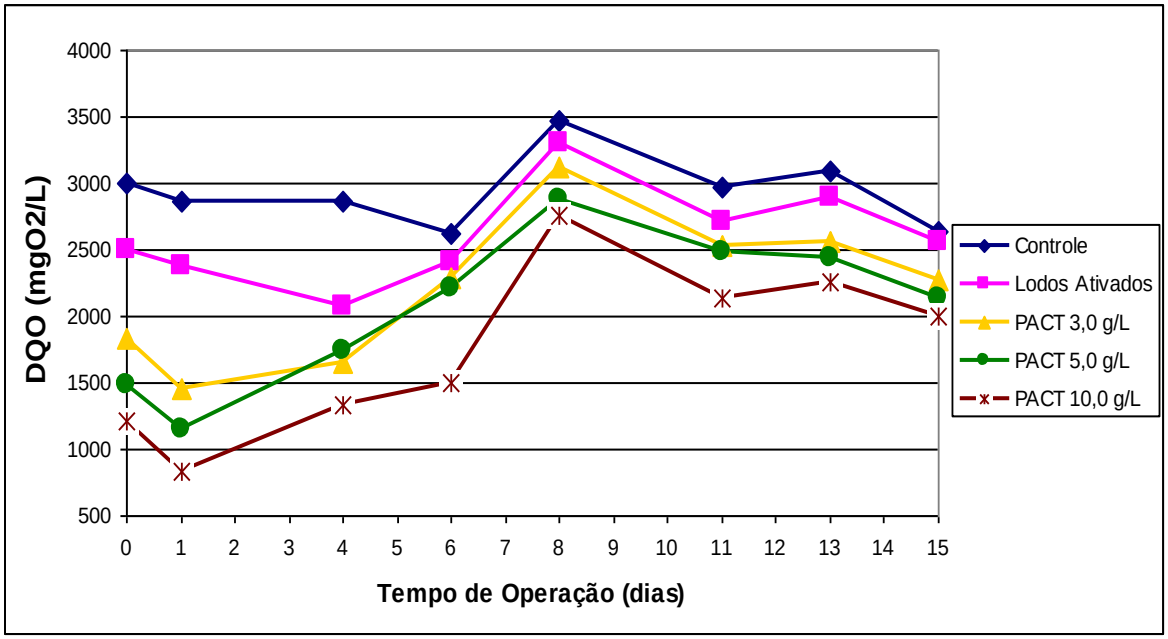


Figura 48: Monitoramento de DQO no ensaio EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.

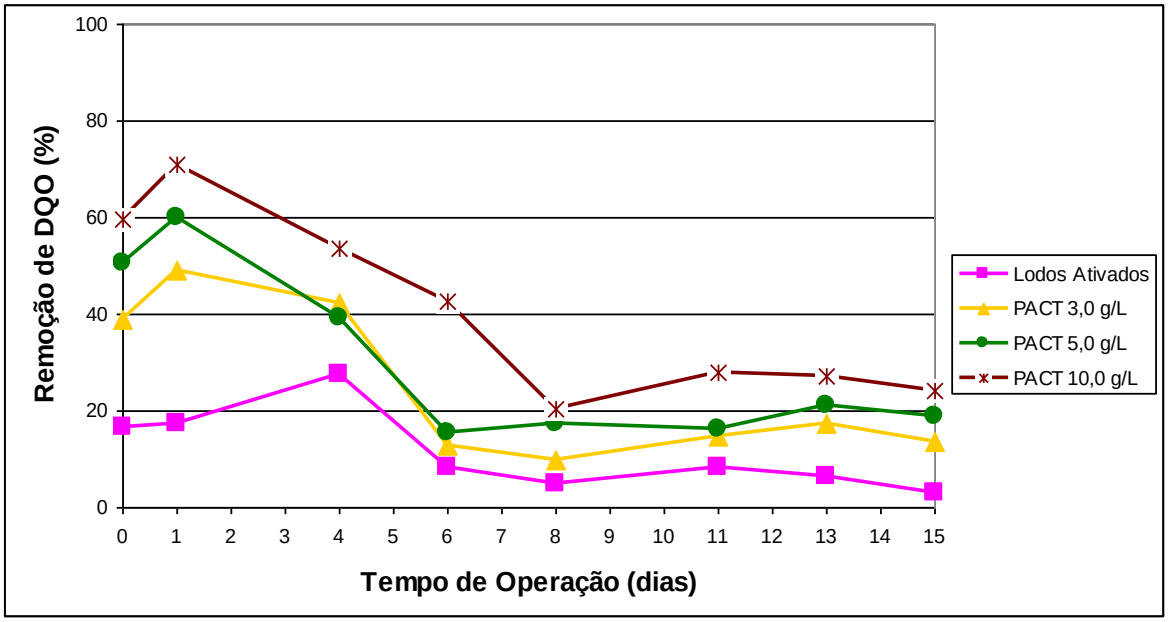


Figura 49: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.

A etapa prévia de arraste não conseguiu aumentar a eficiência do processo para remover matéria orgânica, porém, nota-se que em EB5 a queda da eficiência ocorreu em um período superior ao EB4 (não houve arraste). Após o arraste, o lixiviado continha nitrogênio amoniacal na faixa de 50- 400 mg/L.

Isso por ser visto comparando o gráfico de remoção de COT de EB5, com o mesmo gráfico em EB4. Nota-se que, em EB5, a eficiência parece se reduzir por volta do 9° dia, ao contrário de EB4, onde o mesmo processo ocorre em tempo menor, por volta do 3° dia.

Os resultados obtidos no monitoramento da Absorvância em 254 nm, bem como os resultados de sua eficiência de remoção, são ilustrados nas Figuras 50 e 51.

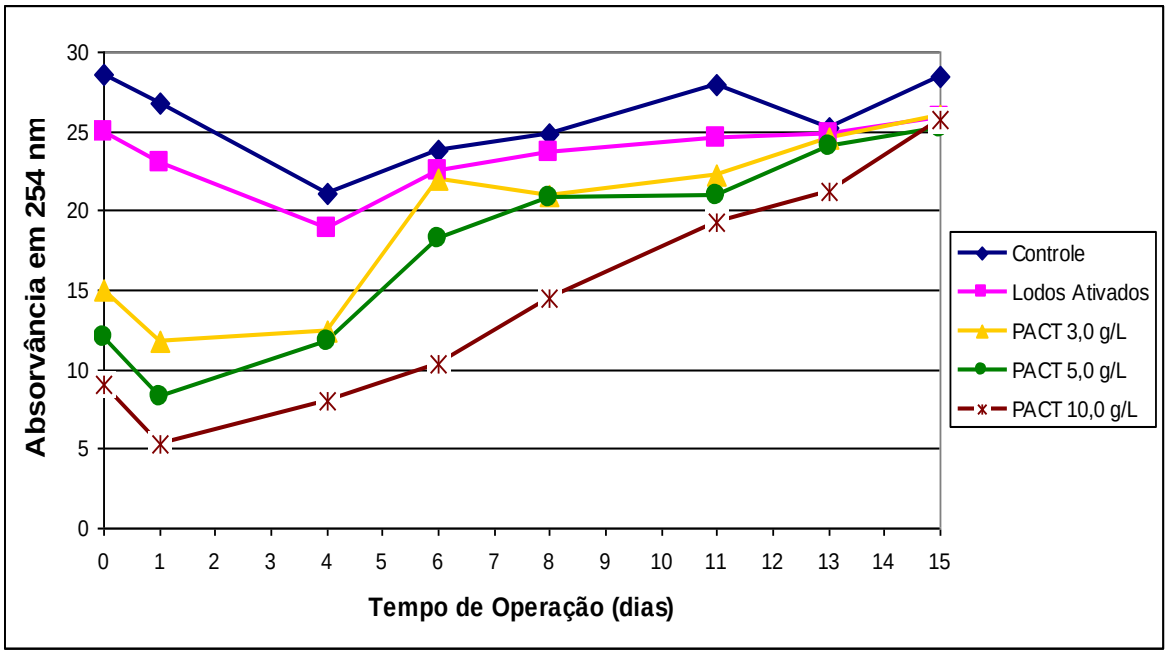


Figura 50: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.

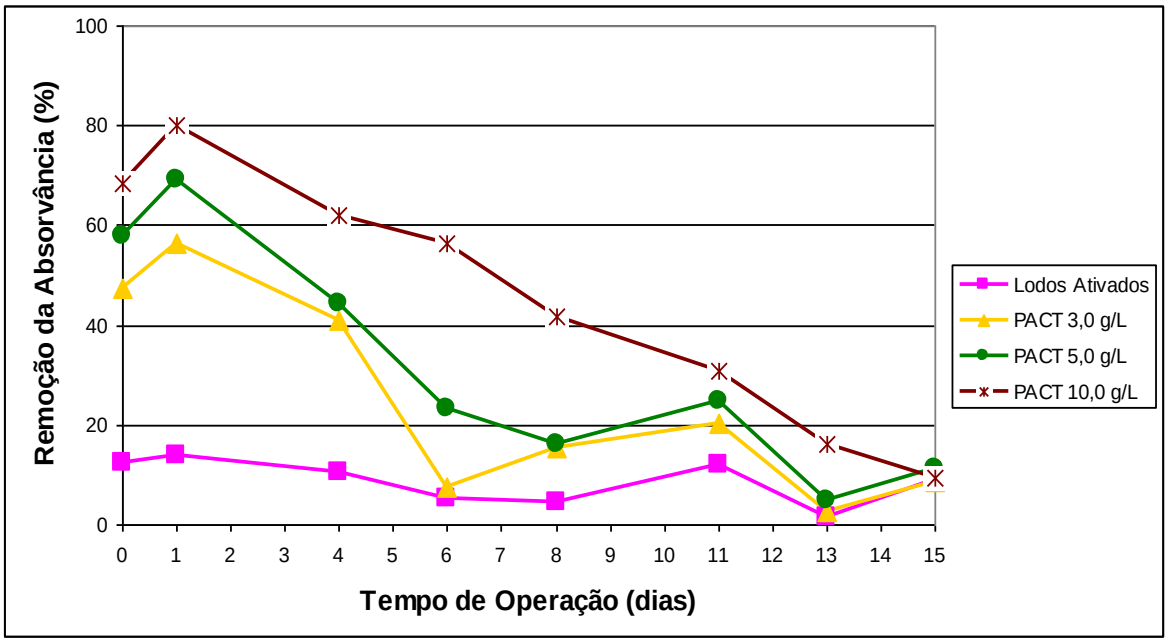


Figura 51: Resultados da eficiência de remoção da Absorvância no EB 5. . Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.

Os resultados obtidos deste parâmetro corroboram o fato de os carvões são mais eficientes para a remoção das substâncias orgânicas aromáticas do que o ensaio de lodos ativados

As Figuras 52 e 53 expõem os resultados obtidos de monitoramento do nitrogênio amoniacal e de sua eficiência de remoção, respectivamente.

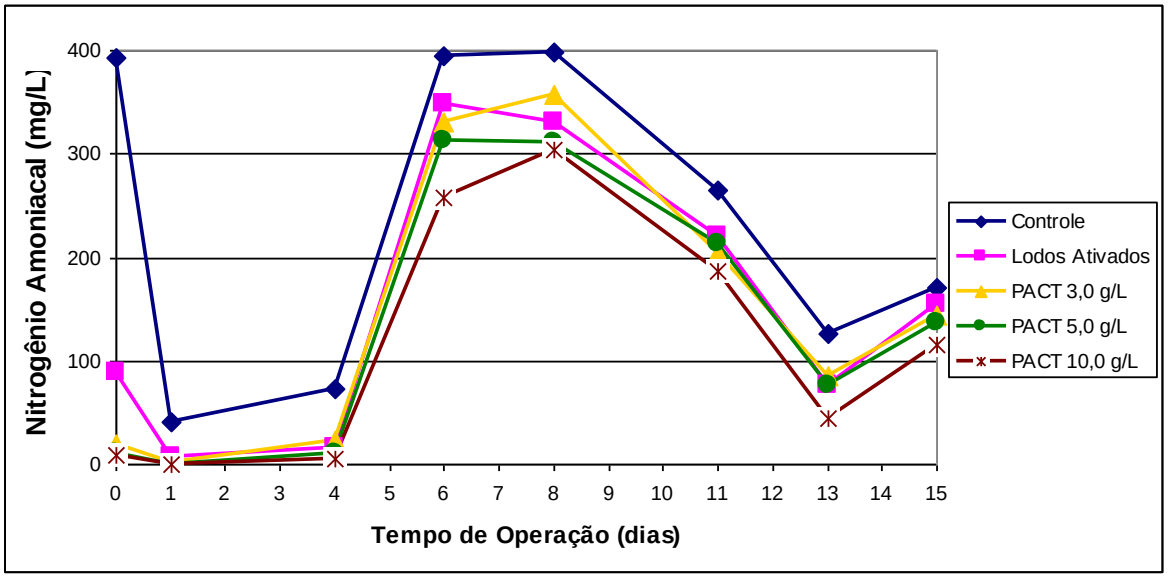


Figura 52: Monitoramento de Nitrogênio Amoniacal no ensaio EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.

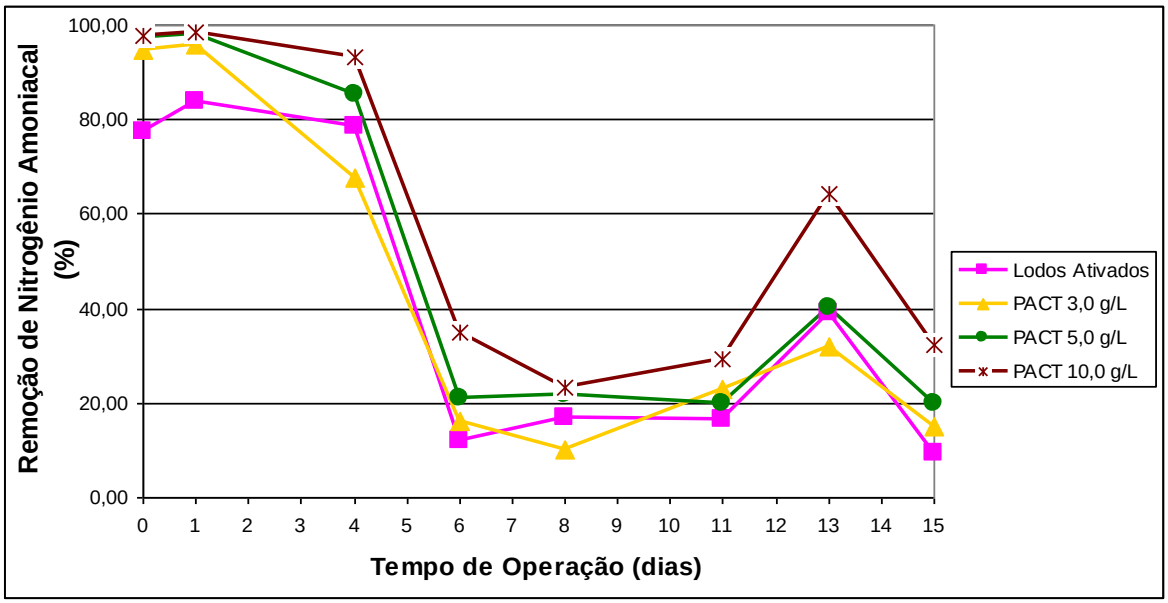


Figura 53: Resultados da eficiência de remoção de Nitrogênio Amoniacal no EB 5. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3, 5 e 10g/L; Sem reposição de carvão; Pré-tratamento: arraste de amônia.

Após o arraste, o lixiviado continha nitrogênio amoniacal na faixa de 50- 400 mg/L. O ensaio biológico obteve as seguintes remoções médias de $N\text{-}NH_3$: 84% para Lodos Ativados, 96% para PACT 3,0g/L, 97% para PACT 5,0g/L e 98% para PACT 10g/L, intensificando o processo de nitrificação, onde ocorre a oxidação biológica da amônia pela ação bioquímica de bactérias aeróbias. Ressalta-se que devido a menor concentração de amônia no lixiviado que alimenta os processos, a nitrificação pode ter ocorrido em maior grau sem a influência de toxicidade.

O processo biológico nitrificação/desnitrificação foi investigado por Silva (2002) no tratamento de lixiviado produzido em aterro sanitário contendo altas concentrações de amônia. Nesse estudo em que o efluente apresentava 2200 mg/L de amônia, conseguiu-se com o tratamento uma remoção de apenas 50% do nitrogênio amoniacal.

4. 2. 2. 5 – Ensaios de Biotratabilidade 6 (EB 6)

Na tentativa de se obter efluentes com elevadas porcentagens de remoção de matéria orgânica e alta qualidade, a partir deste ensaio passou a ser feita a reposição de 100mgCAP/L de efluente nos reatores com 3,0gCAP/L, e 167mgCAP/L de efluente nos reatores com 5,0gCAP/L. Para isso foi realizada diariamente a purga do lodo para manter a idade do lodo em 30 dias, segundo a Equação 12.

O ensaio PACT com concentração de 10g/L de carvão não foi mais realizado a partir do EB6 visando uma redução na quantidade do carvão que era utilizado e, conseqüentemente, nos custos da utilização do mesmo. O pré-tratamento de arraste de amônia foi mantido. Desta etapa em diante, apenas o CAP Norit foi utilizado.

As Figuras 54 a 59 ilustram, respectivamente, os resultados do monitoramento e eficiência de remoção dos parâmetros COT, DQO e Absorvância a 254nm.

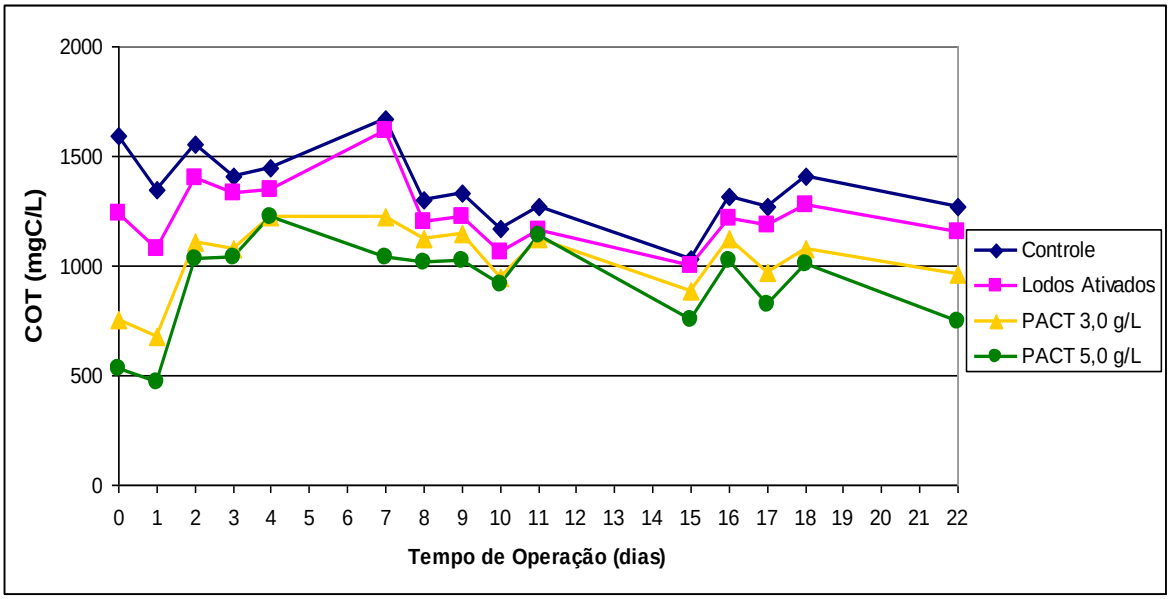


Figura 54: Monitoramento de COT no ensaio EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

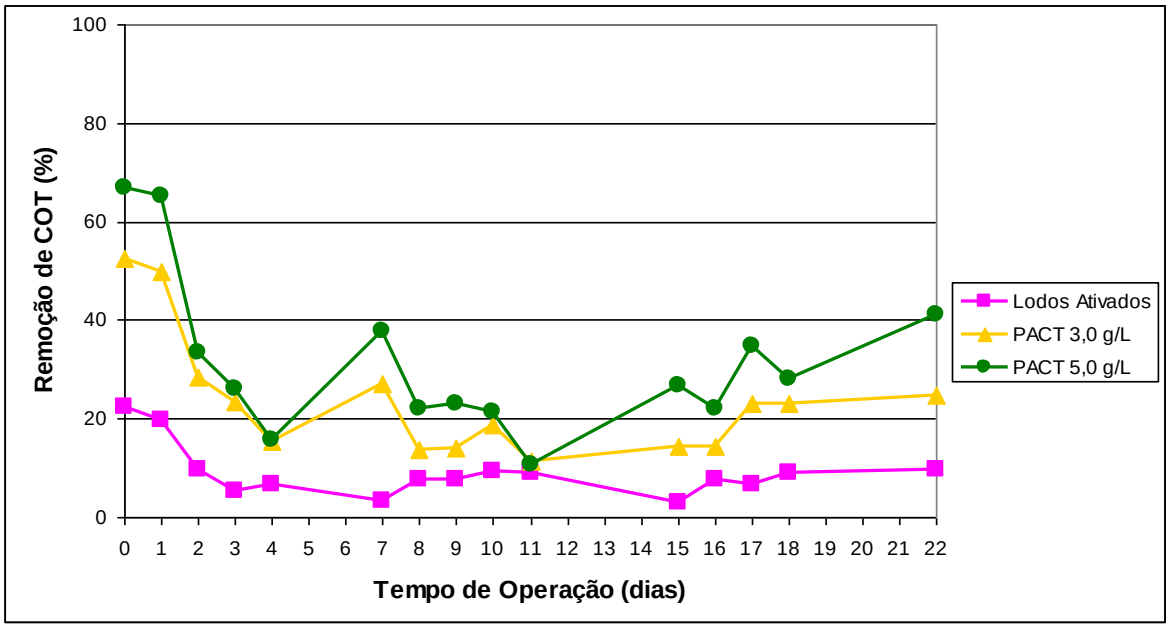


Figura 55: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30dias; Pré-tratamento: arraste de amônia

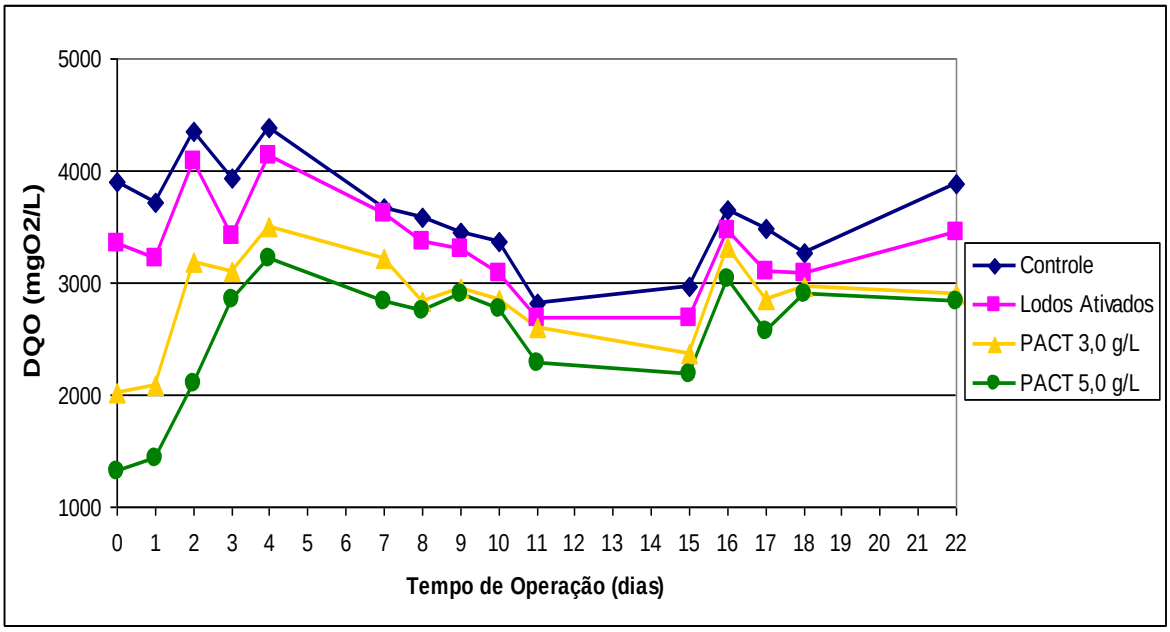


Figura 56: Monitoramento de DQO no ensaio EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167 mg/L; IL= 30 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

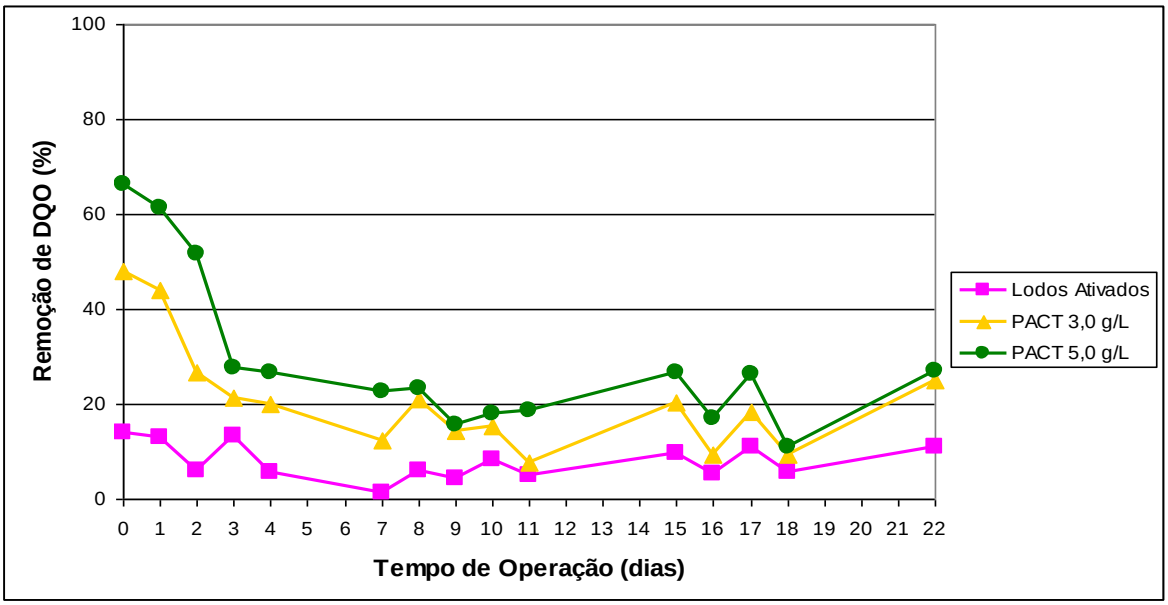


Figura 57: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 6. . Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30dias; Pré-tratamento: arraste de amônia

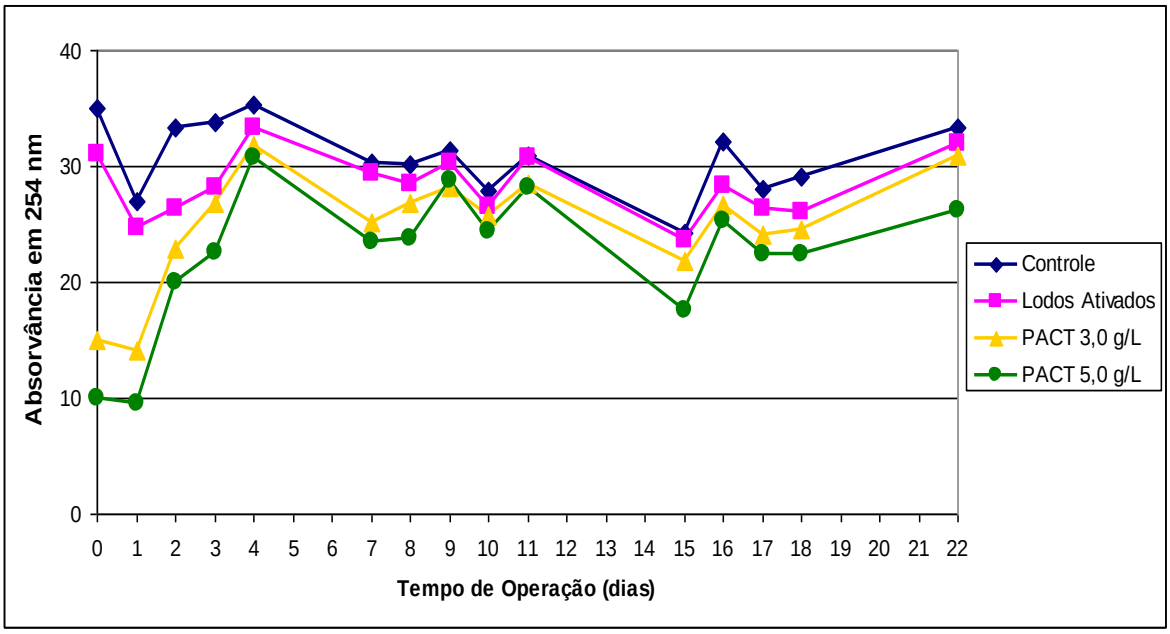


Figura 58: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

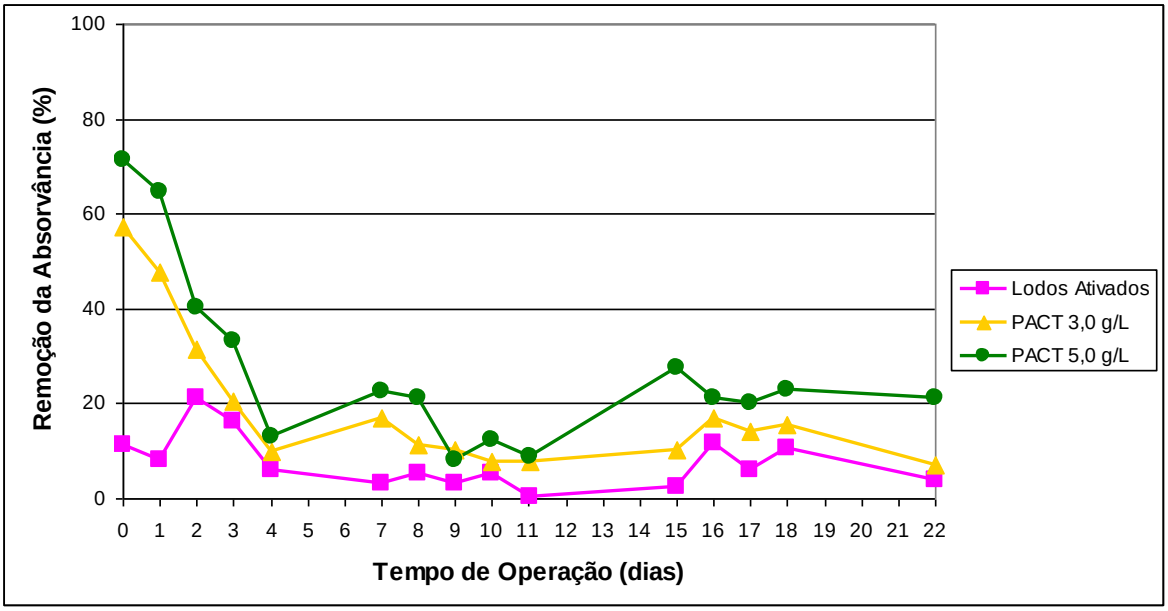


Figura 59: Resultados da eficiência de remoção da Absorvância no EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

No EB6 os percentuais médios de remoção para COT foi de 67%, para DQO 66% e, para Absorvância, de 71%.

Como pode ser visto nos gráficos das Figuras 54 a 59, os ensaios PACT 5,0g/L tem maior eficiência de remoção que os ensaios onde o lodo ativado age sozinho.

Vale ressaltar que no EB6, o lixiviado ainda está sob forte influência da elevada concentração de amônia, pois a amostra de lixiviado utilizada neste ensaio estava mais concentrada em termos de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, alcançando valores de até 5000 mg N-NH3/L.

As Figuras 60 e 61 ilustram os resultados obtidos de monitoramento do nitrogênio amoniacal e de sua eficiência de remoção, respectivamente.

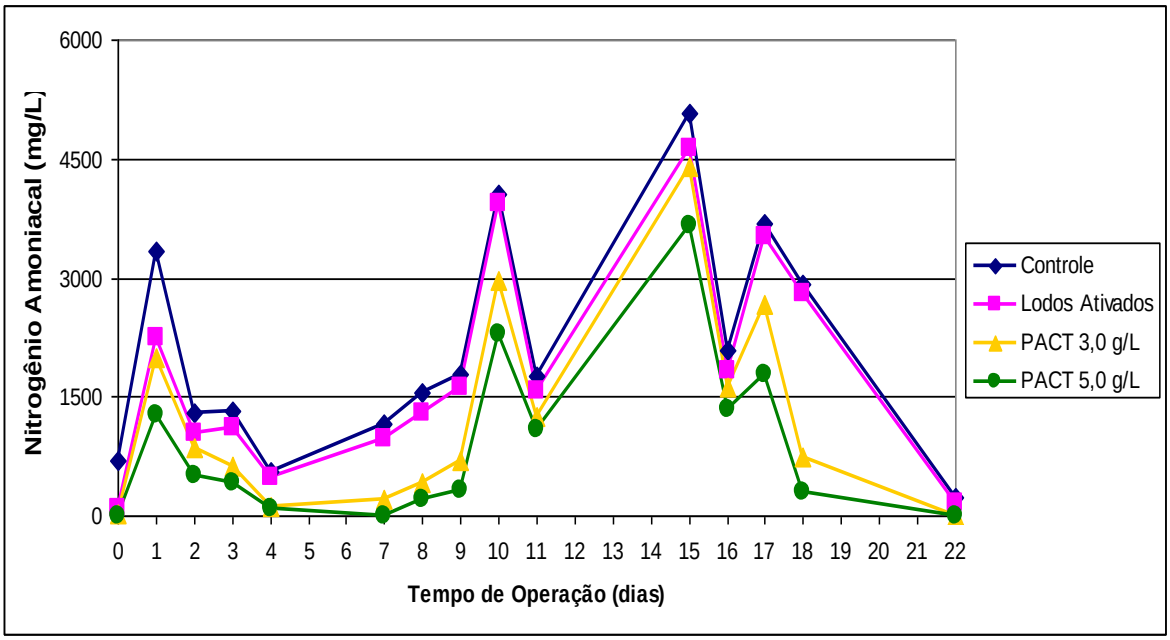


Figura 60: Monitoramento de Nitrogênio Amoniacal no ensaio EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

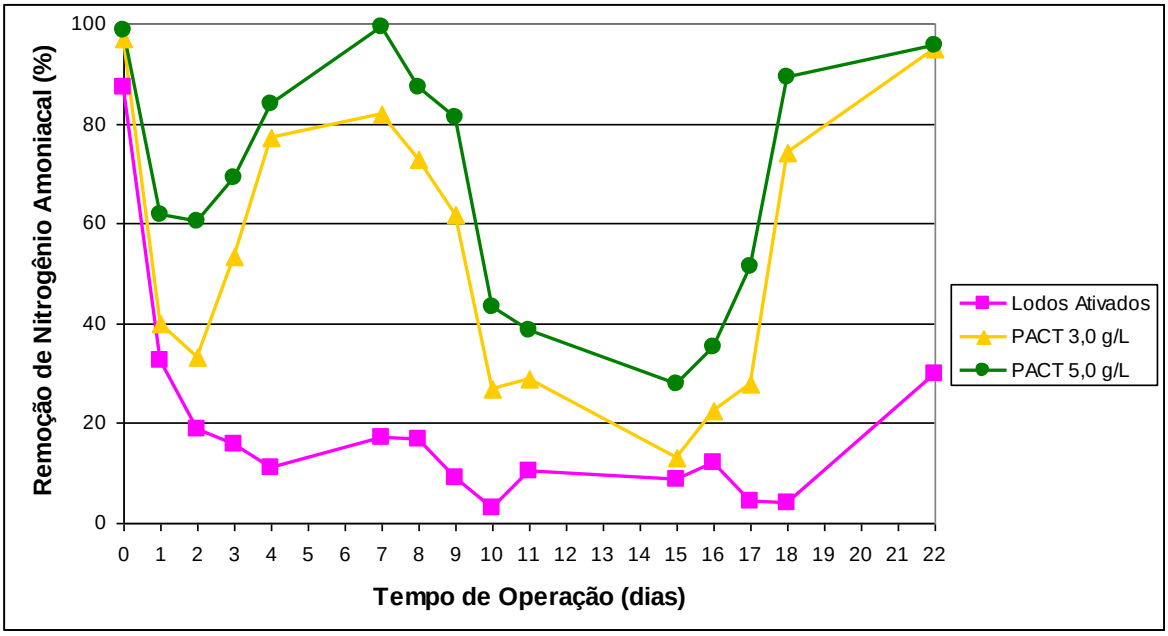


Figura 61: Resultados da eficiência de remoção de Nitrogênio Amoniacal no EB 6. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 24horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 30dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

Em uma semana de ensaio o percentual de remoção alcançou cerca de 97% para PACT com 3,0g/L e 99% para PACT com 5,0g/L, já no ensaio de lodos ativados a remoção não ultrapassou 40%. Isso mostra que o CAP reposto nos ensaios pode estar melhorando a nitrificação, uma vez que adsorve os compostos tóxicos que a inibem.

4. 2. 2. 6 – Ensaios de Biotratabilidade 7 (EB 7)

Neste ensaio foram mantidas a reposição de lixiviado, a reposição de CAP e o arraste de amônia. Porém foram aumentados os valores do tempo de batelada para 48h e a Idade do lodo para 60dias.

O aumento da idade do lodo teve por objetivo propiciar o crescimento dos micro-organismos nitrificantes. Para manter a reposição do carvão, segundo a equação 12, o tempo de batelada foi aumentado para 48 horas.

E ainda, o carvão com a substância adsorvida permanece no sistema o tempo relativo à idade do lodo, enquanto na ausência do CAP, a substância permanece no sistema por apenas o tempo de retenção do líquido. Desse modo, a idade do lodo afeta a eficiência do CAP, sendo que para lodos de maior idade, a remoção de orgânicos por unidade de carvão é aumentada.

Quanto à remoção da matéria orgânica e compostos orgânicos refratários, as Figuras 62 a 67 ilustram, respectivamente, os resultados obtidos de monitoramento e de eficiência de remoção para COT, DQO e Absorvância a 254nm.

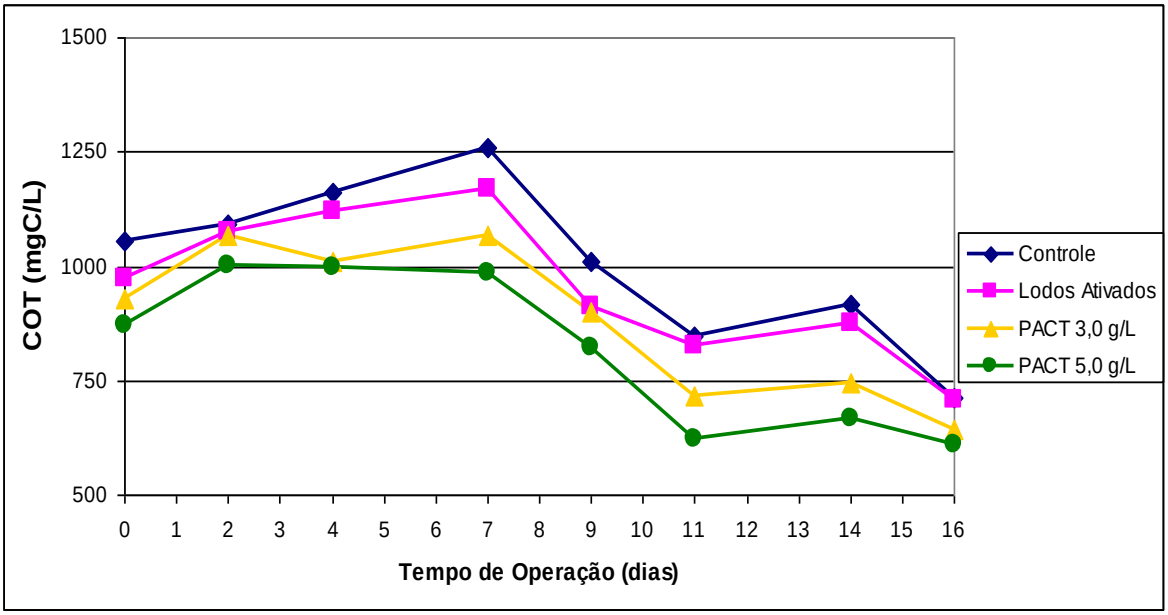


Figura 62: Monitoramento de COT no ensaio EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

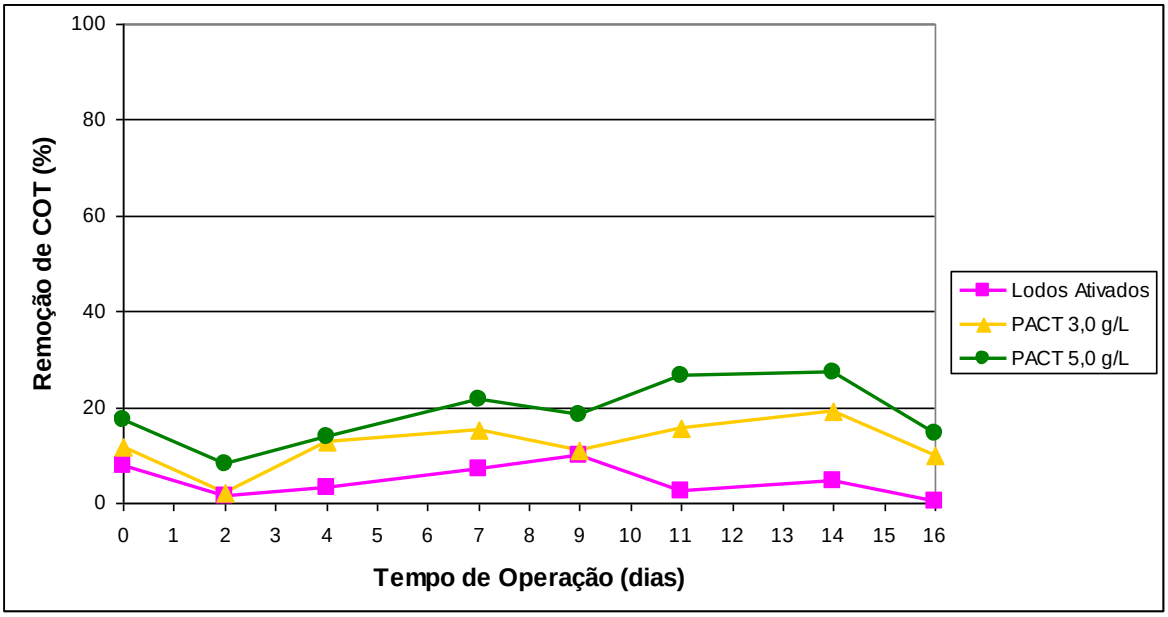


Figura 63: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

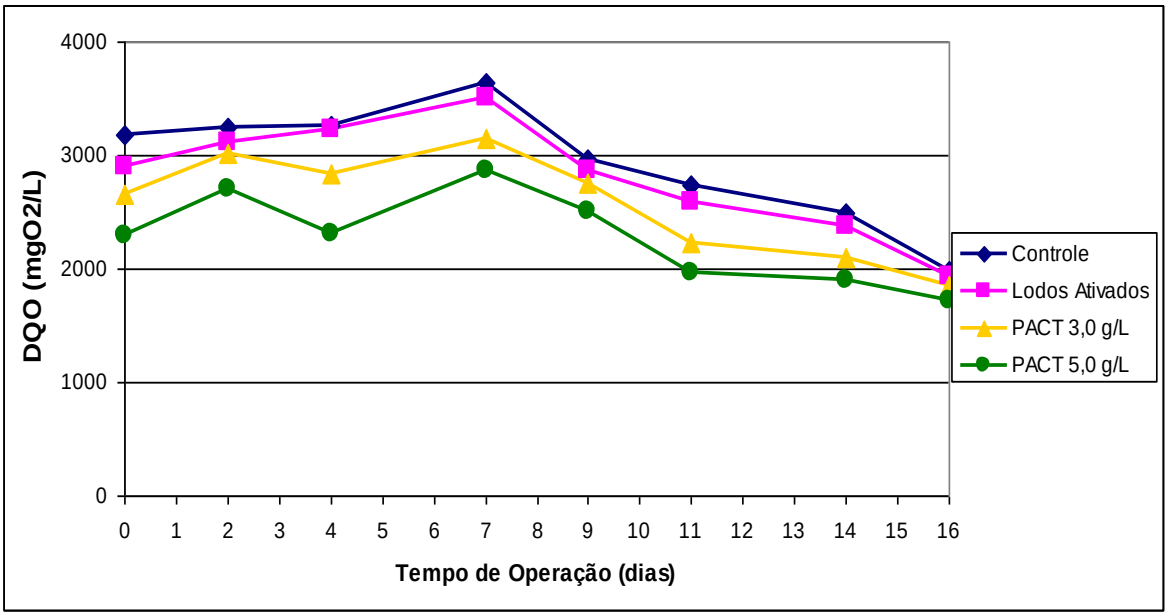


Figura 64: Monitoramento da DQO no ensaio EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

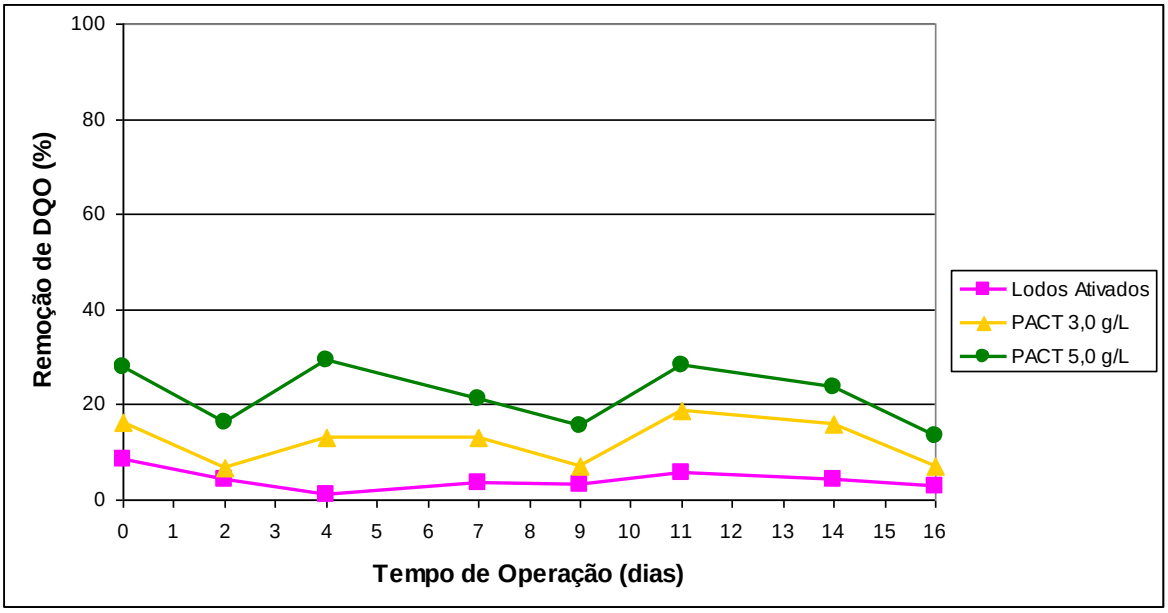


Figura 65: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

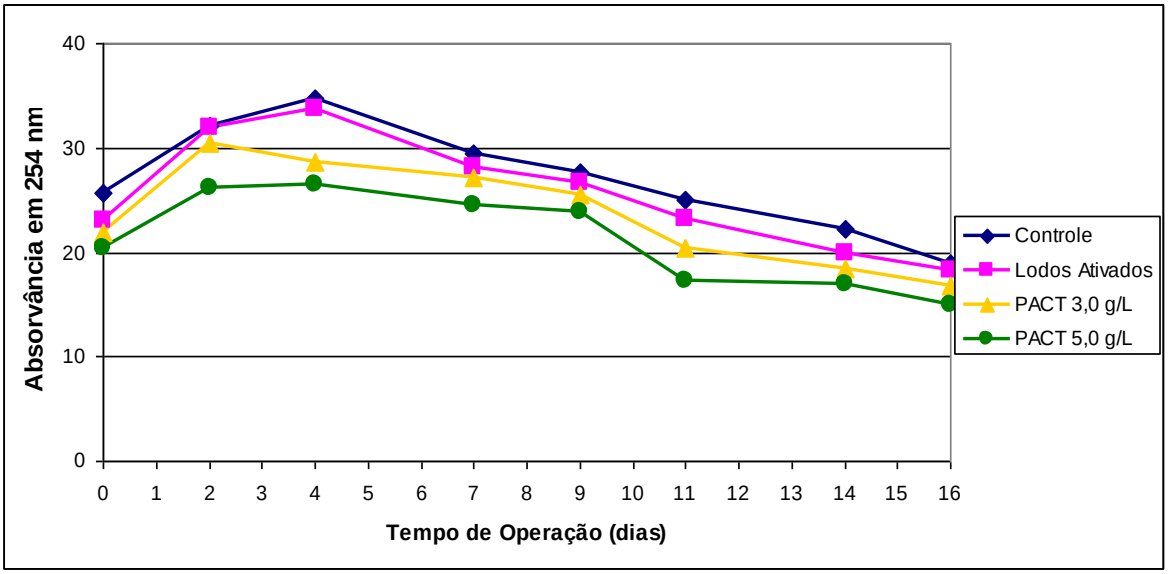


Figura 66: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

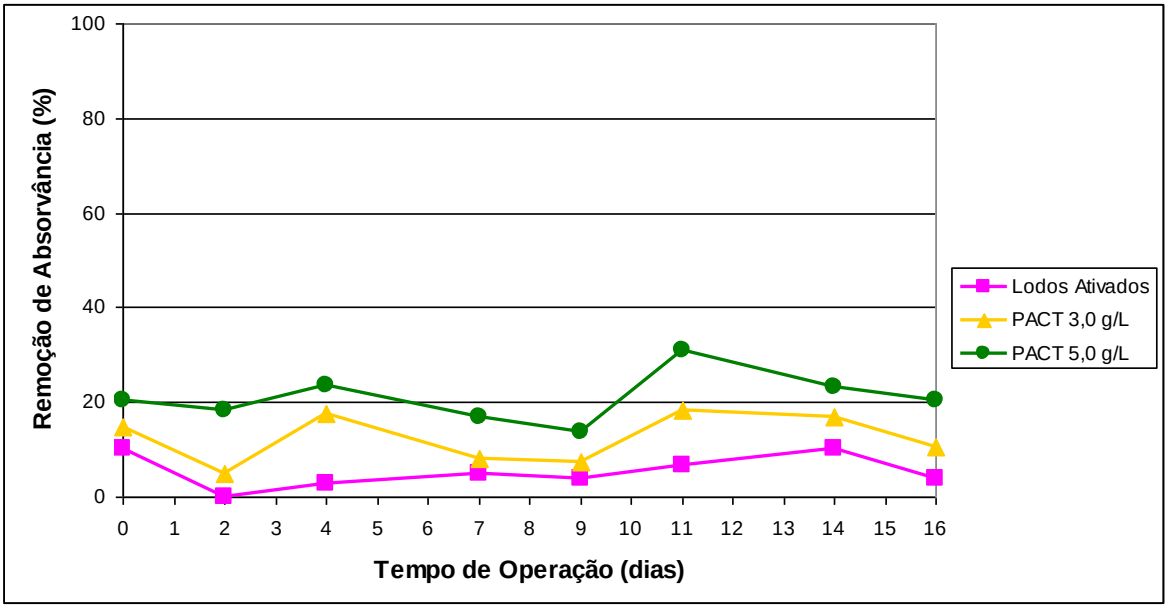


Figura 67: Resultados da eficiência de remoção da Absorvância no EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

Os valores para remoção de matéria orgânica e orgânica refratária, ilustrados nos gráficos de monitoramento e eficiência de remoção de COT, DQO e Absorvância, apresentam uma pequena redução quando comparados aos ensaios 5 e 6, alcançando aproximadamente 27% de remoção para COT, 30% para DQO e 31% para Absorvância no ensaio PACT 5g/L. Porém, apesar do percentual de remoção da DQO ser menor nos ensaios anteriores, o valor numérico final é semelhante ao encontrado em EB7.

O aumento da idade do lodo melhorou o processo de nitrificação, ou seja, auxiliou no crescimento dos micro-organismos nitrificantes encontrados no lodo ativado.

As Figuras 68 e 69 ilustram os resultados obtidos de monitoramento do Nitrogênio Amoniacal e de sua eficiência de remoção, respectivamente. Após o arraste, a concentração de amônia ficou na faixa de 50 a 350mg/L.

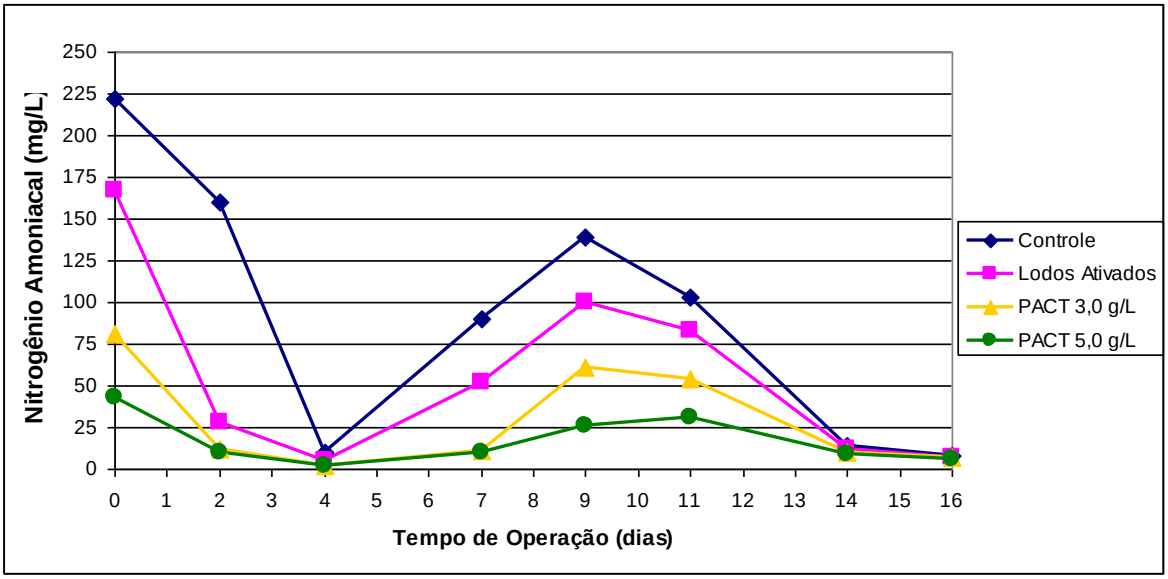


Figura 68: Monitoramento do Nitrogênio Amoniacal no ensaio EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

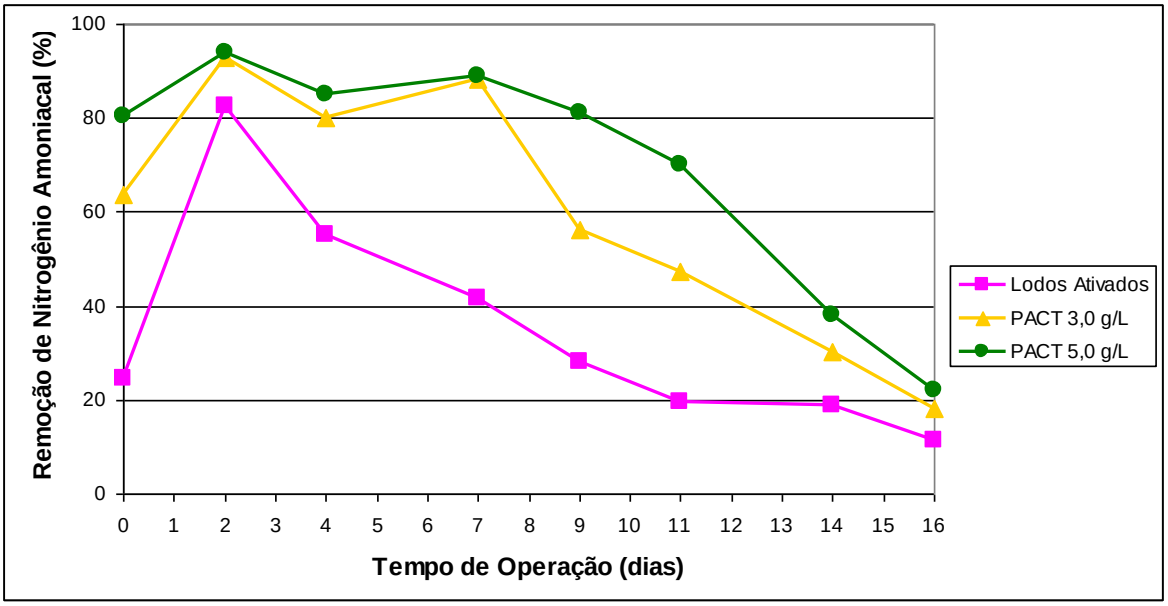


Figura 69: Resultados da eficiência de remoção do Nitrogênio Amoniacal no EB 7. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 100 e 167mg/L; IL= 60 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

No EB7, o arraste de amônia, juntamente com o processo PACT, foram responsáveis pela remoção de cerca de 94% do nitrogênio amoniacal para 5,0 g/L e 93% para 3,0 g/L. Já o ensaio de Lodos Ativados alcançou o percentual de 82%.

Os valores de nitrogênio amoniacal alcançados, em mg/L, estão visivelmente expostos na Tabela 22.

Tabela 22 - Monitoramento do Nitrogênio Amoniacal, em mg/L, no ensaio EB 7.

Dias	Controle	Lodos Ativados	PACT 3,0g/L	PACT 5,0g/L
0	221,7	167,2	80,6	43,3
2	159,6	28,5	11,5	9,8
4	10,4	4,7	2,1	1,6
7	90,0	52,4	10,7	9,9
9	138,8	99,6	60,9	26,3
11	102,6	82,5	53,9	30,8
14	14,4	11,6	10,1	8,9
16	8,23	7,3	6,8	6,4

4. 2. 2. 7 – Ensaios de Biotratabilidade 8 (EB 8)

Nesta etapa, a idade do lodo foi aumentada para 120 dias, o tempo da batelada foi mantido, com intuito de avaliar a remoção de matéria orgânica recalcitrante. Para manter a concentração de carvão no reator, a reposição caiu à metade (Equação 12).

As Figuras 70 e 71 ilustram, respectivamente, os resultados obtidos de monitoramento do COT e de sua eficiência de remoção.

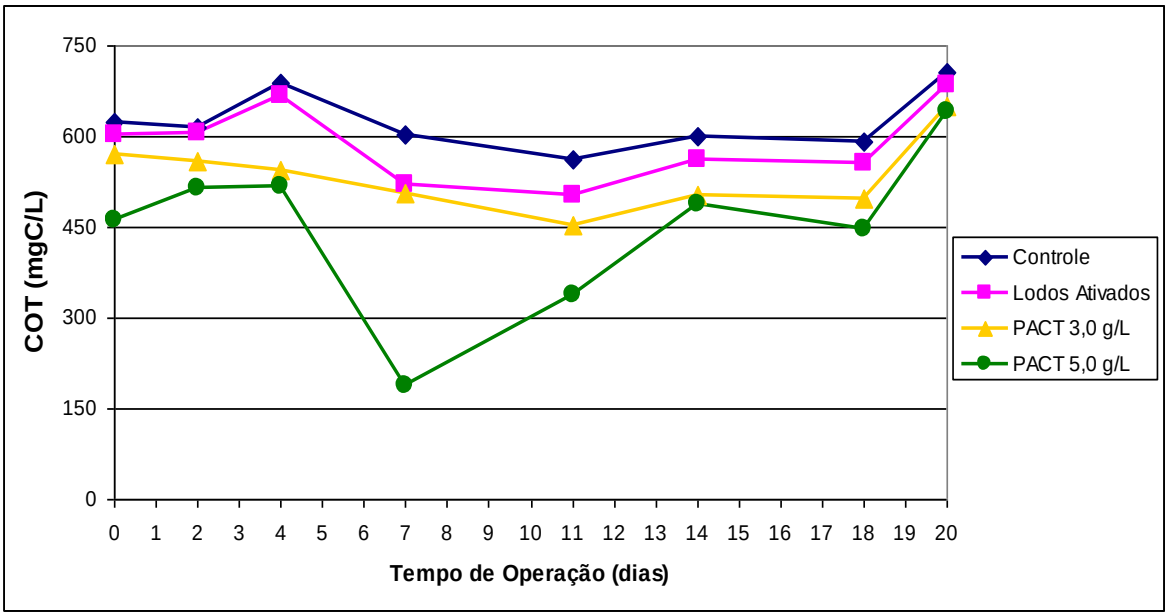


Figura 70: Monitoramento de COT no ensaio EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

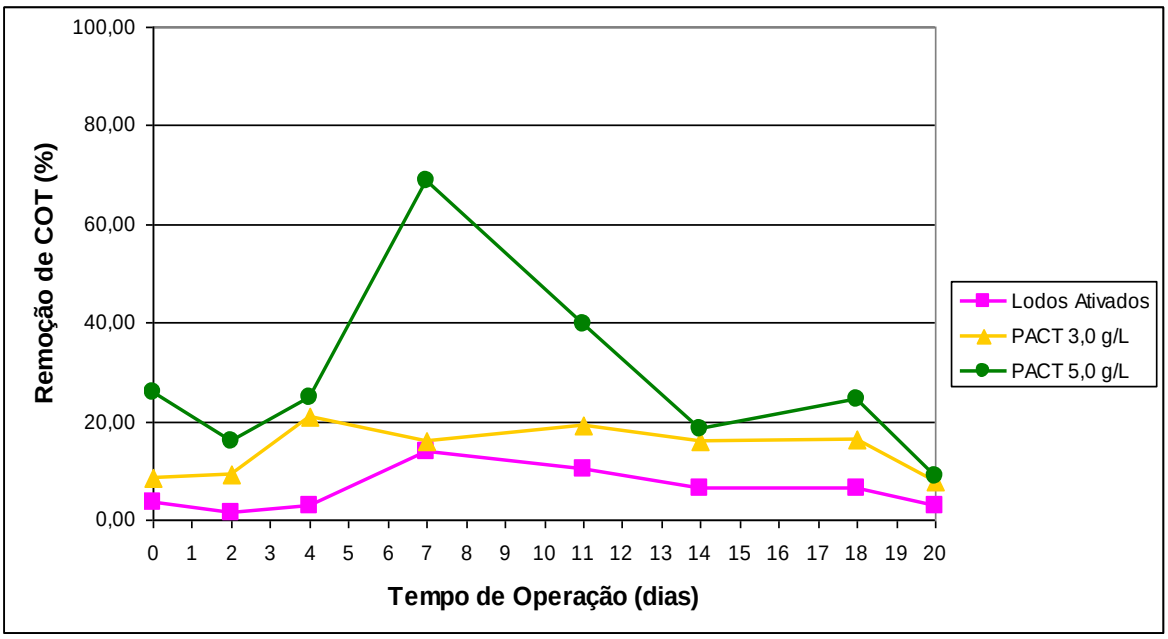


Figura 71: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

Apesar de um pico de remoção de cerca de 70%, a faixa de remoção de COT no EB8 ficou, na maior parte do tempo de operação, entre 20 e 40%, assim como no ensaio anterior.

Os resultados obtidos no monitoramento da DQO e da Absorvância em 254 nm, bem como os resultados de sua eficiência de remoção, são ilustrados nas Figuras 72 e 75.

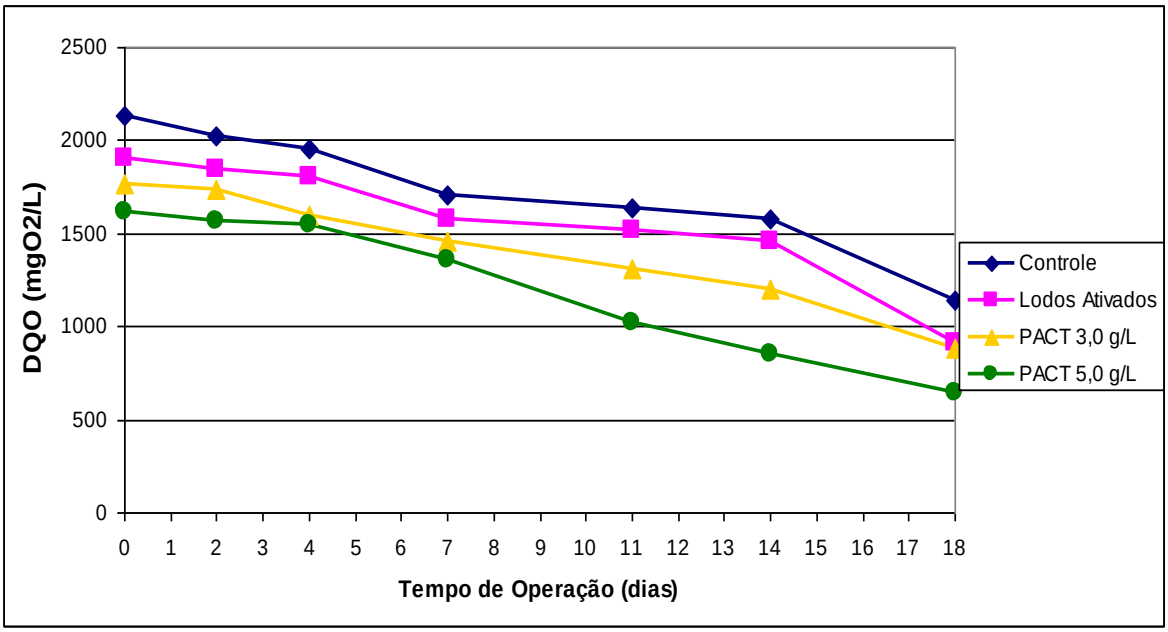


Figura 72: Monitoramento de DQO no ensaio EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

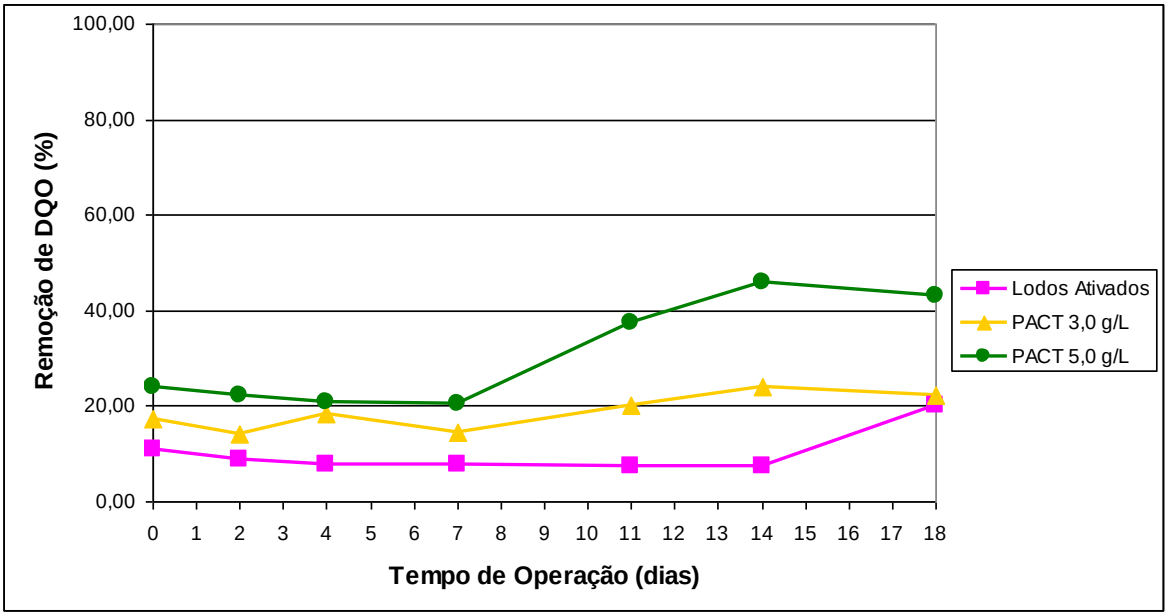


Figura 73: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

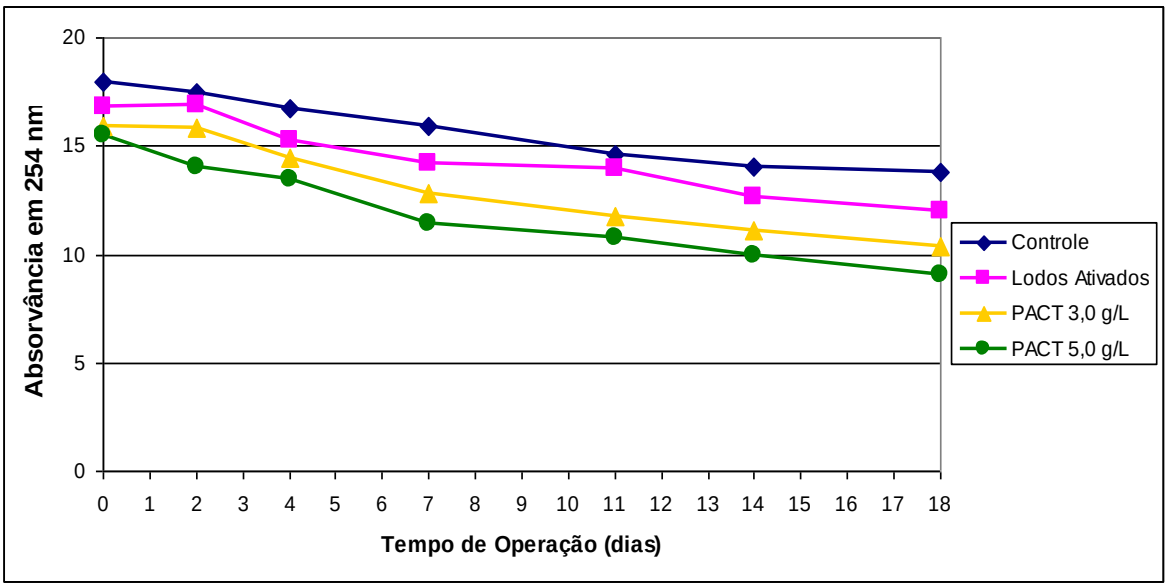


Figura 74: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

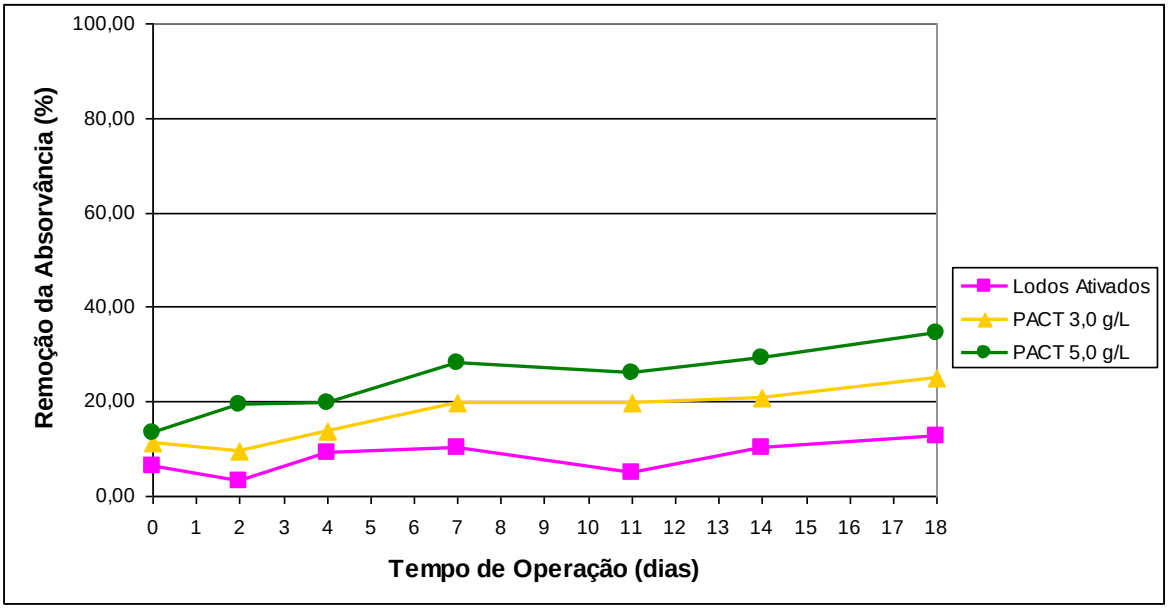


Figura 75: Resultados da eficiência de remoção de Absorvância no EB 8. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia.

A faixa de remoção da DQO no EB8 ficou entre 20 e 50%, também não havendo alta eficiência de remoção durante o período. O mesmo acontece para Absorvância, cujo percentual de remoção não ultrapassa os 35%.

Analisando os resultados de EB8 e comparando-os com o ensaio anterior, EB7, nota-se que, com o aumento da idade do lodo, houve, também, um pequeno aumento na eficiência de remoção de matéria orgânica recalcitrante. Os percentuais de remoção de COT, DQO e Absorvância no EB7 são 27, 30 e 31, respectivamente. Já no EB8 esses mesmos parâmetros alcançaram 70, 46 e 35%.

O nitrogênio amoniacal na alimentação esteve na faixa de 10 a 1439mg/L, onde o arraste não foi muito eficiente devido a problemas no banho-maria.

Ressalta-se que o período operacional foi pequeno (em torno de 20 dias) para uma avaliação mais consistente da idade do lodo aplicada (120 dias). Mesmo assim, no ensaio seguinte (EB9), foi adicionado um pré-tratamento para remoção de matéria orgânica recalcitrante.

4. 2. 2. 8 – Ensaios de Biotratabilidade 9 (EB 9)

Nesta etapa, além do arraste da amônia foi realizada uma coagulação/floculação para reduzir a concentração de matéria orgânica recalcitrante. Nos ensaios anteriores, mais precisamente no EB7, foi percebido que o arraste mais a modificação dos parâmetros operacionais para propiciar a nitrificação foi eficiente para remover o nitrogênio amoniacal, porém ainda é eleva a concentração de matéria orgânica recalcitrante residual.

De acordo com Amokrane et al. (1997), o percentual de remoção de matéria orgânica, obtido pelo processo de coagulação/floculação, é geralmente na ordem de 10 a 25% para lixiviados não estabilizados, e 50 a 65% para lixiviados estabilizados ou submetidos a pré-tratamento biológico.

As eficiências de remoção encontradas com o processo de coagulação para os parâmetros COT, DQO e Absorvância, respectivamente, foram 49, 51 e 52%, em média.

As Figuras 76 e 79 ilustram, respectivamente, os resultados obtidos de monitoramento e de eficiência de remoção de COT e DQO.

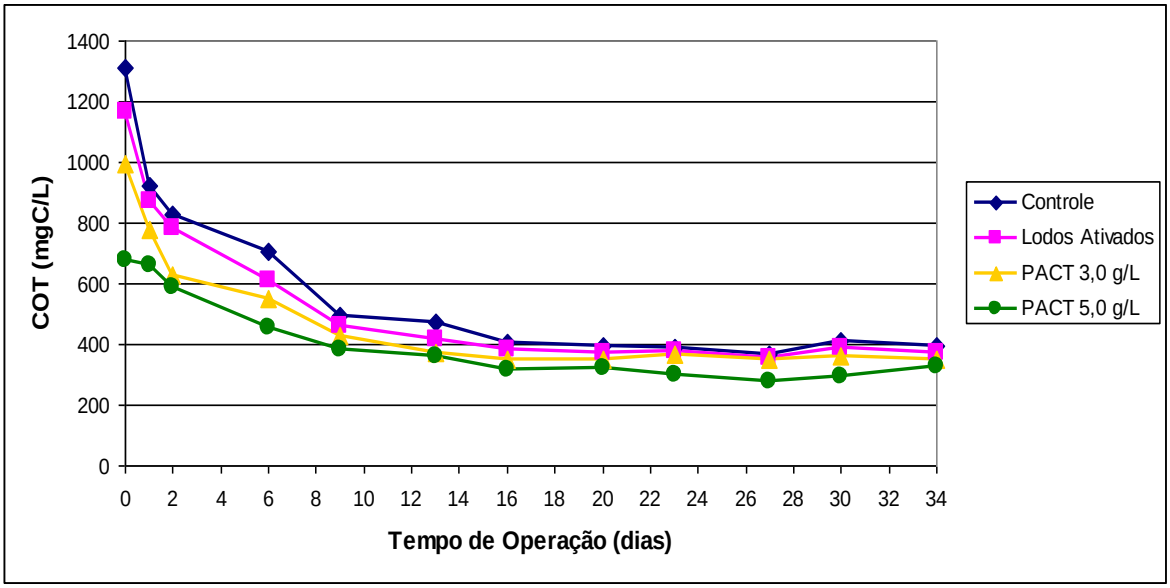


Figura 76: Monitoramento de COT no ensaio EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação.

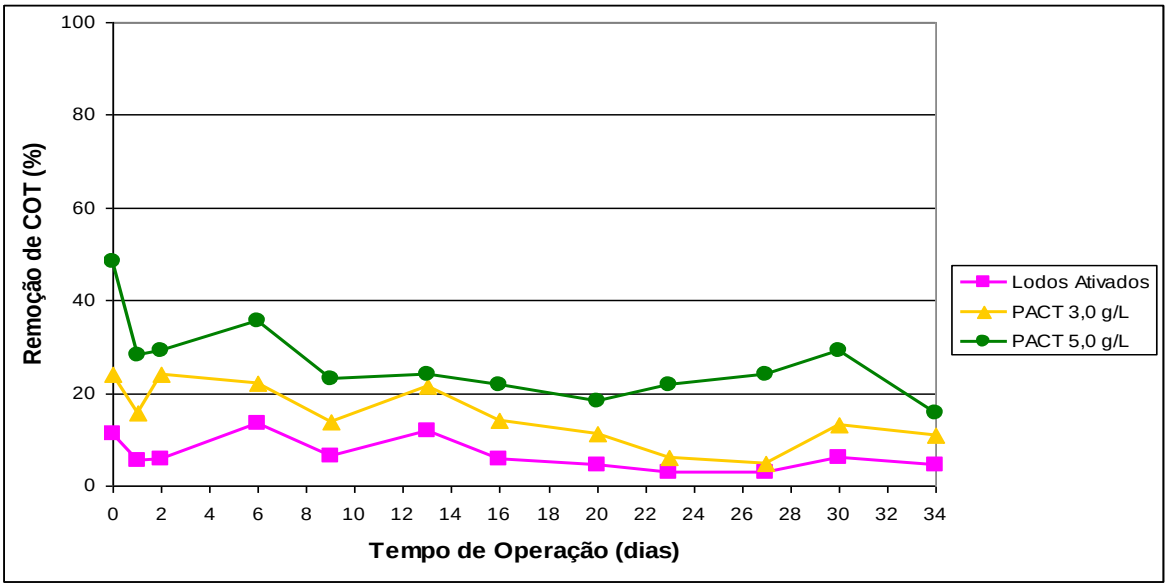


Figura 77: Resultados da eficiência de remoção de COT no EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação.

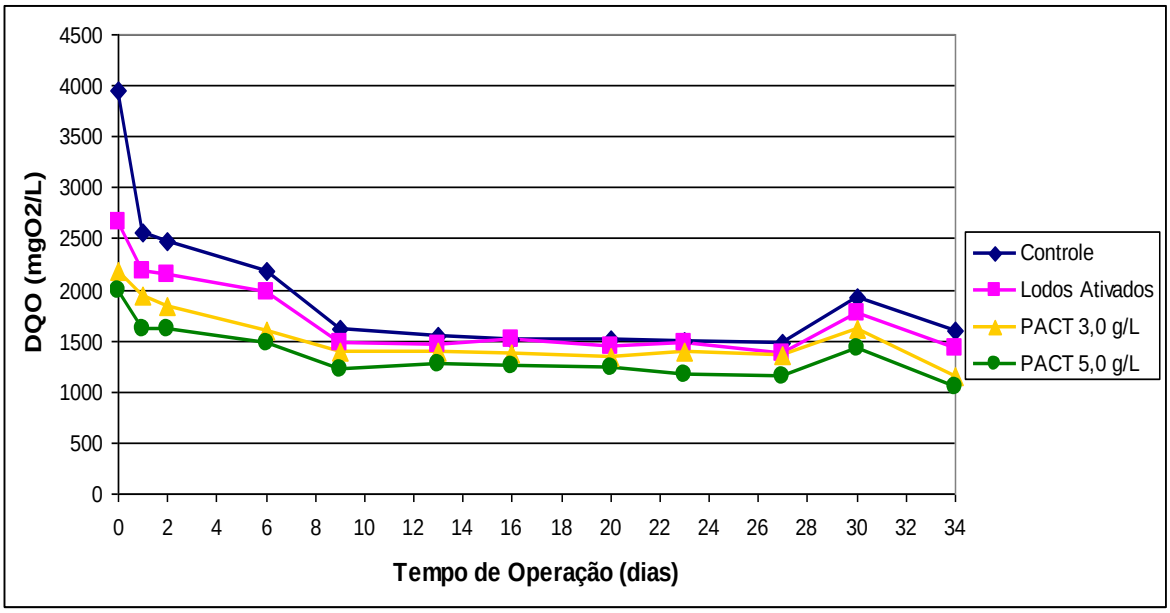


Figura 78: Monitoramento de DQO no ensaio EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação.

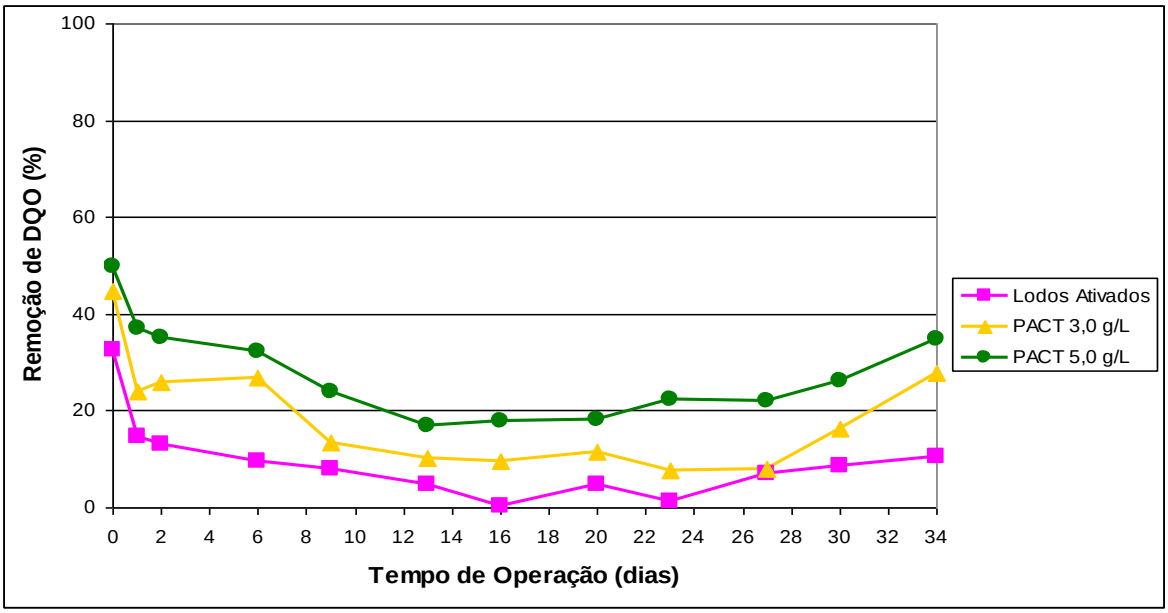


Figura 79: Resultados da eficiência de remoção de DQO no EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação.

Em conformidade com o trabalho de Amokrane et al. (1997), o percentual de remoção de matéria orgânica, principalmente de DQO, obtido pelo processo de coagulação/floculação em EB9, ficou acima do valor mínimo de remoção para lixiviados recalcitrantes, atingindo 51% para PACT 5,0g/L.

O percentual de remoção para o parâmetro COT foi de 49%, semelhante ao encontrado no EB8. Contudo, essa comparação se torna relativa já que as situações apresentadas em EB8 e EB9 são diferentes.

Apesar de os ensaios PACT 3,0 e 5,0 g/L apresentarem melhores percentuais de remoção quando comparados ao ensaio de lodos ativados, essa eficiência de remoção ainda é pequena. Porém, a remoção conjunta dos processos de coagulação/floculação e PACT foi de, aproximadamente, 84% para COT (1705 – 280mg/L) e 79% para DQO (4916 – 1045mg/L).

Os resultados obtidos no monitoramento da Absorvância em 254 nm, bem como os resultados de sua eficiência de remoção, são ilustrados nas Figuras 80 e 81.

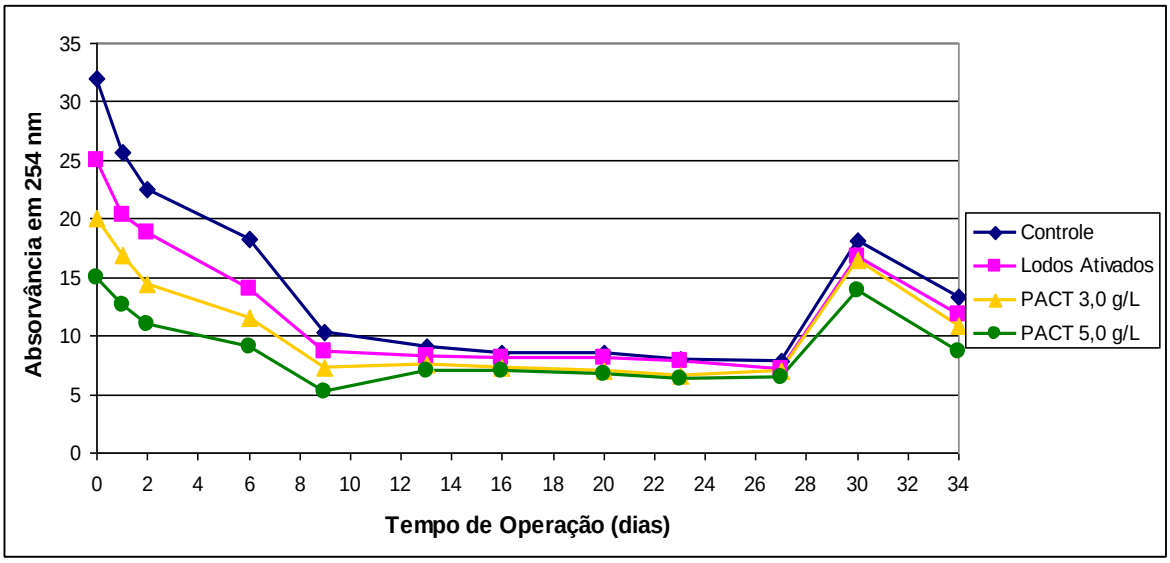


Figura 80: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação.

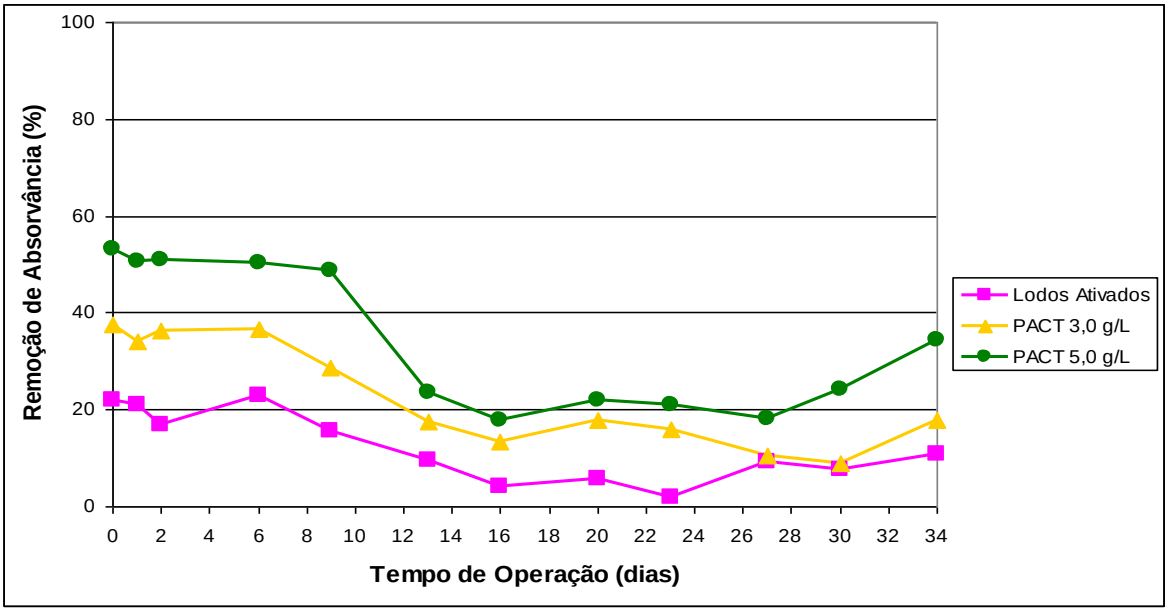


Figura 81: Resultados da eficiência da remoção da Absorvância no EB 9. Carvão: Norit; Lixiviado: A. M. de Gramacho; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; Pré-tratamento: arraste de amônia e coagulação/floculação.

Os valores para remoção de matéria orgânica refratária, ilustrados nos gráficos de monitoramento e eficiência de remoção de Absorvância em 254nm, se apresentam mais altos que nos ensaios 7 e 8, alcançando aproximadamente 52% de remoção no ensaio PACT 5g/L. A remoção conjunta dos processos de coagulação/floculação e PACT foi de, aproximadamente, 89% para Absorvância em 254nm (45 – 5mg/L).

4. 2. 2. 9 – Ensaio de Biotratabilidade 10 (EB 10)

Neste último conjunto de ensaios não foi realizado nenhum tipo de pré-tratamento. Utilizou-se o lixiviado oriundo do Aterro de Gericinó, com as condições idênticas ao EB9: tempo de batelada de 48h, reposição de 50 e 83,5mgCAP/L, concentração de 3 e 5 g CAP/L nos reatores, idade do lodo de 120 dias e volume reacional de 300mL.

As Figuras 82, 83, 84 e 85 ilustram, respectivamente, os resultados obtidos de monitoramento e de eficiência de remoção de COT e DQO.

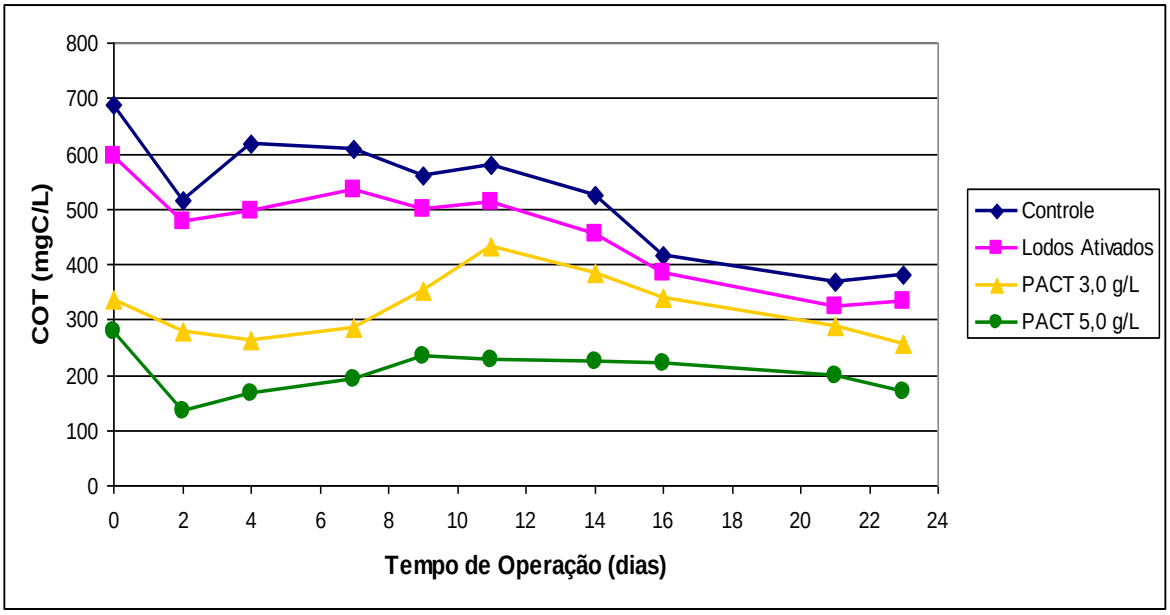


Figura 82: Monitoramento de COT no ensaio EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; Sem pré-tratamento.

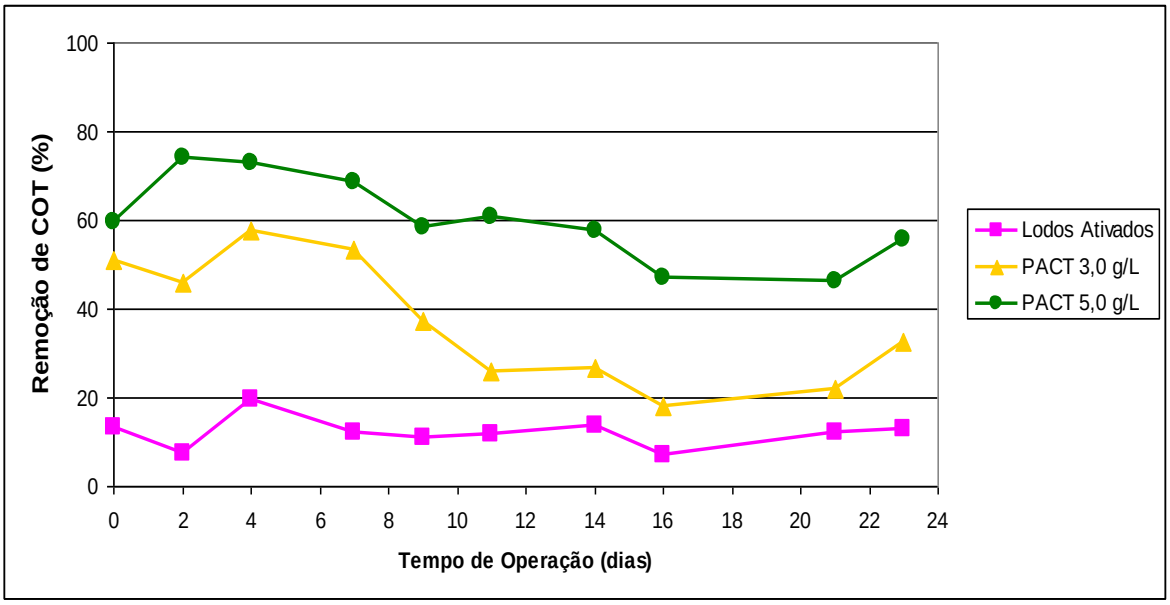


Figura 83: Resultados da eficiência da remoção de COT no EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; Sem pré-tratamento

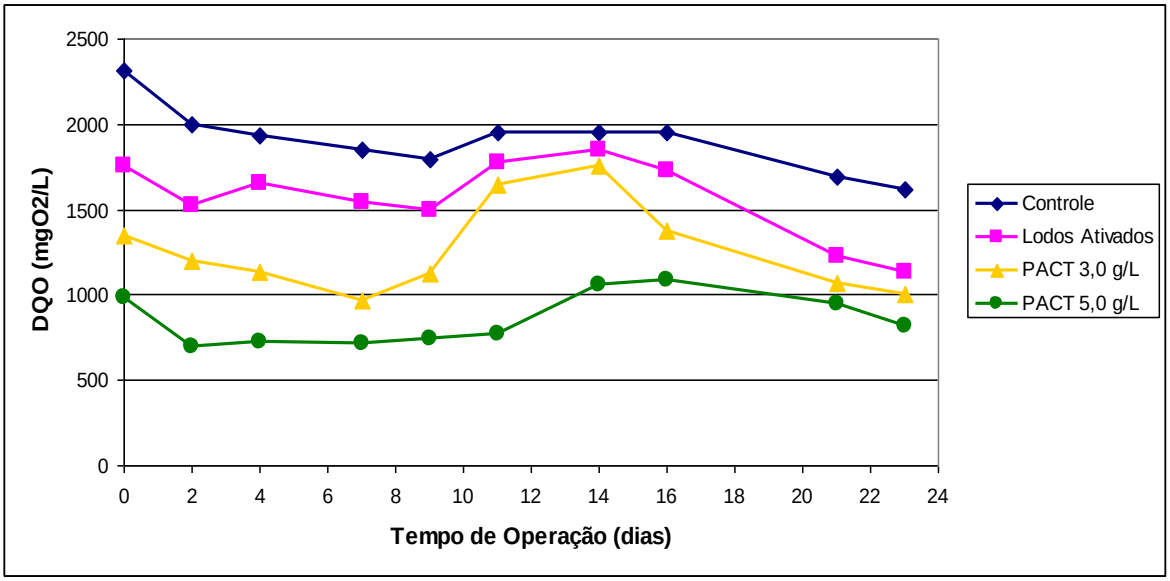


Figura 84: Monitoramento de DQO no ensaio EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento.

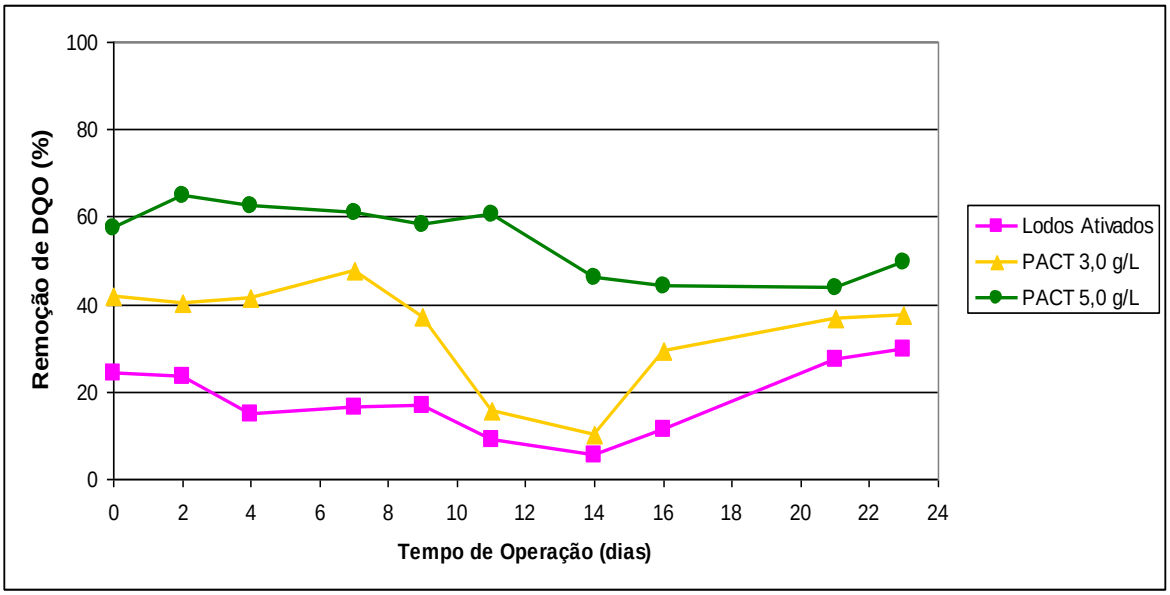


Figura 85: Resultados da eficiência da remoção de DQO no EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento.

Os percentuais de eficiência de remoção dos parâmetros COT e DQO, para as concentrações de 3,0 e 5,0mgCAP/L, são, respectivamente, 74 e 65%. Esses

resultados se mostraram bem melhores que os ensaios anteriores devido à ação do processo PACT em um lixiviado menos recalcitrante. Nota-se, que o processo de lodos ativados não é eficiente para o tratamento desse lixiviado e que o carvão desempenha importante papel.

As Figuras 86 e 87 ilustram, respectivamente, os resultados obtidos de monitoramento e de eficiência de remoção de Absorvância.

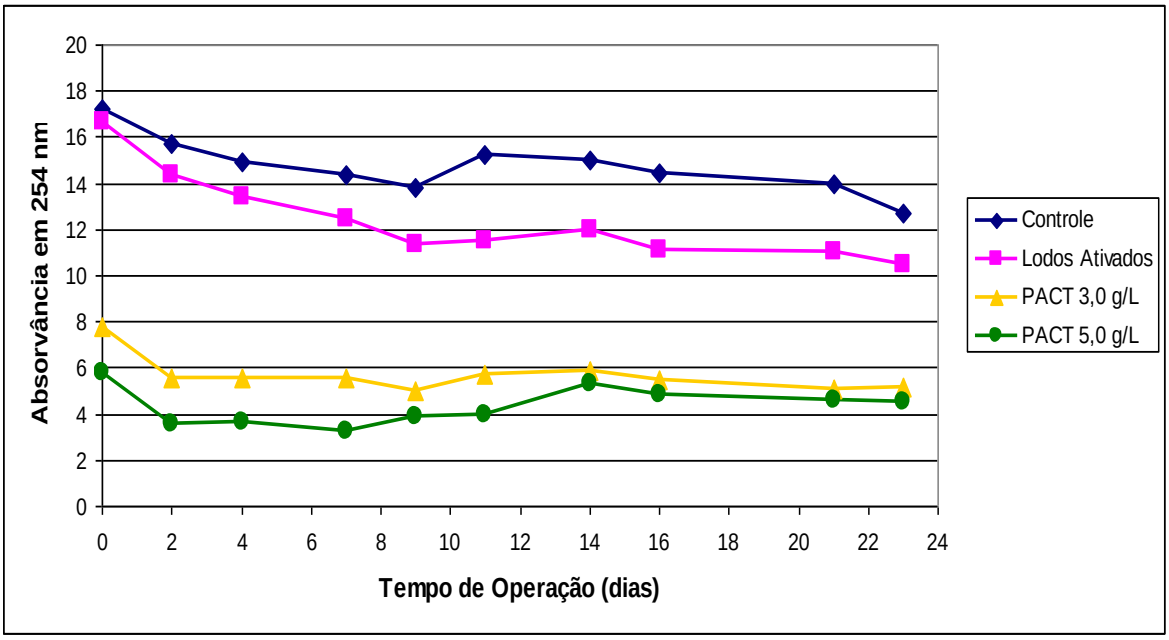


Figura 86: Monitoramento da Absorvância no ensaio EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento.

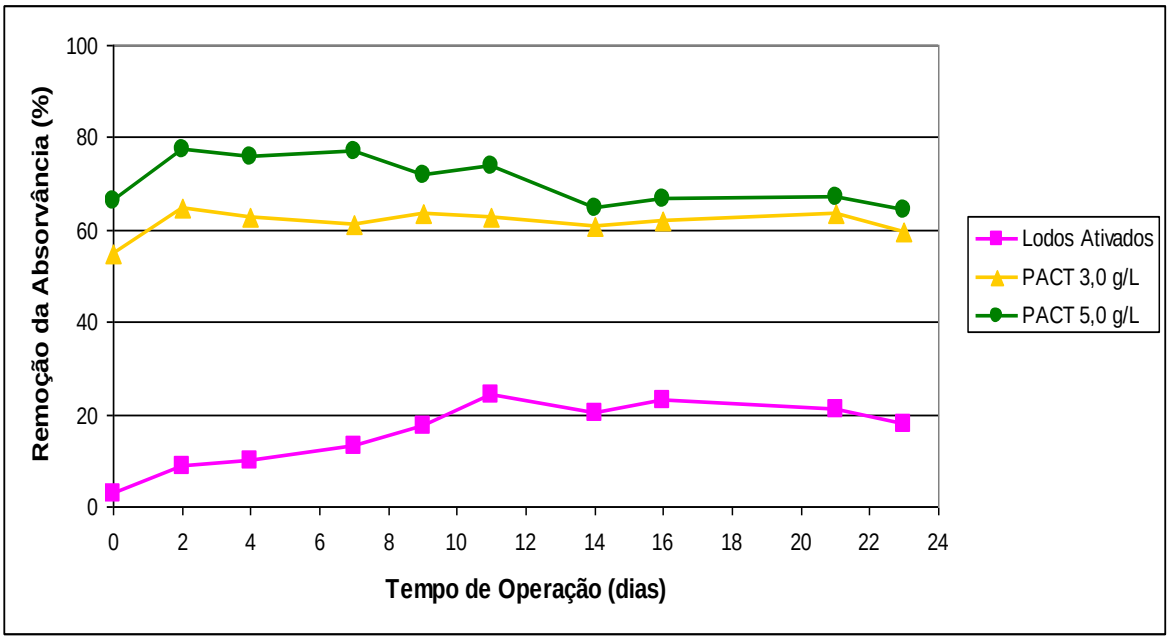


Figura 87: Resultados da eficiência da remoção da Absorvância no EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento.

A eficiência de remoção para o parâmetro de Absorvância em 254 nm, foi a mais eficiente dentre todos os ensaios de biotratabilidade realizados, alcançando o percentual de 77%.

As Figuras 88 e 89 ilustram, respectivamente, os resultados obtidos de monitoramento e de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal.

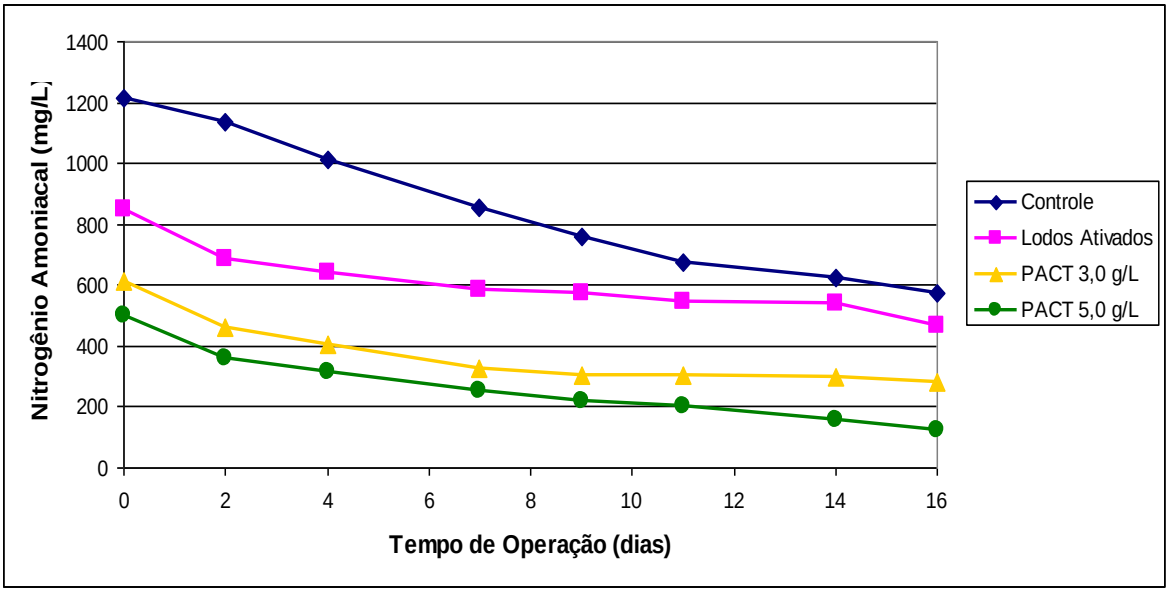


Figura 88: Monitoramento do Nitrogênio Amoniacal no ensaio EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento.

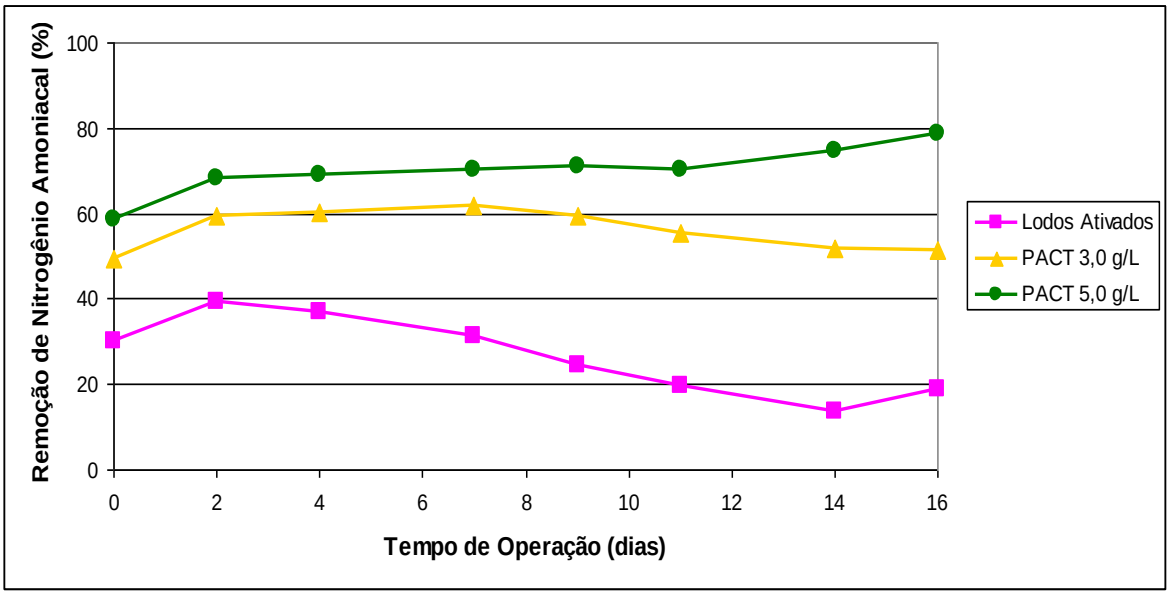


Figura 89: Resultados da eficiência da remoção do Nitrogênio Amoniacal no EB 10. Carvão: Norit; Lixiviado: Aterro de Gericinó; Tempo de Batelada= 48horas; Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5 mg/L; IL= 120 dias; sem pré-tratamento.

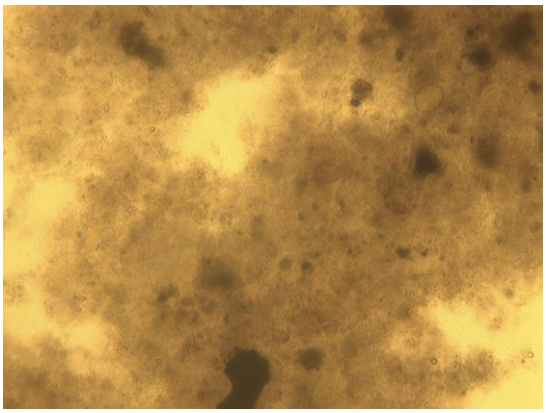
A remoção de nitrogênio amoniacal, no EB10, alcançou aproximadamente 80%. Tendo como valor inicial (t=0) de 1215 mg[N-NH_3]/L, foi reduzida a 121 mg[N-NH_3]/L durante o tempo operacional de 16 dias.

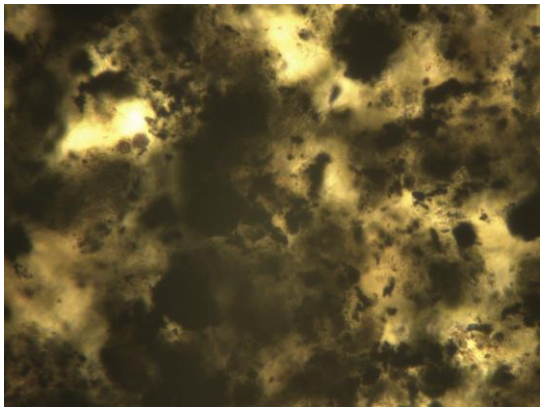
Pode ser observado que os resultados de eficiência de remoção encontrados em EB10 para os parâmetros COT, DQO, Absorvância e Nitrogênio Amoniacal foram superiores aos dos melhores ensaios realizados, em termos de remoção, que são EB4, EB5 e EB6.

O diferencial do EB10 é que os valores finais dos parâmetros supracitados são inferiores aos dos outros ensaios. Isso ocorre devido aos valores do lixiviado bruto do Aterro de Gericinó também serem inferiores quando comparados aos valores do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho (Tabela 14), o que torna o torna menos recalcitrante e, conseqüentemente, mais fácil de ser tratado; e também por utilizar o CAP Norit que apresentou os melhores resultados para ambos os lixiviados, tendo maior afinidade na adsorção de compostos orgânicos recalcitrantes (Tabela 19). Mesmo assim, o processo de lodos ativados sozinho não foi eficiente para tratá-lo.

4. 3 – Microscopia Óptica

As Figuras 90 ilustra as análises de microscopia do lodo ativado após os períodos de aclimatação, ou seja, antes de ser utilizado nos ensaios de biotratabilidade, e após contato com o carvão ativado em pó, respectivamente.





(b) (b)

Figura 90 – Microscopia do lodo ativado após período de aclimatação, antes de ser utilizado nos ensaios de biotratabilidade (a), e no interior do ensaio com carvão ativado (b), utilizando aumento de 100 vezes.

Como pode ser observado, os flocos apresentavam-se bem aglomerados e coesos, porém com pouca ou nenhuma presença de protozoários.

4. 4. - Resumo dos Resultados

Para facilitar a compreensão e visualização dos resultados obtidos nos ensaios de biotratabilidade, foi construída uma tabela onde se encontram as faixas e as médias dos valores dos percentuais de remoção para os parâmetros COT, DQO e Absorvância a 254 nm, que são os indicativos para matéria orgânica, objetivo do trabalho.

A Tabela 23 resume os percentuais de remoção COT, DQO e Absorvância em PACT 5,0g/L, de todos os ensaios de biotratabilidade realizados utilizando o CAP Carbomafra e o CAP Norit.

Tabela 23 – Médias e faixas de eficiência de remoção para COT, DQO e Absorvância em PACT 5,0g/L nos ensaios com CAP Carbomafra (C) e Norit (N)

Ensaios	COT (%)		DQO (%)		Abs. (%)	
	Faixa	**Valor Médio**	**Faixa**	**Valor Médio**	**Faixa**	**Valor Médio**
EB1 C	26 - 68	**47**	24 - 61	**42,5**	26 - 58	**42**
EB2 C	4 - 24	**14**	8 - 16	**12**	7 - 20	**13,5**
EB3 C	7 - 26	**16,5**	7 - 21	**14**	11 - 28	**19,5**
EB4 C	8 - 40	**24**	7 - 37	**22**	10 - 46	**28**
EB4 N	12 - 78	**45**	13 - 49	**31**	19 - 72	**45,5**
EB5 N	9 - 65	**37**	19 - 60	**35**	11 - 70	**40,5**
EB6N	11 - 67	**39**	11 - 66	**38,5**	8 - 71	**39,5**
EB7 N	8 - 27	**17,5**	14 - 30	**22**	14 - 31	**22,5**
EB8 N	9 - 70	**39,5**	20 - 46	**33**	13 - 35	**24**
EB9 N	18 - 49	**33,5**	17 - 51	**34**	18 - 52	**35**
EB10 N	46 - 74	**60**	44 - 65	**54,5**	64 - 77	**70,5**

Dentre os ensaios que utilizaram o lixiviado do aterro metropolitano de Gramacho, os maiores percentuais de remoção foram alcançados no EB6, com tempo de retenção hidráulica de 24 horas, idade do lodo de 30 dias, reposição de carvão de 167,5mg/L de efluente tratado e concentração de CAP de 5,0 g/L, que removeu 67% do COT, 66% da DQO, 71% da Absorvância e 99% do nitrogênio amoniacal. Dessa forma, acredita-se que a maior reposição de carvão utilizada nesse ensaio tenha gerado o maior efeito positivo na eficiência do processo. Porém, elevadas quantidades de carvão na reposição aumenta o custo do

processo, tornando imprescindível o uso de um regenerador de carvão ativado. Eckenfelder (1999) destaca o uso de oxidação por ar úmido, sob condições drásticas de temperatura e pressão (Reator a 450 ºC, 51 atm), onde o lodo biológico é oxidado e solubilizado e o carvão regenerado.

Contudo, maiores percentuais de remoção foram alcançados no ensaio de biotratabilidade 10, onde foi utilizado o CAP da marca Norit (betuminoso, importado) juntamente com o lixiviado proveniente do Aterro de Gericinó. As condições adotadas nesse ensaio foram: tempo de batelada de 48 horas, Volume Reacional: 300mL; X_{ca}: 3 e 5g/L; X_{ci}= 50 e 83,5mg/L; IL= 120 dias.

Este ensaio gerou uma maior qualidade do efluente. Supõe-se que, em um tempo operacional maior, pode-se obter o enquadramento do lixiviado no limite estabelecido (DQO<150mg/L e N-NH_3<5mg/L) pela norma técnica NT 202 da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro – FEEMA, atual Instituto Estadual do Ambiente do Estado do Rio de Janeiro – INEA (FEEMA, 1986)

Na literatura, os estudos que envolvem a adição de CAP a tratamentos biológicos, como o sistema de lodos ativados, apresentam eficiência adicional quanto à remoção de matéria orgânica.

O PACT tem como um de seus papéis principais a remoção das substâncias inibidoras para que os organismos nitrificantes possam atuar. Então, dentre as alterações feitas nas condições operacionais, o aumento da idade do lodo (tempo de retenção celular) foi o mais significativo por ser uma alternativa de melhora no processo de nitrificação, ou seja, auxilia no crescimento dos micro-organismos nitrificantes encontrados no lodo (VAN HANDEEL e MARAIS, 1999).

A Tabela 24 ilustra os valores de remoção de matéria orgânica, para o parâmetro de DQO, de diferentes trabalhos e épocas, citados ou não neste estudo, que utilizaram o processo PACT.

Tabela 24 – Uso do Processo PACT, para remoção de matéria orgânica, em diferentes trabalhos

Autor	**Efluente**	**Condições**	**DQO PACT (%)**	**DQO LA (%)**
Costa et. al. (2003)	Indústria Química	- CAP= Brasilac - Concentração de CAP= 2g/L - T= 35°C - TRH= 56h - Tempo de Operação= 50 dias	87	85
Hilsdorf (2008)	Águas residuárias industriais	- CAP= WPX - Concentração de CAP = 200mg/L - Vol. Reacional = 2L - Tempo de Operação= 1dia	45	40
Borges e Freitas (2009)	Lixiviado A.M. Gramacho	- CAP= Carbomafra - Concentração de CAP = 10g/L - Vol. Reacional = 1L - Tempo de Operação= 2dias	80	30
Machado (2010)	Refinaria	- CAP= Norit - Concentração de CAP = 5g/L - Tempo de batelada= 24h - Vol. Reacional = 1L - Tempo de Operação= 15dias	95	80
Maia (2012)	Lixiviado A. M. Gramacho	- CAP= Norit - Pré-tratamento= Arraste de Amônia - Tempo de batelada= 24h - Reposição de Carvão= Xci= 167 mg/L - Concentração de carvão= Xca = 5 g/L - IL= 30 dias - Vol. reacional= 300mL - Tempo de Operação= 22dias	66	14
Maia (2012)	Lixiviado A. Gericinó	- CAP= Norit - Tempo de batelada= 48h - Reposição de Carvão= Xci= 83,5 mg/L - Concentração de carvão= Xca= 5 g/L - IL= 120 dias - Vol. reacional= 300mL - Tempo de Operação= 20dias	65	15

Em resumo, a adição de CAP a tratamentos biológicos, como o sistema de lodos ativados, apresentam eficiência adicional quanto à remoção de matéria orgânica. Contudo podemos perceber que o processo PACT é eficiente para certos

tipos de lixiviados. Como foi observado neste trabalho, o lixiviado oriundo do A. M de Gramacho apresenta uma composição muito recalcitrante e variável (o teor de amônia variou em menos de um ano de 1000 a 6000 mg/L), tornando-se assim um desafio o seu tratamento.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5 – Conclusões e Sugestões

5. 1 – Conclusões

O presente estudo avaliou o uso do carvão ativado em pó no tratamento biológico de lixiviado de aterro de resíduos. A seguir estão elencadas as principais conclusões do presente trabalho:

- ✓ Dentre os três carvões utilizados no ensaio de isotermas de adsorção, o carvão da marca Norit de origem betuminosa e fabricação importada e o carvão da marca Carbomafra, produzido a partir de madeira (nó de pinho) e fabricação nacional, mostraram melhor desempenho na adsorção de matéria orgânica mais resistente ao tratamento biológico, utilizando o lixiviado oriundo do A.M. de Gramacho. Já a marca de CAP Carbomafra apresentou melhor poder de adsorção de contaminantes que a Brasilac no tratamento do lixiviado bruto;

- ✓ Os resultados referentes ao carvão da marca Norit podem estar relacionados com as suas características morfológicas, derivadas de sua origem betuminosa. Análises para os dois carvões mostraram que este carvão possui maior área superficial disponível para adsorção, maior homogeneidade em sua superfície e no tamanho de suas partículas do que o carvão da marca Carbomafra;

- ✓ Quando introduzidos nos sistemas de lodos ativados, estes carvões apresentaram eficiência adicional quanto à remoção da matéria orgânica, resultados estes representados pelas análises de COT, DQO, e Absorvância em 254nm. Porém, o carvão da marca Norit, mostrou-se mais eficaz em relação ao reator apenas com lodo ativado e com as outras marcas de carvão adicionado;

- ✓ O uso de lodo ativado combinado com carvão ativado em pó a 10g/L no tratamento de lixiviado apresentou, em média, o dobro da eficiência obtida apenas com lodo ativado. Indicando que há sinergia do uso de lodo ativado com CAP;

- ✓ Embora a adição de carvão aumente a estabilidade do processo, não foi possível verificar nos sistemas estudados (lodo ativado, PACT 3,0g/L, PACT 5,0g/L e PACT 10,0g/L) uma remoção eficiente de nitrogênio amoniacal. Com isso foi necessária realização de um pré-tratamento, o arraste de amônia, onde o lixiviado foi submetido à aeração por compressores de aquário e a temperatura na faixa de 70 - 80°C, em um banho Maria, em capela;

- ✓ Apesar dos resultados de CAP com lodo ativado a 10g/L apresentarem maior eficiência que CAP com lodo ativado a 5g/L, esta diferença, na maioria das vezes, não superou 20%;

- ✓ Em todos os casos, os melhores resultados foram obtidos utilizando o CAP Norit. Na tentativa de se obter efluentes com elevadas porcentagens de remoção de matéria orgânica e alta qualidade, foi necessário estudar vários tipos de condições operacionais. Sendo assim, dentre as condições estudadas, as que apresentaram melhor rendimento para o lixiviado oriundo do A. M. de Gramacho foram as utilizadas no ensaio EB6, com tempo de retenção hidráulica de 24 horas, idade do lodo de 30 dias, reposição de carvão de 167,5mg/L de efluente tratado e concentração de CAP de 5,0 g/L, que removeu 67% do COT, 66% da DQO, 71% da Absorvância e 99% do nitrogênio amoniacal.

- ✓ Para o lixiviado oriundo do Aterro de Gericinó, as melhores condições foram as utilizadas no ensaio EB10, com tempo de retenção hidráulica de 48 horas, idade do lodo de 120 dias, reposição de carvão de 83,5/L de efluente tratado e concentração de CAP de 5,0 g/L, que removeu 74% do COT, 65% da DQO, 77% da Absorvância e 79% do nitrogênio amoniacal.

- ✓ No Ensaio de Biotratabilidade 10, o uso de lodo ativado combinado com CAP na concentração de 5g/L removeu 74% do COT, 65% da DQO, 77% da Absorvância e 79% do nitrogênio amoniacal do lixiviado do Aterro de Gericinó. Na concentração de 3g/L removeu 58% de COT, 48% da DQO, 64% de Absorvância e 62% do $N\text{-}NH_3$;

- ✓ Durante o monitoramento dos ensaios, além das análises físico-químicas, foi também monitorado o comportamento dos flocos microbianos através de microscopias ópticas do lodo ativado após o processo de aclimatação e antes de ser utilizado nos ensaios de biotratabilidade. Foi observado que os flocos apresentavam-se bem aglomerados, porém com pouca ou nenhuma presença de micro-organismos, que pode servir de justificativa para a baixa eficiência no processo de biodegração ocorrido nos ensaios;

- ✓ Houve maior facilidade de tratamento do lixiviado proveniente do Aterro de Gericinó em relação ao lixiviado proveniente do Aterro Metropolitano de Gramacho. Os percentuais de remoção no lixiviado de Gericinó se mostraram bem melhores devido à ação do processo PACT em um lixiviado menos recalcitrante. Porém, nota-se que o processo de lodos ativados não é eficiente para o tratamento desse lixiviado, pois removeu apenas 20% do COT, 30% da DQO e 22% da Absorvância em 254nm, e que o carvão desempenha importante papel.

- ✓ O processo de lodos ativados, embora seja amplamente utilizado, ainda apresenta desafio quanto à questão do controle e estabilidade em condições adversas. No entanto, a adição de carvão ativado neste processo pode apresentar-se como uma solução para atingir maior estabilidade quanto a cargas de poluentes com elevada toxicidade, resultando em maior eficiência do processo. Contudo, os mecanismos do Processo PACT® precisam ser mais bem estudados e avaliados, para que se mantenha como uma alternativa promissora no tratamento de efluentes.

5. 2 – Sugestões

A escolha do processo de tratamento de lixiviados não deve ser avaliada somente sob o ponto de vista de alcance dos padrões de emissão de efluentes, mas sim, dentro de um sistema que se inicia dentro do aterro, pela adequada disposição dos resíduos sólidos domésticos. Devem ser incentivados programas que visem à redução da produção de resíduos.

De acordo com os trabalhos referidos nos capítulos anteriores verifica-se que os lixiviados de aterros sanitários contêm altas concentrações de DQO, nitrogênio amoniacal e sólidos em suspensão, e baixa concentração de DBO.

A experiência operacional com os novos sistemas de lodos ativados juntamente com carvão ativado, seja na configuração contínua, seja na intermitente, permitirá um constante avanço no conhecimento dos critérios e parâmetros de projeto a serem empregados.

Como sugestões para seqüência do trabalho, é possível apontar o uso de carvão ativado com lodo ativado em reator contínuo, a reposição de carvão no sistema e estudo de viabilidade econômica. Acrescenta-se ao monitoramento e controle dos sistemas a realização de ensaios de toxicidade aguda e crônica, bem como a determinação de metais pesados e os testes de inibição de nitrificação.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-SALAH, K., SHELEF, G., LEVANON, D. et al., 1996, “Microbial Degradation of Aromatic and Polyaromatic Toxic Compounds Adsorbed on Powdered Activated Carbon”, Journal of Biotechnology, v. 51, pp. 265-272.

Aghamohammadi, N.; Aziz, H. B. A.; Isa, M. H.; Zinatizadeh, A. A. Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology. Bioresource Technology 98 (2007) 3570-3578

Albuquerque, J. S. Redução da produção de lodo biológico no processo de lodo ativado por ozonização. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2008.

AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation/flocculation. Water Resources, v.31, n.11, p.2275-2782, 1997.

APHA / AWWA / WEF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th. Ed. USA, APHA, 2005.

ARTHUS, L. TRATAMENTO DE EFLUENTES. RIO CLARO – SP, 2010

AZIZ, H.A.; ADLAN, M.N.; ZAHARI, M.S.M.; ALIAS, S. Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH3) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone. Waste Management Research, v.22: p. 371-37, 2004

Aziz, S. Q.; Aziz, H. A.; Yusoff, M. F. Powdered activated carbona ugmented double react-settle sequencing batch reactor process for treatment of landfill leachate. Desalination 277 (2011) 313-320

BARKER, D.J.; STUCKEY, D.C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. Water Research, v. 33, n. 14, p. 3063-3082, 1999.

BITTON, G. Wastewater Microbiology, 2. Ed. Wiley-Liss, New York, 1999.

Boonamnuayvitaya, V.; Chaiyan, C.; Tanthapanichakoon, W.; J. Chem. Eng. Jpn. 2004, 37, 1504.

Borges, V. A.; Freitas, R. A, W. H. Avaliação preliminar da utilização de carvão ativado no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Resumo do projeto final apresentado à Escola de Química – Centro de Tecnologia Mineral-UFRJ, 2009.

BORNHARDT, C., DREWES, J. E., JEKEL, M. Removal of Organic Halogens (AOX) from Municipal Wastewater by Powdered Activated Carbon (PAC)/ Activated Sludge (AS) Treatment, Water Science & Technology, v. 35, n. 10, pp. 147-153, 1997.

BRASIL, 2005. C.P. Brandão, CCS. Avaliação da remoção de microcistina em águas de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil. Im: 23° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Anais. Campo Grande; ABES-2005

BRUNAUER, S.; Demis, W. S. ; Teller, E. (1940). “Theory of the van der Walls adsorption of gases”. Journal American Chemistry Society, 62, 1723-1732.

CAMARGO, J.R., “Sistemas de Resfriamento Evaporativo-Adsortivo Aplicados ao Condicionamento de Ar. Tese de Doutoramento”, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratingueta da UNESP, Guaratingueta, Brasil, 2003.

Castilla M.C. Eliminacion de Contaminantes Orgânicos de las águas mediante adsorción em materiales de carbón, Granda – Espanha Departamento de Quimica Inorgánica, Facultad de Ciencias, 2004

CASTILHOS JR. Sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário Rio de Janeiro: ABES, 2006.

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).

CENDOFANTI, A. C. Minimização de resíduos de uma fábrica de carvão ativado e de goma resina. Curitiba, 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – UFPR.

CHEIBUB, A.F. Utilização da coagulação/Floculação e processos oxidativos avançado no tratamento de lixiviado de aterro sanitário estabilizado. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

CHERNICHARO, C. A. L.. Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios. Edital 02 do Programa em Saneamento Básico (PROSAB) Belo Horizonte: UFMG. V.5. (2001)

CLAUDINO, A. Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

COELHO, E. R. C., VAZZOLER, H. Capacidade de Adsorção Frente às isotermas de Langmuir e Freundlich para Atrazina em Materiais Zeolíticos e Carbonosos

Utilizados em Tratamento de Água na Remoção de Matéria Orgânica Natural e Sintética. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

COSTA, F.C, CAMPOS, J.C, DEZOTTI, M., SANT´ANNA JR, G.L. Avaliação do Processo de Lodos Ativados para o Efluente Industrial com Alta Salinidade. In: VI SIBESA – Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Vitória, ES, Brasil, set. 2002.

COSTA, F.C, et al., M. Aplicação de Carvão Ativado em Pó (CAP) ao Processo Biológico de Tratamento de um Efluente da Indústria Química. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 9, n. 2, p. 170-176. (2003).

CRISPIM, S. C. L. 2009. Remoção de cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais. João Pessoa: UFPB/CCEN, 127p. Tese (Doutorado)- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, BR-PB.

.

CYBIS, L.F. de A. 1992. An Innovative Aproach to the Control of Sequencig Batch Reactors Used for Nitrification and Denitrification. Tese de Ph.D. University of Leeds, Leeds, Inglaterra, 240 p.

ÇEÇEN, F. Activated Carbon Adition to activated Sludge in the Treatment of Kraft Pulp Bleaching Wastes, Water Science & Technology, v. 30, n. 3, p. 183-192, 1994.

Dinesh, M. E Pittman, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water – A review. Journal of Hazardous Material B137, 762-811, 2006.

ECKENFELDER, W. W., 1980, Principles of Water Quality Management. 1 ed.

Boston, USA, CBI Publishing Company Inc.

ECKENFELDER Jr., W. W. Industrial Water Pollution Control, McGraw-Hill Book Company, New York, 1989.

ECKENFELDER, W. W. J. Industrial Water Pollution Control, Third Edition, The McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 1999

EEA - *Europe's environment*: the second assessment. Elsevier Science Ltd. 293p., 1998.

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

EPA, United States Environmental Protection Agency. 1993. Manual Nitrogen Control. Cincinatti: EPA, 311 p.

FARQUHAR G. J., Leachate: production and characterization, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Waterloo, Canadá, 1988.

FEEMA. Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos. 1986. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, NT-202. R-10, Rio de Janeiro. FEEMA 1986

FERNANDES, F. Tratamento biológico de lixiviados de resíduos sólidos urbanos. In: Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterro sanitário / Coodenador: CASTILHOS JR, A. B. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

Felici, E. M. (2010). Coagulação-Floculação-Sedimentação como pós-tratamento de efluente de sistema biológico em batelada aplicado a lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos. 2010. 138 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M.; Modification of the Surface Chemistry on the Activated Carbons. Carbon 37, p. 1379–1389, 1999.

FINGER, J. L. 2000. Remoção biológica de fósforo em reator seqüencial em batelada em escala de bancada. Porto Alegre: UFRGS, 169 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS.

FLECK, E. Sistema integrado por filtro anaeróbio, filtro biológico de baixa taxa e banhado construído aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 213 f. Porto Alegre. 2003. FLERCK 2003

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. The Journal of Hazardous Materials.
Disponível online em 18/06/2009 <doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.038> (2009)

FORGIE, D. J. L. Seletion of the most appropriate leachate treatment methods. Water Pollution Research Journal of Canada, v.23, n.2, p.308-355, 1988.

FREUNDLICH, J. “Kennzeichnung von elektroden und elektrodenmaterialien mit hilfe der Porengrössenverteilung und der inneren Oberfläche”. Electroch. Acta. v. 6 (1-4), p. 35-50, 1962.

GOLIN, D. M. Carbono ativado (carvão ativado). Curitiba: Carbomafra, 2002.16 p. Informativo técnico.

GOMES L.P.; CANTANHEDE, A.L.G.; AMORIM, A.K.B; CASTILHOS JR., A.B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J.A.; JUCÁ, J.F.T., LANGE, L.C.; LEITE, V.D. Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. IN: GOMES L.P. (ORG.) RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: ATERRO SUSTENTÁVEL PARA MUNICÍPIOS DE PEQUENO PORTE. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 360p. 2009.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press 2, p. 40-48, London, 1982.

GUO, W. S., VIGNESWARAN, S., NGO, H. H., et al., 2006, “Influence of Bioreaction on a Long-term Operation of a Submerged Membrane Adsorption Hybrid System”, Desalination, v. 191, pp. 92-99. GUO et al, 2006

Haghseresht, F.; Nouri, S.; Finnerty, J.J.; Lu, G.Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. J. Phys. Chem. B106 p.10935 – 10943, Junho 2002.

Haimour, N. M.; Emeish, S.; Waste Management 2006, 26, 651.

HECK, A. N., 1980. Nitrificação - Desnitrificação na aeração estendida intermitente. Porto Alegre: UFRGS, 141 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Curso de Pós-Graduação em Hidrologia Aplicada, Porto Alegre, BR-RS.

Hilsdorf, A. S. C., 2008. Tratabilidade de águas residuárias de indústrias petroquímicas –Estudo de caso. São Paulo: USP, 163 p. Dissertação (Mestrado) -

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, São Paulo, BR-SP.

Hu, Z.; Vasant, E. F. J.; Colloid Interface Sci. 1995, 176, 422.

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponivel em <www.iupac.org>. Acesso em 6 de janeiro de 2012.

JORDÃO, M.C.S. Carvão Ativo de Serragem de Pinus elliotti. Eng. Var. elliotti. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da USP, p.8-23, 1977.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA C. A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 3º ed., Rio de Janeiro: ABES, 1995. pp. 47-50. (1995)

KETCHUM, L. H. 1996. Design and physical features of SBR reactors. In: First IAWQ Specialized Conference on Sequencing Batch Reactor Technology. Munich, Germany, p. 7-14.

KJELDSEN P.I.; 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, p.297-336, 2002.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v.129, p.80- 100, 2006.

Langmuir, J. The adsorption of gases on planes of glassmica and platinium".
J. Amer. Chen., v.40, p.1361, 1918.

Lapa, K. R. (2003). Avaliação de desempenho do reator anaeróbio em batelada seqüencial (ASBR), contendo biomassa imobilizada em pedra pome, para

tratamento de esgoto sanitário. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil - Hidráulica e Saneamento. EESC/USP. SP. 120p.

LOPES. D.D. Tratamento Biológico de Lixiviado com Remoção de Nitrogênio: Sistemas de Lodos Ativados In: GOMES, L.P. (coord). Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras.Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2011

Machado, C. R. A. (2010). Avaliação do processo de lodos ativados combinado com carvão ativado em pó no tratamento de efluente de refinaria de petróleo. 2010. 128 p. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. EQ/UFRJ RJ.

MANNARINO, C.F.; FERREIRA, J.A.; CAMPOS, J.C.; RITTER, E. Wetland para tratamento de lixiviados de aterros sanitários - experiências no aterro sanitário de Piraí e no aterro metropolitano de Gramacho. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.11, p.108-112, 2006.

MANNING, J.F.; IRVINE, R. L. The biological removal of phosphorus in a sequencing batch reactor. Journal Water Pollution Control Federation, v. 57, n. 1, p. 87-94, Jan. 1985.

MARTTINEN, S.K.; KETTUNEN, R.H.; SORMUNEN, K.M.; SOIMASUO, R.M.; RINTALA, J.A. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. Chemosphere, v.46, p.851–858, 2002.

MEIDL, 1997. J. A. Meidl. U.S. Filter/ Zimpro, Rothschild, USA. Responding to changing conditions: How powered activated carbon system can provide the

operational flexibility necessary to treat contaminated groundwater and industrial wastes.Pergamon. Elsevier. Vol. 35, Nº 9, 1997.

METCALF & EDDY. Wastewater Engineering – Treatment. Disposal and Reuse, 3rd edition, McGraw-Hill, USA, 1991.

METCALF, L; EDDY, H. Wastewater engineering: treatment disposal reuse.Revisão de George Tchobanoglous e Franklin Burton. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

Metodologia ASTM 3860. Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. Designation: D 3860 – 98 (Reapproved 2003)

Mohanty, K.; Das, D.; Biswas, M. N.; *Chem. Eng. J*. 2005, *115*, 121.

MONTEGGIA, L. O. 1980. Estudo Tecnico Economico para Tratamento das Águas Residuarias do Novo Campus da UFRGS. Porto Alegre: UFRGS, 172 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Hidrologia Aplicada, Porto Alegre, BR-RS, 1980.

MORAVIA, W.G. Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas. 161 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2007.

MOURA, D. A. G. Remoção de Amônia por Arraste com Ar de lixiviados de Aterros Sanitários. Dissertação de Mestrado – Escola de Química / UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicação do carvão ativado. Revista Meio Filtrante, São Paulo, n. 22, set. a out. 2006

MÜLLER, 2009. “Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público”. Eng. Sanitária e Ambiental, v. 14 n.1/ jan/março 2009,29-38.

NAYAR e SYLVESTER, 1978, Control of Phenol in bioloical Reactors by adition of powred activated carbon. S.C. Nayar and N.D. Sylvester. Chemical engineering Departament, Unisersity og Tulsa. Tulsa,OK, USA. Water Research. Vol 13 pg 201 a 205. 13 fevereiro de 1978

ORSHANSKY, F. & NARKIS, N., 1997, “Characteristics of Organics Removal by PACT Simultaneous Adsorption and Biodegradation”, Wat. Res., v. 31, n. 3, pp. 391-398. ORSHANSKY & NARKIS 1997

Pereira, E; Oliveira, L. C. A. PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM BAIXAS TEMPERATURAS DE CARBONIZAÇÃO A PARTIR DE REJEITOS DE CAFÉ: UTILIZAÇÃO DE FeCl3 COMO AGENTE ATIVANTE. Quim. Nova, Vol. 31, No. 6, 1296-1300, 2008

PERUCH, B. M. G. Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada, Florianópolis, UFSC, 1997. Dissertação de Mestrado.

PICKBRENNER, K., 2002. Uso de reator seqüencial em batelada (RSB) para pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio. Porto Alegre: UFRGS, 194 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS

PINTO, C. R. R., 1998. Investigação do processo de nitrificação em Reatores Seqüenciais em Batelada (RSB) e observação da sua microfauna. Porto Alegre: UFRGS, 140 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS.

QASIM, S. R. & CHIANG, W. Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment. Lancaster: Technomic, 1994. 339 p.

RAMÓN, M. V. L.; STOECKLI, F.; CASTLLA, C. M.; MARÍN, F. C.; On the Chacacterization of Acis and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques. Carbon 37, p.1215–1221, 1999.

REICHERT, G. A. Aterro sanitário, projeto, implantação e operação. Porto Alegre: ABES, 2000.

REINOSO, F.R.;SABIO, M.M.- Actived Carbons from Lignocellulosic Material by Chemical and/or Physical Activation: an over view. Carbon. V.30, n.7, p.111-117, 1992.

REINOSO, F. R.; SÁBIO, M. M.; Textural and Chemical Characterization of Microporous Carbons. Advances in Colloid and Interface Science 76, p. 271–294, 1998.

Roostei, N.; Tezel, F.H.; Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. Journal of Environmental Management v.70 p.157–164, Novembro
2003.

RODRÍGUEZ, J., Castrillón, L., Marañón, E., Sastre, H., Fernández, E. 2004. Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. Water Research 38 (14-15) 3297–3303

RUTHVEN, D.M., 1984; Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, New York, p. 55-58, 1984.

SANT'ANNA JUNIOR, G. L.; SOUZA, B. M.; CERQUEIRA, A. C. F. P.; DEZOTTI, M. . Oil-Refinery Wastewater Treatment Aiming Reuse by Advanced Oxidation Processes (AOPs) Combined with Biological Activated Carbon (BAC). In: International Ozone Association (IOA) Conference, Geneva, 2010, 2010, Geneva. Proceedings of the IOA Conference, Geneva, 2010. Geneva: IOA, 2010. p. 531-536.

SANTOS, F. 2001. Tratamento de esgoto doméstico em Reatores Seqüenciais em Batelada Anaeróbios (RSBAn). Porto Alegre: UFRGS, 135 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS.

SCHROEDER, E. D. 1982. Design of sequencing batch reactor activated sludge process. Civil Engineering for Practicing and Design Engineers, v. 2, p. 33-44.

SHER, M. I., ARBUCKLE, W. B., SHEN, Z., 2000. Oxygen Uptake Rate Inibition with PACTTM Sludge. Journal of Hazardous Materials, v.B73, p. 129-142, 2000.

SIEMENS, 2006. Landfill Leachate Treatment Using the PACT® System. SiemensWater Technologies301 West Military Road Rothschild, WI 54474

SILVA, A. C. Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado. 2002. 79 p. Dissertação de mestrado - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. SILVA 2002

SOARES, A. G; Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25, Campinas, 2001.

SOUTO, G. B.; POVINELLI, J. Varacterísticas do lixiviado de aterros sanitários no Brasil. In: 24° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais. ABES. Belo Horizonte, 2007.

SOUSA, J. T. de; FORESTI, E. Domestic Sewage Treatment in a n Upflow Anaerobic Sludge Blanket-Sequencing Batch Rector System. Wat. Sci. Tech. Vol. 33, n. 3, pp. 73-84, 1996.

Sousa, H. A.; Roeser, H. M. P.; Matos, A. T. Métodos e técnicas aplicados na avaliação ambiental do aterro da BR-040 da Prefeitura Municipal de Belo Horizonte – MG. Rem: Rev. Esc. Minas vol.55 no.4 Ouro Preto Oct./Dic. 2002.

SOUZA, L. C. e DALVI, L. C. Estudo da remoção biológica da DQO recalcitrante de efluente de branqueamento de polpa Kraft de eucalipto. In: 35° Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel. Anais... São Paulo, 2002.

SPERLING, M.V. Princípios básicos do tratamento de esgotos. Vol 2. Belo Horizonte: Departamento de engenharia sanitária e ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.

STACHIW, 2005. Rosalvo Stachiw. Modelagem e Simulação do Processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto retornado. UTFPR, Curitiba. 2005. Tese de Doutorado.

STANDARD METHODS, 2001. For examination of Water and Wastemaster.21st Edition.Centennial Edition. 2005.

Stenstrom, M.K., H.O. Vazirinejad and A. Ng, “Economic Evaluation of Upgrading Aeration Systems,” *J. WPCF*, **56**(1), pp 20-26, 1984.

TCHOBANOGLOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues. Part V. Closure, Restoration and Rehabilitation of Landfills. Ed. Irwin McGraw-Hill, 1993. TCHOBANOGLOUS et. al., 1993

Timur, H. e Özturk, I. (1999). “Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate.” Water Research, 33(15), 3225-3230.

VAN HAANDEL, Adrianus. O comportamento do sistema de lodo ativado Adrianus Van Haandel e Gerrit Marais. Campina Grande, Epgraf,1999.

VON SPERLING, Marcos. *Lagoas de Estabilização*. 2 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 2002.