UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

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

APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ COMO ETAPA DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

VIVIANE APARECIDA FERREIRA

Rio de Janeiro
2019

APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ COMO ETAPA DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.

VIVIANE APARECIDA FERREIRA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia 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
Março de 2019

F383a

Ferreira, Viviane Aparecida

Aplicação de carvão ativado em pó como etapa de tratamento de lixiviado de aterro sanitário. / Viviane Aparecida Ferreira. – Rio de Janeiro, 2019.
118 f.

Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

1. Carvão Ativado em Pó. 2. Ensaios de ecotoxicidade. 3. Lixiviado de Aterro de Resíduos. 4. Patentes. 5. Remoção de Matéria Orgânica. I. Campos, Juacyara Carbonelli, orient. II. Título.

APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ COMO ETAPA DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.

VIVIANE APARECIDA FERREIRA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia 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, 27 de março de 2019

_____

Profª Juacyara Carbonelli Campos – EPQB/UFRJ
(Orientadora e Presidente da Banca)

_____

Dra. Bianca Ramalho Quintaes (COMLURB)

_____

Profª Fabiana Valeria da Fonseca – EPQB/UFRJ

Dedico esta Dissertação a Deus e a Nossa Senhora Aparecida que me fizeram chegar até aqui; a minha filha Ana Luiza Ferreira de Paula, o amor da minha vida; a meu companheiro Hélio Roberto de Paula pelo carinho e por ser meu maior incentivador; e a meus pais que sempre se fazem presente em minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

- A Deus que como um grande pai me guiou com carinho para que eu vencesse todas as dificuldades e obstáculos de minha vida e chegasse até aqui.

- A Nossa Senhora Aparecida, minha madrinha, que sempre esteve a meu lado ouvindo minhas preces e intercedendo por mim junto ao pai.

- A meu companheiro Hélio Roberto de Paula que nunca mediu esforços para me ajudar em todos os momentos, me incentivando sempre.

- A minha Orientadora Juacyara Carbonelli Campos pela orientação deste trabalho, pelo empenho, dedicação, competência, confiança, paciência e por ter compreendido minhas faltas e dificuldades antes, durante e depois do momento mais delicado de minha vida, o nascimento de minha filha.

- A meu pai e minha mãe pelo carinho, amor, incentivo e torcida sempre.

- A minhas queridas colegas que foram muito competentes e pacientes comigo, Alyne e Jarina. Sem a ajuda delas, seria difícil chegar até aqui.

- À Escola de Química por ter permitido a realização dos experimentos em suas instalações.

- Aos eficientes funcionários do aterro sanitário, cujo nome não posso citar, que sempre me receberam dentro das dependências da Empresa com todo carinho e sempre prontos a ajudar.

.

RESUMO

FERREIRA, Viviane Aparecida. Aplicação de carvão ativado em pó como etapa de tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O lixiviado gerado nos aterros sanitários é visto como um grande problema, sendo que, com o passar do tempo e o acúmulo de resíduos nos aterros, este líquido com grande potencial poluidor tende a aumentar potencialmente, necessitando assim de tratamento adequado para que não cause danos ao meio ambiente. Em todo o mundo surgem novas tecnologias voltadas para esse tratamento. Uma forma de observar isso é através das numerosas solicitações por patentes utilizadas para tratamento de lixiviado de aterro sanitário que vem aumentando nos últimos anos. Constatou-se que o tratamento mais utilizado para esse fim é o tratamento biológico. Porém, apesar de compreender sua importância, é sabido que o tratamento biológico, dependendo do lixiviado, dificilmente consegue atingir os valores exigidos pela legislação ambiental, justamente pela dificuldade ou mesmo a impossibilidade de degradação biológica de certas substâncias químicas na natureza. Por esse motivo, avaliou-se a eficiência do carvão ativado em pó para o tratamento de lixiviado antes e depois do tratamento biológico, para a remoção desses compostos recalcitrantes através de ensaios de adsorção com análises de DQO e Absorvância a 254 nm, que é um parâmetro que indica a presença de substâncias húmicas no lixiviado. Para essa avaliação, foram necessárias algumas etapas, como: caracterização do lixiviado utilizado; avaliação da eficiência do carvão ativado em pó para o lixiviado bruto, tratamento biológico, microscopia da biomassa, avaliação da eficiência do carvão ativado em pó para o lixiviado biotratado, ensaio de toxicidade utilizando respirometria e peixes. O carvão ativado em pó foi utilizado nas concentrações de 0,5g/L, 1g/L, 2g/L, 5g/L, 10g/L e 20g/L no tempo de 24 horas. Foi possível concluir que o carvão ativado em pó é mais eficiente para a remoção de DQO do lixiviado (79,26%) e o tratamento biológico seguido do carvão ativado em pó se mostrou mais eficiente para a remoção da absorvância em 254 nm (82,91%), ambos na concentração de 20g/L. Nos ensaios de ecotoxicidade, observou-se que, quanto maior a concentração de carvão ativado em pó, menor sua unidade tóxica (UT), baixando de 62 (lixiviado bruto) até 16 (lixiviado biotratado + CAP na concentração de 20g/L). Porém, esse valor ainda não atende às exigências da legislação ambiental do Estado do Rio de Janeiro. Após o tratamento biológico ocorreu redução da população de microrganismos e nos ensaios de respirometria a partir de 10g/L de concentração de carvão ativado em pó o valor de $CE50_{3h(\%v)}$ se mostrou sem nenhuma toxicidade.

Palavras-chave: Carvão Ativado em Pó. Ensaios de ecotoxicidade. Lixiviado de Aterro de Resíduos. Patentes. Remoção de Matéria Orgânica. Tratamento biológico.

ABSTRACT

FERREIRA, Viviane Aparecida. Application of powdered activated carbon as a treatment step for landfill leachate. Dissertation (Master's Degree in Chemical Process Engineering and Biochemistry) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Leachate generated in landfills is seen as a major problem, and with the passage of time and the accumulation of waste in landfills, this liquid with great potential for pollution tends to increase potentially, thus requiring adequate treatment so that it does not cause damage to the environment. New technologies are emerging for this treatment worldwide. One way to look at this is through the numerous patent applications used to treat landfill leachate that has been increasing in recent years. It has been found that the most commonly used treatment for this purpose is biological treatment. However, despite its importance, it is known that biological treatment, depending on the leachate, can hardly achieve the values required by environmental legislation, precisely because of the difficulty or even the impossibility of biological degradation of certain chemical substances in nature. For this reason, the efficiency of the activated carbon powder for the treatment of leachate before and after the biological treatment was evaluated for the removal of these recalcitrant compounds through adsorption tests with COD and Absorbance analyzes at 254 nm, which is a parameter indicating the presence of humic substances in the leachate. For this evaluation, some steps were necessary, such as: characterization of the leachate used; evaluation of the efficiency of the activated charcoal powder for the crude leachate, biological treatment, biomass microscopy, evaluation of the activated activated carbon powder for the biotreated leachate, toxicity test using respirometry and fish. Activated carbon powder was used at concentrations of 0.5g / L, 1g / L, 2g / L, 5g / L, 10g / L and 20g / L in the 24 hour time. It was possible to conclude that the activated carbon powder is more efficient for the removal of COD from the leachate (79.26%) and the biological treatment followed by activated charcoal powder was more efficient to remove the absorbance at 254 nm (82, 91%), both in the concentration of 20g / L. In the ecotoxicity tests, it was observed that the higher the concentration of activated charcoal powder, the lower its toxic unit (TU), decreasing from 62 (crude leachate) to 16 (biotracted leachate + CAP at 20g / L concentration). However, this value still does not meet the requirements of the environmental legislation of the State of Rio de Janeiro. After the biological treatment, a reduction of the microorganism population was observed and in the respirometry tests from 10g / L of powdered activated carbon concentration the value of EC503h (% v) showed no toxicity.

Keywords: Activated carbon powder. Ecotoxicity tests. Leachate from Waste Landfill. Patents. Removal of Organic Matter. Biological treatment.

Sumário

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO 14

1. 2 – Objetivo Geral 17

1. 3 – Objetivos Específicos 17

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18

2.1 – Os Resíduos Sólidos 19

2.1.1 – Disposição Final dos Resíduos Sólidos Urbanos 20

2.2 – Lixiviado de Aterro Sanitário 22

2.2.1 – Formação do Lixiviado 23

2.2.2 – Composição dos Lixiviados de Aterros Sanitários 28

2.3 – Técnicas Utilizadas como Tratamento de Lixiviado 29

2.3.1 – Adsorçao 32

2.3.1.1 – Carvão Ativado 34

2.3.1.2 – Isotermas de Adsorção 39

2.3.1.2.1 – Isoterma de Freundlich 40

2.3.1.2.2 – Isoterma de Langmuir 41

2.3.1.3–Formas de Utilização de Carvão Ativado em Tratamento de Efluentes 42

2.3.1.3.1–Utilização do Carvão Ativado como Pré-tratamento 43

2.3.1.3.2–Utilização do Carvão Ativado como Pós-tratamento 44

2.4 – Monitoramento do Lixiviado Tratado 45

2.4.1 – Análise Físico-química 45

2.4.2 – Análise Microbiológica 45

2.4.3 – Ensaios de Ecotoxicidade 47

2.4.3.1 – Organismos Usados em Ensaios de Ecotoxicidade 49

2.4.3.2–Utilização da Respirometria como Ensaio de Ecotoxicidade 50

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS 52

3.1 – Busca por Solicitação de Patentes para Tratamentos de Lixiviados de Aterro Sanitário em todo o Mundo 53

3.2 – Processo de Tratamento Realizado 54

3.3 – Efluente Utilizado 55

3.4 – Adsorção com Carvão Ativado 55
3.5 – Tratamento Biológico 57
3.5.1 – Aclimatação do Lodo Utilizado nos Ensaios 58
3.6 – Metodologia Analítica 59
3.6.1 – Caracterização Físico-Química do Lixiviado 59
3.6.2 – Microscopia Óptica da Biomassa 61
3.6.3 – Ensaio de Respirometria 62
3.6.4 – Ensaio de Ecotoxicidade comPpeixes 65

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO 67
4.1 – Levantamento de Patentes para Tratamento de Lixiviados de Aterro Sanitário em todo o Mundo 68
4.1.1 – Tipos de Tratamentos para Lixiviados 72
4.1.2 – Maiores Requerentes de Patentes 73
4.2 – Caracterização do Lixiviado 75
4.3 – Avaliação do Carvão Ativado como Pré-tratamento ao Biológico 76
4.3.1 – Ensaio de Respirometria 79
4.4 – Avaliação do Carvão Ativado como Pós-tratamento ao Biológico 81
4.4.1 – Tratamento Biológico 81
4.4.2 – Microscopia da Biomassa 85
4.4.3 – Avaliação do Carvão Ativado como Pós-tratamento 88
4.4.4 – Ensaio de Respirometria 92
4.4.5 – Ensaio de Ecotoxicidade 93
4.5 – Análise dos Resultados 94

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES 99
5.1 – Conclusões 100
5.2 – Sugestões 102

CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS 103

APÊNDICE A – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO 113

APÊNDICE B – VALORES MÉDIOS DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGÊNIO 117

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Classificação dos diferentes tipos de isoterma de adsorção 39
Figura 2. Isotermas de adsorção mais comuns 40
Figura 3. Peixe *Danio Rerio* (JoVE Science Education Database, 2014) 50
Figura4. Diagrama das atividades experimentais executadas para o desenvolvimento da dissertação 54
Figura 5. Ensaio de isoterma de adsorção na mesa agitadora (Shaker) 56
Figura 6. Reator biológico utilizado no tratamento 57
Figura 7. Sistema de Microscopia - Microscópio com câmera acoplada ao computador 61
Figura 8. Aparelho de medição de OD acoplado ao computador para envio de leituras..... 62
Figura 9. Aeração do lodo para o ensaio de respirometria em diferentes diluições da amostra 63
Figura 10. Ensaios de ecotoxicidade com peixe *Danio rerio* 66
Figura 11. Distribuição dos depósitos de pedidos de patentes por ano ano (de 1986 a 2016) de tecnologias para tratamento de lixiviado de aterro sanitário 68
Figura 12. Distribuição dos países que possuem patentes na área 69
Figura 13. Percentual de patentes na área de lixiviado de aterro sanitário por país .70
Figura 14. Quantidade de patentes por países nos últimos 20 anos 71
Figura 15. Descrição das 20 Classificações Internacionais de Patentes mais utilizadas e suas respectivas quantidades 72
Figura 16. Requerentes de solicitações de patentes no decorrer dos últimos 20 anos 73
Figura 17. Percentual de patentes na área de tratamento de lixiviados de aterro sanitário por academias requerentes 74
Figura 18. Lixiviado após tratamento com carvão ativado 79
Figura 19. Monitoramento de DQO para o tratamento biológico 82
Figura 20. Monitoramento de Nitrogênio Amoniacal para o tratamento biológico 83
Figura 21. Monitoramento de Abs 254 nm para o tratamento biológico 84
Figura 22. Aspecto geral do lodo após coleta 86
Figura 23. Espécies de protozoários encontradas no lodo durante o tratamento biológico do lixiviado de aterro sanitário 87
Figura 24a. Aspecto visual do lixiviado biotratado seguido de tratamento com carvão ativado em pó nas concentrações de 0,5g/L, 1,0g/L e 2,0g/L 91
Figura 24b. Aspecto visual do lixiviado biotratado seguido de tratamento com carvão ativado em pó nas concentrações de 5g/L, 10g/L e 20g/L 91
Figura 25. Resultados da comparação dos tratamentos CAP e BIO + CAP para remoção de DQO 95
Figura 26. Resultdados da comparação dos tratamentos CAP e BIO + CAP para remoção de Abs 254 nm 96
Figura 27. Resultados da comparação dos valores da concentração que causa redução em 50% de consumo de oxigênio para os microrganismos do lodo ativado (CE50) para o lixiviado pré e pós-tratamento com carvão ativado 97
Figura 28. Comparação da coloração do lixiviado após tratamento com CAP e BIO + CAP 98

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação do aterro de acordo com a composição 28
Tabela 2. Íons presentes nos lixiviados e suas respectivas fontes 29
Tabela 3. Diferenças entre a quimissorção e a fisissorção 34
Tabela 4. Classificação de Porosidade segundo IUPAC 36
Tabela 5. Alguns trabalhos publicados com a aplicação da Adsorção em Carvão Ativado em pó 38
Tabela 6. Composição do esgoto sintético para uma DQO média de 700 mg/L 59
Tabela 7. Metodologias para caracterização físico-química do lixiviado 60
Tabela 8. Diluição de amostras com diferentes constituintes para aeração 64
Tabela 9. Caracterização das amostras do lixiviado 75
Tabela 10. Eficiências de remoção de matéria orgânica, avaliada pelo parâmetro DQO e Absorvância a 254 nm nos ensaios de isotermas com concentração de CAP de 0,5g/L a 20g/L, utilizando o tempo de equilíbrio de 24 horas 76
Tabela 11. Valores de capacidade de adsorção para o carvão ativado em pó, ajustados da isoterma de Langmuir e respectivo coeficiente de regressão, para o parâmetro Absorvância a 254 nm, após 24 horas de ensaio 78
Tabela 12. Valores de capacidade de adsorção para o carvão ativado em pó, ajustados da isoterma de Freundlich e respectivos coeficientes de regressão, para os parâmetros DQO e Absorvância a 254 nm, após 24 horas de ensaio 78
Tabela 13. Resultados de CE50, concentração que causa redução em 50% de consumo de oxigênio para os microrganismos do lodo ativado, em amostras de lixiviado bruto e após adsorção com carvão ativado 80
Tabela 14. Valores parciais das bateladas do processo de tratamento biológico 81
Tabela 15. Avaliação da micro-fauna presente no lodo, realizada durante o período experimental. 88
Tabela 16. Eficiências de remoção de matéria orgânica, através dos parâmetros DQO e Absorvância após tratamento biológico seguido dos ensaios de isotermas com concentração de CAP de 0,5g/L, 1g/L, 2g/L, 5g/L, 10g/L e 20g/L no tempo de 24 horas 89
Tabela 17. Valores de capacidade de adsorção para o lixiviado biotratado ajustados da isoterma de Freundlich e respectivos coeficientes de regressão, para os parâmetros DQO e Absorvância, após 24 horas de ensaio 90
Tabela 18. Resultados de CE50, concentração que causa redução em 50% de consumo de oxigênio para os microrganismos do lodo ativado, em amostras de lixiviado biotratado seguido da adsorção com carvão ativado 92
Tabela 19. Resultados dos ensaios de ecotoxicidade para o lixiviado bruto, para o lixiviado após tratamento com CAP 10g/L e, para o lixiviado biotratado seguido de CAP 20g/L. 93

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABRELPE Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Urbana e Resíduos Especiais
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS254nm Absorbância em 254 nm
AGV Ácido Graxos Voláteis
BIO Biológico
CAG Carvão Ativado Granular
CAP Carvão Ativado em Pó
CE50 Concentração Efetiva que causa efeito adverso em 50% dos organismos
CENO Concentração de Efeito Não Observado
CENEN Comissão Nacional de Energia Nuclear
Cl Cloreto
CL50 Concentração letal em 50% dos organismos
CONAMA Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT Carbono Orgânico Total
CT Carbono Total
CTR Centro de Tratamento de Resíduos
DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio
DBO_5 Demanda Bioquímica de Oxigênio de cinco dias a 20ºC
DQO Demanda Química de Oxigênio
EQ Escola de Química
ETE - Estação de Tratamento de Esgoto
FT Fator de Toxicidade
IBAMA Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis
IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INEA Instituto Estadual do Meio Ambiente/RJ
IVL Índice Volumétrico de Lodo
LabTARE Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes
MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
MO Matéria Orgânica
NAT Nitrogênio Amoniacal
N-NH3 Nitrogênio Amoniacal
NBR Norma Brasileira Registrada
OD Oxigênio Dissolvido
OMS Organização Mundial da Saúde
pH Potencial Hidrogeniônico
PNRS Política Nacional de Resíduos Sólidos
POA Processos Oxidativos Avançados
PROSAB Programa de Pesquisas em Saneamento Básico
RBS Reator Batelada Sequencial
RSU Resíduos Sólidos Urbanos
SDT Sólidos Dissolvidos Totais
SST Sólidos Suspensos Totais
ST Sólidos Totais
TRH Tempo de Retenção Hidráulica
UT Unidade tóxica
IL Idade do lodo

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

Por muitos anos, os resíduos sólidos urbanos gerados pela população vêm sendo descartado de maneira incorreta. Tornou-se muito comum acumulá-los de maneira desordenada em vazadouros a céu aberto. Da mesma forma, agiu o poder público, depositando tais resíduos recolhidos das residências, indústrias e até mesmo hospitais em locais conhecidos pela maioria como lixões, sem nenhum tratamento. Locais esses, afastados das cidades que recebiam e em muitos casos ainda recebem todo tipo de resíduo, de todas as classes.

Sendo justamente os resíduos sólidos urbanos acumulados, sem qualquer tratamento o causador de grandes problemas ambientais, capaz de contaminar o solo (resíduos), o ar (gases, como metano) e as águas subterrâneas (lixiviados) e, ainda, ser o gerador de vetores de doenças, como germes, mosquitos, baratas, ratos e outros. Por isso a importância do controle adequado e do tratamento desses resíduos com o objetivo de proteger o meio ambiente e toda a população.

Diante do exposto, viu-se que a melhor forma de descartar os resíduos sólidos urbanos é através de aterros sanitários. Neles, os mesmos recebem tratamento adequado, o solo é impermeabilizado, não havendo contaminação, o lixiviado drenado e os gases captados e queimados.

O aterro sanitário é visto em todo o mundo como uma opção para a disposição final dos resíduos sólidos que possui menor custo de implantação e operação, além de possíveis ganhos com a geração de energia.

No Brasil, o descarte inadequado dos resíduos sólidos urbanos é proibido desde 1954, segundo a *Lei 2.312 de 3 de setembro,* sendo e*sta*, reforçada em 1981 através da *Política Nacional de Meio Ambiente* e, ratificada com a promulgação da Política *Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)*, instituída pela *Lei 12.305, de 02 de agosto de 2010*, onde tornou-se proibido a destinação ou disposição final de resíduos sólidos ou rejeitos lançados *in natura* a céu aberto (BRASIL, 2010).

A PNRS determinou um prazo de 4 anos desde então para que todos os lixões fossem encerrados e que os municípios encontrassem uma disposição final ambientalmente adequada para os rejeitos. Segundo a Lei, os municípios que não

se adequassem estariam sujeitos a multas e, poderiam até mesmo ser enquadrados em crimes ambientais. Além disso, previa a proibição do acesso de municípios e Estados de terem acesso a recursos da União para investimento neste setor.

Porém, decorrido todo esse tempo, muitos municípios brasileiros ainda fazem uso dos lixões, condição atribuída à falta de qualificação e de dinheiro por parte das prefeituras para a execução de ações necessárias para o tratamento adequado dos resíduos sólidos urbanos. Por isso, foi criado o Projeto de *Lei 2289/2015*, aprovado no Senado e em tramitação na Câmara dos Deputados. Esse atribui o prazo de até 31 de julho de 2018, para capitais e regiões metropolitanas se adequarem; até 31 de julho de 2019, para municípios com população superior a 100 mil habitantes; até 31 de julho de 2020, para municípios com população entre 50 mil e 100 mil habitantes e até 31 de julho de 2021, para aqueles com população inferior a 50 mil habitantes.

Enquanto a sociedade aguarda o cumprimento dessa Lei, esses resíduos sólidos que não recebem tratamento adequado recebem a influência de agentes naturais, como chuva e microrganismos, passando assim por transformações e formando o lixiviado, líquido de cor escura e forte odor composto por substâncias orgânicas e inorgânicas.

Uma das importâncias do aterro sanitário é que nele, o lixiviado é drenado e armazenado em lagoas onde devem receber tratamento adequado antes de serem devolvidos aos corpos de água sem a presença de qualquer contaminante que prejudique o meio ambiente. Sua composição faz com que muitas técnicas de tratamento utilizadas sejam pouco eficientes e até mesmo caras em relação ao custo de operação dos aterros sanitários. Um exemplo disso são os tratamentos biológicos que têm se mostrado pouco eficientes em função de o lixiviado apresentar compostos com elevada resistência à biodegradação.

Os resultados para um eficiente processo de tratamento para o lixiviado dependem de vários fatores, entre eles é possível citar: a idade do aterro, os tipos dos resíduos depositados e o clima da região. Conforme relata Guidolini et al. (2005), esses fatores tornam difícil a determinação e a adoção de uma única técnica eficaz, já que a técnica adotada para determinado aterro nem sempre é aplicável a outro.

O aumento do consumo e conseqüentemente dos resíduos sólidos urbanos, fazem com que a quantidade de lixiviado a ser tratado também aumente, criando uma constante preocupação com o meio ambiente e com a saúde pública e, levando o homem a buscar uma solução para um descarte adequado. Com isso, em todo o mundo cresce a cada ano as solicitações por patentes na área de tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Novas invenções, melhoramentos em antigos projetos, tratamentos conjugados, enfim, uma busca por soluções que possam devolver esse efluente altamente contaminante a natureza, sem que cause danos a mesma.

É possível realizar alguns processos para tratamento que funcionem como pré-tratamento para melhorar o desempenho de um posterior tratamento biológico, assim como, um pós-tratamento para polimento. É possível também, propor como tratamento para lixiviado tal processo somado ao carvão ativado em pó responsável pela remoção de amônia, cor, matéria orgânica, bem como atribuir estabilidade ao sistema.

Conforme Maia (2012), o fato de se adicionar carvão ao sistema de lodos ativados pode aumentar a eficiência de remoção de compostos (não-biodegradáveis, tóxicos, inibidores orgânicos e metais). Ou esse incremento pode resultar basicamente da degradação biológica causada pelo lodo ativado e a adsorção física pelo carvão ativado.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a identificação das principais tecnologias utilizadas em todo o mundo para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de estudo de patentes. Comprovar através desse estudo que o tratamento biológico é o mais utilizado para o tratamento de lixiviado, e, propor o uso do carvão ativado em pó como pré e como pós-tratamento ao processo biológico, realizando uma comparação entre as eficiências de remoção de DQO e Absorvância a 254 nm para que o lixiviado tratado alcance o limites de descarte adequados em corpos receptores exigidos pela legislação do Estado do Rio de Janeiro.

1.2 - Objetivo Geral

Avaliar tecnologias para tratamento de lixiviado de aterro sanitário usando carvão ativado em pó e processo biológico.

1.3 - Objetivos Específicos

- → Avaliar o monitoramento tecnológico através de documentos patentários a respeito das tecnologias desenvolvidas no mundo para tratamento de lixiviados de aterros sanitários, avaliando assim, o desenvolvimento tecnológico neste setor ao longo dos anos.
- → Avaliar a eficiência do uso de carvão ativado em pó como pré-tratamento em amostras de lixiviado bruto;
- → Avaliar a eficiência do uso de carvão ativado em pó como pós-tratamento em amostras de lixiviado biotratado geradas em experimentos em batelada;
- → Avaliar a toxicidade/biodegradabilidade em cada um dos efluentes através de análises respirométricas e com o organismo *Danio rerio*.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Os Resíduos Sólidos

Segundo a Norma Brasileira - NBR 10.004 (2004) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, os resíduos sólidos são definidos como

> "Os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ainda conforme Norma citada fica ainda incluída nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle da poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível".

Conforme relata Vilhena (2018), resíduo sólido são os restos das atividades humanas, considerados pelos geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis. Em sua maioria, presentam-se sob estado sólido, semi-sólido ou semi-líquido (com conteúdo líquido insuficiente para que este possa fluir livremente). Ainda segundo os autores, incluem-se nesta denominação os resíduos domiciliares, os originados nos estabelecimentos comerciais, industriais e de prestação de serviços, os decorrentes dos serviços de limpeza pública urbana, aqueles oriundos dos estabelecimentos de saúde, os resíduos de construção civil, de origem agrícola, bem como os gerados nos terminais rodoviários, ferroviários, portos e aeroportos.

Em relação a periculosidade à saúde pública e ao meio ambiente, os resíduos também são classificados, segundo a Norma Técnica da ABNT, NBR 10.004 (2004) como resíduos classe I, IIA e IIB.

Classe I: chamados perigosos e são classificados pelas suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para o aumento da

mortalidade, ou podem apresentar efeitos adversos ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de maneira inadequada.

Classe II: chamados não perigosos: aqueles potencialmente biodegradáveis ou combustíveis, não inertes, são denominados classe IIA; os resíduos de classe IIB são os considerados inertes e não combustíveis.

2.1.1 – Disposição Final dos Resíduos Sólidos Urbanos

Resíduos comerciais podem ser aceitos para coleta e disposição no aterro desde que autorizado pelo órgão responsável pela limpeza pública municipal, porém, o gerenciamento de resíduos de origem não domiciliar como os resíduos de serviço de saúde ou da construção civil, são de responsabilidade do gerador, estando sujeitos à legislação específica vigente (VILHENA, 2018).

É fato que os lixões constituem uma rede complexa de problemas associados, como por exemplo riscos de incêndio, em função dos gases gerados pela decomposição do resíduo sólido urbano, além da presença de animais, proliferação de vetores de doenças, sendo comum a presença de catadores nestes locais, (BOCCHIGLIERI, 2010).

Para Vilhena (2018), aterro controlado é uma técnica de disposição de resíduos sólidos municipais no solo que não causa danos ou riscos à saúde pública e à sua segurança, minimizando assim, os impactos ambientais. Ainda segundo os autores, o método utiliza alguns princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos, cobrindo-os com uma camada de material inerte ao final de cada jornada de trabalho. Esta forma de disposição produz poluição, porém localizada, a área de disposição é minimizada. Ainda segundo os autores, em sua maioria, não dispõe de impermeabilização de base , assim como de sistemas de tratamento do percolado (termo empregado para caracterizar a mistura entre o lixiviado produzido pela decomposição do lixo, e a água de chuva que percola o aterro) ou do biogás gerado. É um método preferível ao lixão, porém, devido aos problemas ambientais que causa e aos seus custos de operação, é de qualidade bastante inferior, se comparado ao aterro sanitário.

Segundo a Norma ABNT NBR 8419/1992, Aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos

> “Técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário.”

Para Gomes (2009), a opção pelos aterros sanitários é devido ao fato de ser a forma de disposição mais viável do ponto de vista técnico e econômico. Suas características construtivas permitem minimizar os efeitos das duas principais fontes de poluição oriundas dos resíduos sólidos: o gás do aterro e o lixiviado, ainda segundo o autor.

Se o resíduo não tiver tratamento adequado, poderá acarretar sérios danos ao meio ambiente, como a poluição do solo, alterando suas características físico-químicas, o que representará uma séria ameaça à saúde pública tornando assim, este ambiente propício ao desenvolvimento de transmissores de doenças, além do visual degradante associado aos montes de resíduos (PINTO, 1979).

A Lei Federal 12.305/2010 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), definiu justamente que as cidades brasileiras obrigatoriamente, acabassem com seus lixões até agosto de 2014 passando a destinar seu resíduo sólido em aterros sanitários (BRASIL, 2010). Porém, ainda hoje, muitos municípios ainda fazem uso dos lixões para destinarem seus resíduos, o que levou o Senado a criação do Projeto de Lei 2289/2015 que ainda aguarda aprovação da Câmara dos Deputados. Projeto esse que prorroga esse prazo até 2018 para capitais e regiões metropolitanas; 2019, para municípios com população superior a 100 mil habitantes; até 2020, para municípios com população entre 50 mil e 100 mil habitantes e até 2021, para aqueles com população inferior a 50 mil habitantes.

2.2 – Lixiviado de Aterro Sanitário

Para Vilhena (2018), o lixiviado de aterro sanitário pode ser tratado como o líquido escuro, turvo e malcheiroso proveniente do armazenamento e tratamento do lixo que é usualmente chamado de chorume. Porém, para o autor não é raro se deparar com outras denominações, como sumeiro, chumeiro, lixivado, percolado, entre outras. A geração do lixiviado e de seu escoamento, sem que receba o tratamento e a disposição adequados, são um dos problemas ambientais e de saúde pública mais relevantes associados ao lixo (VILHENA, 2018).

Segundo Kawahigashi (2012), o lixiviado de aterro sanitário é um líquido de coloração escura, também denominado percolado ou chorume. Esse líquido pode apresentar como características: altas concentrações de nitrogênio amoniacal, cloretos, compostos orgânicos de difícil degradação, como por exemplo, as substâncias húmicas e eventualmente, metais. Devido às suas características, este requer tratamento adequado para que os valores dos seus parâmetros físicos, químicos e biológicos atendam aos limites estabelecidos pelas legislações vigentes e não cause impactos ao meio ambiente (KAWAHIGASHI 2012).

Os resíduos sólidos acumulados em aterros sanitários sob a influência de agentes como a chuva e os microrganismos resultam em complexas reações físicas, químicas e biológicas. Como também a dissolução dos elementos minerais e do carreamento, pela água de percolação, das finas partículas e do material solúvel, ocorre ainda a degradação dos resíduos sólidos pela bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas (CASTILHOS JR ET AL. 2003).

Segundo Salem et al. (2008), lixiviado é um líquido potencialmente poluidor que pode causar efeitos prejudiciais aos lençóis freáticos e às águas superficiais localizadas nas proximidades do aterro, se não for adequadamente tratado e descartado para o meio ambiente de maneira cuidadosa e controlada.

As razões para o monitoramento dos aterros são para assegurar que a operação do aterro não cause danos à saúde humana e ao meio ambiente (SALEM et al., 2008).

O lixiviado pode conter substâncias extraídas dos resíduos, assim como substâncias produzidas por reações químicas e pela ação biológica no interior do aterro, e sua composição varia amplamente à medida que o processo de degradação biológica evolui (PESSIN, 2003)

2.2.1 – Formação do Lixiviado

Segundo Mcbean, Rovers e Farquhar (1995), a decomposição do resíduo, após chegarem nos aterros, ocorre mediante uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos e, dentre estes, os processos biológicos são dominantes e controlam em grande parte os demais. Ainda segundo os autores, a decomposição física envolve processos de sorção e difusão, mudanças estruturais que ocorrem devido ao contato físico entre a água e os resíduos e o próprio arraste mecânico pela água. A decomposição química consiste nas alterações resultantes de mudança de pH, oxidação, redução, dissolução, precipitação, complexação e outras reações químicas.

A solubilização pode ocorrer por meio da dissociação iônica (no caso dos sais) ou pela formação de pontes de hidrogênio com a água, no caso de compostos com grupos funcionais hidrofílicos, como carboxila ($^{-}COOH$), hidroxila (^{-}OH) e ácido sulfônico ($^{-}SO_3H$), (CHEN E BOWERMAN, 1974 *apud* SOUTO, 2009).

Com base na dinâmica dos aterros, segundo Kjeldsen et al. (2002), podem ser consideradas quatro as fases que ocorrem desde a disposição dos resíduos no aterro sanitário até sua estabilização completa: fases aeróbia, fase anaeróbia ácida, fase metanogênica instável e fase metanogênica estável. Sendo que, o termo “instável”, refere-se à possibilidade de inibições temporárias da produção de metano em função de mudanças ambientais, como chuvas ou secas excessivas.

- ✓ **Fase aeróbia**

Segundo Mcbean, Rovers e Farquhar (1995), nesta fase, os microrganismos decompõem a matéria orgânica com o consumo de oxigênio. Assim, teoricamente, o metabolismo aeróbio seria capaz de degradar por completo a matéria orgânica, porém, na prática, esta quebra não é completa. Ainda segundo os autores, a decomposição aeróbia nos aterros também gera materiais parcialmente degradados,

incluindo alguns ácidos orgânicos e a produção de gás carbônico é tão intensa que sua concentração no gás do aterro pode chegar a 90 %.

Conforme Barlaz e Ham (1993), é considerado raro o aparecimento de lixiviado oriundo diretamente da fase aeróbia, porque o resíduo normalmente ainda não atingiu a capacidade de campo. Porém, ainda segundo os autores, isto pode acontecer caso haja caminhos preferenciais ou vazios por onde a água de chuva pode passar rapidamente.

Este lixiviado é normalmente composto por material particulado arrastado pelo escoamento líquido, sais solúveis e pequenas quantidades de matéria orgânica solúvel (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

A compactação dos resíduos pode expulsar matéria orgânica liquefeita, mesmo que ainda não digerida. Nessas condições pode ser gerado um lixiviado de fase aeróbia com elevada DQO, podendo chegar a 100 000 mg/L (BARLAZ E HAM, 1993).

Conforme relata Mcbean, Rovers e Farquhar (1995), apesar da fase aeróbia usualmente ser curta (menos de um mês), ela pode persistir por períodos mais longos e produzir quantidades significativas de CO_2 em aterros rasos (de até 3 metros de profundidade) ou quando há a entrada forçada de ar graças ao bombeamento do gás do aterro.

- ✓ **Fase anaeróbia ácida**

Na fase ácida há a predominância da ação dos microrganismos acidogênicos, que convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água, amônia, hidrogênio, compostos orgânicos parcialmente degradados, como os ácidos orgânicos - principalmente o ácido acético - e um pouco de calor (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

Grandes quantidades de matéria orgânica se dissolvem na água de percolação, resultando em elevadas concentrações de DBO e DQO. Os valores de DBO podem superar os 10 000 mg/L e as razões DBO/DQO são altas, entre 0,4 e 0,8 (EHRIG, 1983).

Segundo Mcbean, Rovers e Farquhar (1995), os principais componentes da DBO na fase ácida são os ácidos graxos voláteis, dos quais os principais são o ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico. Os ácidos voláteis respondem por 60 a 90 % da DQO do lixiviado na fase ácida (BARLAZ E HAM, 1993). Isso favorece o uso de processos biológicos para o seu tratamento. O gás carbônico dissolvido e a grande quantidade de ácidos orgânicos fazem com que o pH do lixiviado caia para valores entre 4,5 e 7,5. O pH baixo aumenta a solubilidade de alguns metais, como ferro, cálcio, magnésio, manganês, zinco e estrôncio (EHRIG, 1983).

Segundo Mcbean, Rovers e Farquhar (1995), a agressividade química desse lixiviado também ajuda a dissolver outros componentes do resíduo, tanto inorgânicos quanto orgânicos. Ainda segundo os mesmos autores, a fase de produção acelerada de ácidos pode durar anos ou mesmo décadas. Entretanto, para os aterros localizados em regiões de clima tropical, esse tempo pode ser bem mais curto (CHEN, 1996).

- ✓ **Fase metanogênica instável**

Segundo Mcbean, Rovers e Farquhar (1995), esta fase corresponde à transição entre as fases ácida e metanogênica propriamente ditas. Como a velocidade de multiplicação dos microrganismos metanogênicos é muito menor que a dos microrganismos acidogênicos é necessário certo tempo para que se atinja o equilíbrio entre as populações produtoras e consumidoras de ácidos orgânicos.

A faixa de pH ótima para os microrganismos metanogênicos está entre 6,7 e 7,5, entretanto, ainda há alguma atividade entre 5,0 e 9,0. O tempo para o resíduo atingir a fase metanogênica varia de alguns meses a décadas. O início será tão mais rápido quanto maior o conteúdo de água e a vazão de lixiviado (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

Para Farquhar e Rovers (1973), instabilidades no sistema podem inibir os microrganismos metanogênicos, retardando o processo. Entre essas instabilidades estão rápidas variações na vazão de lixiviado e mudanças de temperatura. A inibição da metanogênese leva ao aumento da concentração de ácidos voláteis, que reflete em aumentos da DQO, DBO e SDV (sólidos dissolvidos voláteis), e à queda

do pH e da alcalinidade, de modo que o lixiviado volta a ter características da fase ácida.

- ✓ **Fase metanogênica estável**

A fase metanogênica é o período de atividade biológica mais intensa do aterro (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995). Ainda segundo os autores, nela a população de microrganismos acetogênicos e metanogênicos se torna suficientemente grande para consumir os ácidos orgânicos voláteis produzidos pelos microrganismos acidogênicos. Todos os grupos microbianos estão atuando no processamento dos resíduos. A matéria orgânica será convertida na maior extensão possível, produzindo-se um lixiviado composto quase que exclusivamente de materiais recalcitrantes e outros restos do processo de decomposição, como a amônia (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

Nesta fase, a população de microrganismos metanogênicos cresce a um nível em que a velocidade de consumo dos produtos da acidogênese tende a igualar a velocidade de produção dos mesmos (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995). A biomassa obtida na fase metanogênica consome os ácidos voláteis do lixiviado, fazendo com que sua concentração fique abaixo de 100 mg/L (BARLAZ E HAM, 1993). Isto provoca a diminuição da carga orgânica aliada a um aumento do pH, que sobe para a faixa entre 7 e 8 (BARLAZ E HAM, 1993). O nitrogênio amoniacal continua sendo gerado pelos microrganismos acidogênicos e suas concentrações aumentam no lixiviado, o que pode ser justamente a causa do pH elevado (CHEN, 1996).

Segundo Mcbean, Rovers e Farquhar (1995), a razão DBO/DQO se aproxima de 0,1. A DBO diminui porque os ácidos voláteis e outros compostos orgânicos facilmente biodegradáveis, que são responsáveis pelos valores elevados de DBO na fase ácida, agora são quase totalmente consumidos e convertidos em gases dentro do próprio aterro. Como a grande maioria dos compostos que geram DBO também é oxidada no ensaio de DQO, esta última também diminui. Entretanto, parte da DQO é dada pelos ácidos húmicos e fúlvicos, os quais não são biodegradáveis na velocidade necessária para contribuir para a medida de DBO (SOUTO, 2009). Ainda segundo os autores, íons inorgânicos que contribuem para a DQO, como os cátions

ferroso (Fe^{2+}) e manganoso (Mn^{2+}) e o cloreto, podem continuar presentes no lixiviado. Dessa forma, a DQO diminui proporcionalmente menos que a DBO, o que leva à queda na razão DBO/DQO. O lixiviado proveniente da fase metanogênica tende a apresentar coloração mais escura que o da fase ácida (MCBEAN, ROVERS E FARQUHAR, 1995).

- ✓ **Fase de maturação final**

Segundo Souto (2009), depois de encerrada a operação do aterro, o lixiviado tende a um pH em torno de 7 com concentrações relativamente baixas de compostos orgânicos e inorgânicos. Como a massa de resíduo é finita, a tendência de longo prazo após o encerramento do aterro é a diminuição da concentração dos diversos componentes. Ocorre a conversão lenta dos materiais orgânicos resistentes aos microrganismos em substâncias húmicas complexadas com metais

Do ponto de vista dos resíduos, as diversas fases da decomposição ocorrem simultaneamente, mas em pontos diferentes do aterro. Os resíduos recém dispostos, assim como aqueles localizados próximo à superfície, estão ainda submetidos a processos aeróbios. As camadas mais antigas e profundas já se encontram na fase metanogênica estável (SOUTO, 2009).

Para AL-Muzaini *et al* (1995), após parar de receber resíduo, o aterro continua a produzir lixiviado por cerca de 50 anos. Nesse período a ação dos microrganismos metanogênicos passa a ser quase exclusiva, e a população de microrganismos acetogênicos cai drasticamente.

Essa decomposição, em diferentes etapas, leva à formação de lixiviado de aterro sanitário (PACHECO, 2004).

Devido à alta concentração de compostos orgânicos e inorgânicos, apresenta viscosidade, densidade e condutividade elétrica comparativamente superior à da água (CHRISTENSEN *et al*, 2001).

A caracterização dos resíduos é de fundamental importância para um melhor entendimento dos compostos presentes no lixiviado.

2.2.2 – Composição dos lixiviados de aterros sanitários

Conforme cita Serafim *et al*. (2003), o impacto produzido pelo lixiviado sobre o meio ambiente está diretamente relacionado com sua fase de decomposição. O lixiviado de aterro novo quando recebe quantidade de águas pluviais é caracterizado por pH ácido, elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), alto valor de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e diversos compostos potencialmente tóxicos. Com o passar dos anos há uma redução significativa da biodegradabilidade devido à conversão em gás metano e CO_2, de parte dos componentes biodegradáveis. A Tabela 1 apresenta a composição do lixiviado de acordo com a classificação do aterro: jovem, intermediário ou estabilizado, segundo classificação americana.

Tabela 1 – Classificação do aterro de acordo com a composição.

	Jovem	**Intermediário**	**Estabilizado**
Idade	<5	5 - 10	>10
pH	<6,5	6,5 - 7,5	>7,5
DQO(mg/L)	>10.000	4.000 - 10.000	<4.000
DBO/DQO	0,5-1,0	0,1 - 0,5	<0,1
mg-N-NH_3/L	<400	-	>400

FONTE: Foo e Hameed (2009).

O lixiviado, segundo Christensen et al. (2001), pode conter quatro grupos de poluentes, são eles:

- Matéria Orgânica dissolvida: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) ou Carbono Orgânico Total (COT); e compostos refratários, como ácidos fúlvicos e húmicos.

- Macrocomponentes inorgânicos: Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+}, $NH4^{+}$, Fe^{+2}, Mn^{+2}, $SO4^{2-}$ e HCO_3^{-};

- Metais pesados: Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn;

- Compostos orgânicos xenobióticos (COX_s) presentes em baixas concentrações, incluídos hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e compostos alifáticos clorados.

Outros componentes como boro, arsênio, bário, selênio, mercúrio e cobalto, são encontrados em concentrações muito baixas (CHRISTENSEN ET AL., 2001).

Conforme é visto na Tabela 2, as concentrações de íons presentes nos lixiviados irão depender da quantidade e do tipo de resíduos depositados no aterro.

Tabela 2 – Íons presentes nos lixiviados e suas respectivas fontes

Íons	Fontes
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}	Material orgânico, resíduos de construção, cascas de ovos.
PO_4^{3-}, NO_3^-, CO_3^{2-}	Material orgânico.
Cu^{2+}, Fe^{2+}, SN^{2+}	Material eletrônico, latas, tampas de garras.
Hg^{2+}, Mn^{2+}	Pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes.
Ni^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}	Baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio, automóveis).
Al^{3+}	Latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos, embalagens laminadas em geral.
Cl^-, Br^-, Ag^+	Tubos de PVC, negativos de filmes e raios-X.
As^{3+}, Sb^{3+}, Cr^{3+}	Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos.

Fonte: Vilhena (2018).

2.3 – Técnicas Utilizadas como Tratamento de Lixiviado

Conforme relata Moravia (2010), os lixiviados originários de aterros sanitários contêm altas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas e possui um grande potencial poluidor de águas subterrâneas e superficiais. Por este motivo, a implementação de sistemas de tratamento para este efluente é uma medida de proteção ambiental, de manutenção da estabilidade do aterro e uma forma de garantir melhores condições sanitárias para a população.

Segundo Rodrigues (2004), as pesquisas acerca de lixiviado apresentados na literatura ressaltam que as características, como a idade do aterro tem influência significativa na composição química do lixiviado e consequentemente na sua

tratabilidade. Por isso, a escolha entre as diversas alternativas de tratamento depende de parâmetros técnicos e econômicos.

Geralmente, o tratamento mais utilizado nos aterros são os tratamentos biológicos, que já são tradicionais no tratamento de esgotos domésticos. Sendo que, ainda são estudados tratamentos físico-químicos para que haja o aumento da biodegradabilidade do lixiviado para que um tratamento biológico possa ser utilizado posteriormente (MORAVIA, 2010).

Os tratamentos biológicos são os processos mais utilizados, não só para o tratamento do lixiviado, mas também para outros efluentes em geral. Esses processos de tratamento são baseados na nutrição dos microrganismos com substrato poluente, podendo ser divididos em aeróbios e anaeróbios, dependendo do aceptor de elétrons utilizado. A principal aplicação desse processo está orientada à remoção da matéria orgânica presente. Dependendo da característica do lixiviado a ser tratado, o tratamento biológico permite tratar grandes volumes de efluente, transformando compostos complexos em CO_2 e H_2O (processo aeróbio) ou CH_4 e CO_2 (processo anaeróbio) com custos relativamente baixos (MORAVIA, 2010).

Para Amokrane *et al* (1997) e Zouboulis *et al* (2004), este tipo de processo pode ser considerado eficiente no tratamento de lixiviado de aterro novo, rico em ácidos graxos voláteis e elevado valor de demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Porém, conforme relata Ozturk *et al* (2003), inúmeros problemas são detectados no tratamento de lixiviado de aterros mais antigos (lixiviado maduro), o qual costuma apresentar reduzida disponibilidade de matéria orgânica biodegradável, altas concentrações de nitrogênio amoniacal e substâncias húmicas além de outras espécies complexas que resultam da condensação de núcleos aromáticos.

A permanência de compostos de elevada massa molecular no lixiviado de aterro sanitário é um dos fatores responsáveis pela redução considerável de sua biodegradabilidade (determinada pela relação DBO/DQO) ao longo do tempo (NASCIMENTO *et al*, 2001; TATSI *et al.*, 2003).

Os processos biológicos, apresentam algumas limitações, como a concentração elevada de amônia, bem como a deficiência de fósforo que prejudicam a eficiência do tratamento (PERSSON et al. 2007).

Geralmente os lixiviados de aterros sanitários são tratados ou possuem etapas de tratamento, por processos físico-químicos como coagulação/floculação, adsorção, separação por membranas, remoção de nitrogênio amoniacal por arraste com ar e processos oxidativos avançados (POA), sendo estes últimos objeto de estudos recentes.

Os tratamentos físico-químicos, segundo Moravia (2010), são capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária, e podem ser empregados de forma associada como técnicas de pré e pós-tratamento de lixiviados. No entanto, os tratamentos físico-químicos convencionais apresentam, geralmente, o inconveniente de ter que adicionar mais compostos químicos a um meio que já se encontra muito agressivo, além de apresentarem um maior custo operacional quando comparados com os tratamentos biológicos.

Segundo Moravia (2010), substâncias voláteis podem ser removidas do lixiviado por volatilização, através de processo físico de arraste com ar (*stripping*). No caso da remoção da amônia presente em grandes quantidades no lixiviado, pode ser necessário elevar o pH do meio, de modo que favoreça a transformação do íon amônio em amônia livre. Porém, tal processo apresenta grandes desvantagens, como o elevado custo de operação, devido aos altos gastos com energia elétrica e de produtos químicos utilizados para a elevação do pH.

Dentro dos processos físico-químicos é possível citar os processos de separação por membranas que consiste em uma variação dos processos convencionais de filtração clássica, nos quais os meios filtrantes, ou seja, as membranas apresentam poros muito inferiores em comparação aos processos convencionais. Os processos utilizando membranas são conhecidos como: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, onde, o que varia é o tamanho da partícula retida em cada um dos processos (METCALF & EDDY, 1991).

A aplicação desse processo em processos biológicos têm-se dado com êxito nos sistemas de lodos ativados, onde os sistemas de membrana substituem os tanques de sedimentação logo após o tratamento em sistemas *MBR (membrane bioreactors)*.

2.3.1 – Adsorção

As propriedades adsorventes de alguns materiais tais como argila, areia e carvão vegetal já eram exploradas desde a antiguidade. Começando pelos egípcios, depois os gregos e o romanos que as utilizavam para dessalinização de águas, para clarificação de gorduras e óleos e também para o tratamento de muitas doenças (ROUQUEROL et al., 1999).

Conforme Snoeyink Summers (1999), o processo de adsorção de uma substância envolve a sua acumulação na interface entre duas fases, como um líquido e um sólido ou um gás e um sólido. A molécula que se acumula ou se adsorve na interface é chamado de adsorvato e o sólido sobre o qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

Geralmente a adsorção é aplicada para remoção de espécies químicas dissolvidas, como: 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 ativo (AZIZ et al., 2011).. 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 (AZIZ *et al.*, 2004).

Segundo Cendofanti (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.

Neste processo, 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).

Conforme relata Ruthen (1984), 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; além da natureza da fase líquida como pH, viscosidade, temperatura e tempo de contato.

Segundo Ciola (1981), a adsorção é compreendida como fenômeno exotérmico, pois a energia livre de Gibbs diminui à medida que a superfície do material é ocupada, além da redução da entropia, proveniente da diminuição do grau de liberdade das moléculas adsorvidas nos poros do adsorvente.

Conforme Metcalf & Eddy (2003), o processo de adsorção em soluções aquosas ocorre em três estágios: macrotransporte, microtransporte e sorção. O macrotransporte envolve o movimento do adsorvato através da água até a interface líquido-sólido por difusão. O microtransporte envolve a difusão do material orgânico através do sistema de macroporos do adsorvente até os sítios de adsorção nos microporos do adsorvente. Quando a taxa de sorção é igual à taxa de dessorção diz-se que o equilíbrio foi alcançado, e que a capacidade de adsorção do carvão foi esgotada (METCALF & EDDY, 2003).

Para 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). Segundo os mesmos autores a capacidade adsorvente depende da distribuição e volume de poros e também da superfície, sendo estes importantes para controlar o acesso das moléculas do adsorvato para a superfície interna de um adsorvente.

Os fenômenos adsortivos podem ser classificados quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química, onde segundo (CAVALCANTE JR., 1998) 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. E, adsorção física que segundo o mesmo autor 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. Constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. A Tabela 3 mostra algumas diferenças entre as adsorções químicas (quimissorção) e físicas (fisissorção).

Tabela 3 – Diferenças entre a quimissorção e a fisissorção.

	Forças atuantes	Calor de Adsorção	Cinética de ativação	Número de camadas	Reatividade do adsorvato
Adsorção Química	Forças comparáveis às ligações químicas	~40 – 1000 kJ/mol	Pode ser ativado, lenta e irreversível. Ocorre transferência de elétrons formando ligação entre adsorvato e o adsorvente.	Monocamada	Possíveis mudanças
Adsorção Física	Forças de Van der Waals	~10 – 40 kJ/mol	Não ativado e não há transferência de elétrons, embora possa haver polarização do adsorvato.	Multicamadas	Pequenas mudanças

Fonte: Ruthven (1984).

2.3.1.1 – Carvão Ativado

O carvão ativado é um tipo comum de adsorvente. É um material carbonáceo que tem como característica uma área superficial interna e porosidade muito

desenvolvida, o que o permite adsorver moléculas tanto na fase líquida como na fase gasosa (COUTINHO et al., 2000).

Conforme relata Masschelein (1992), o primeiro registro do uso de carvão ativado para fins de tratamento de água é datado de 1910, com a instalação de um filtro de carvão ativado (à base de lignita) para remoção de subprodutos do cloro na água do município de Reading na Inglaterra. E mais tarde, a Alemanha, Holanda, Dinamarca e Estado Unidos também passaram a utilizar a filtração em carvão ativado granular em suas instalações de tratamento de águas.

Após a descoberta da propriedade descolorante do carvão ativado, seu uso foi intensificado na indústria da cana de açúcar no final do século XVIII (SUZUKI, 1980). Ainda segundo o autor, a partir disso, iniciou-se a industrialização e comercialização do carvão ativado (MASSCHELEIN, 1992).

Nos dias atuais, o carvão ativado é utilizado com diversas finalidades, principalmente para purificação de águas e tratamento de efluentes que conferem cor, odor e sabor, sendo esta propriedade relacionada ao fenômeno de adsorção (MACHADO, 2016).

Segundo Di Bernardo (2005), no Brasil empregam-se carvão de origem vegetal, madeira, osso e casca de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800°C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900°C.

Conforme Claudino (2000), carvões ativados são conhecidos como material carbonáceo poroso, amorfo, de forma microcristalina e não grafítica, que sofreram alteração em sua estrutura para aumento da porosidade interna, aumentando também a área disponível para adsorção de compostos. A matriz carbonácea que origina um carvão ativado pode ser vegetal, animal ou betuminosa.

As propriedades adsortivas dos carvões ativados são atribuídas de acordo com sua grande área de superfície, seu elevado grau de reatividade superficial, o

efeito de adsorção e o tamanho de poro favorável o que proporciona uma superfície interna acessível, uma taxa de adsorção elevada, assim como resistência mecânica (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988).

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m²/g. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m²/g (CLAUDINO, 2007).

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2007).

De acordo com a adsorção, a IUPAC (1982), (*International, Union of Pure and Applied Chemistry*) estabelece classificação em relação à dimensão de poros para um adsorvente, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação de Porosidade segundo IUPAC.

Classificação	**Microporo**	**Mesoporo**	**Macropolo**
Diâmetro Médio	< 2nm	2 – 50nm	>50nm
Função principal	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas.	Favorecem a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes; Proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.	Normalmente considerados sem importância para a adsorção; Sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: Gregg (1982).

O processo de obtenção de carvão ativado pode ser por combustão, combustão parcial e decomposição térmica de várias substâncias carbonadas. Podem ser granulares ou em pó. Quando granular, é caracterizado por uma grande superfície interna e poros pequenos (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988). Na forma de pó, possui poros maiores com uma superfície interna menor (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988).

Para que um processo que utilize carvão obtenha um bom desempenho faz-se necessário conhecer características como volume e o diâmetro dos poros, área superficial disponível para o adsorvato, grupos funcionais alojados na superfície, teor de impurezas minerais, entre outros.

A Tabela 5 apresenta alguns estudos realizados por diversos pesquisadores, os quais fizeram uso de adsorção em carvão ativado em pó (CAP) como tratamento de lixiviado, seja como pré ou pós-tratamento. É possível verificar que alguns pesquisadores utilizaram como pós-tratamento do lixiviado tratado por processos biológicos como o objetivo de aumentar a eficiência de remoção da DQO.

Tabela 5 – Alguns trabalhos publicados com a aplicação da Adsorção em Carvão Ativado em pó.

Aterro	DQO Bruto (mg/L)	Dosagem de CAP (g/L)	Eficiência de remoção de DQO (%)	Observações	Fonte
Seropédica/RJ	4560	20	79	CAP = marca Carbomafra Reatores em Batelada pH = 6,5 ± 0,5 Reator aerado (2L/min) TRH = 3 dias Volume reacional = 0,5 L Pós-tratamento	Dos Anjos (2018)
Gramacho/RJ	3049	5	65	CAP= marca Carbomafra Tempo de batelada= 24h Sem Reposição de Carvão IL=∞ (sem purga de lodo) Vol. reacional= 300mL Pós-tratamento	Maia (2012)
Gramacho/RJ	2580	10	80	CAP = Carbomafra Vol. Reacional = 1L Tempo de Operação= 48 horas Pré-tratamento	Borges et al (2010)
Pulau Burung Landfill Site/ Malásia	2860	3	49	CAP = obtido de uma indústria textil em Penang, Malásia 2 reatores em paralelo de 16L pH = 6,5 ± 0,5 Reator semi-aeróbico TRH = 2,22 dias Pré-tratamento	Aghamohammadi et al. (2007)

Fonte: Adaptado de Vasconcelos (2014)

2.3.1.2 – Isotermas de Adsorção

Conforme relata Scheneider (2008), 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. Ainda segundo a autora, existe na literatura diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção.

A Figura 1 apresenta a classificação proposta por Brunauer et al. (1940) em cinco diferentes tipos de isotermas, que associam a forma da isoterma de adsorção às dimensões dos poros.

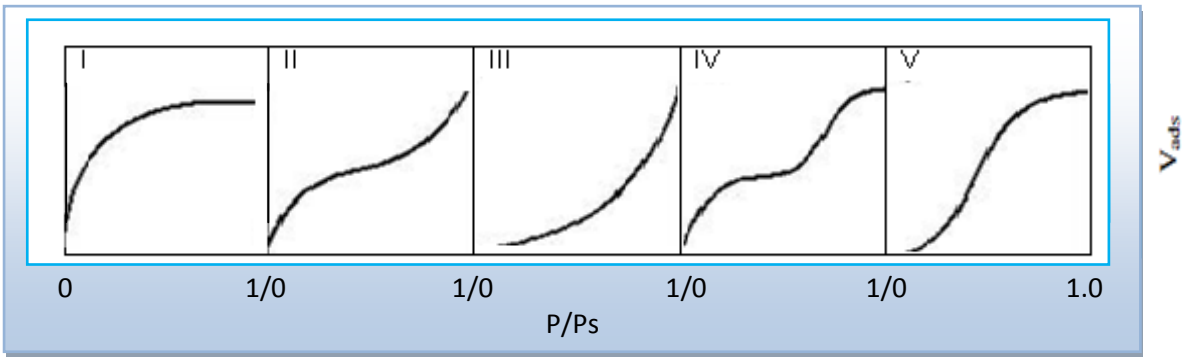


Figura 1 – Classificação dos diferentes tipos de isoterma de adsorção.
Fonte: Brunauer et al. (1940).

Onde:

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.

Já, para Moreno-Castilla (2004), existem cinco diferentes tipos de isotermas, sendo os mais comumente encontradas a partir das soluções aquosas em materiais carbonosos estão descritos na Figura 2:

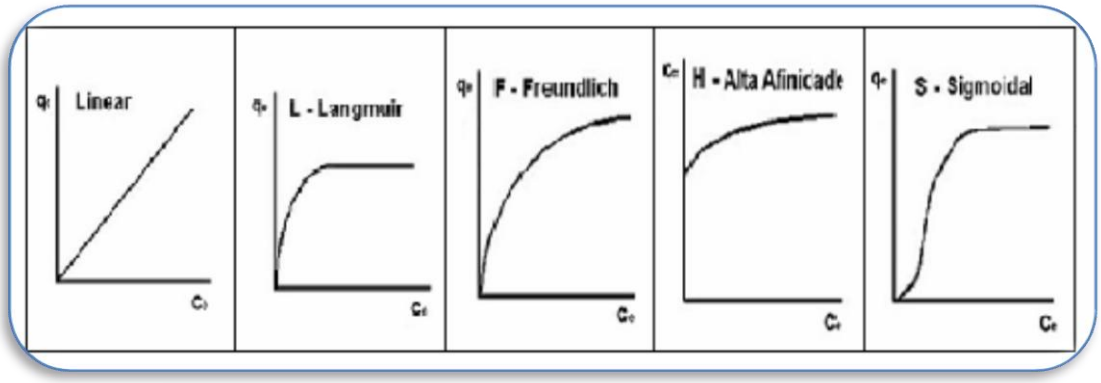


Figura 2 – Isotermas de adsorção mais comuns.
Fonte: Moreno-Castilla (2004).

Segundo Maia (2012), dentre os modelos matemáticos das isotermas usadas em sistemas líquidos, as principais são: Isoterma de Freundlich e Isoterma de Langmuir.

2.3.1.2.1 – Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é largamente utilizada para estudo de adsorção associados ao tratamento e controle de poluentes, devido à maior possibilidade de ajuste ao modelo segundo (ECKENFELDER, 1999). O modelo é descrito pela equação (1). A equação (2) mostra sua forma linearizada.

$$qe = kfCe^{1}/n \qquad \text{equação (1)}$$

$$logqe = \frac{1}{n} logCe + logkf \qquad \text{equação (2)}$$

Onde:

qe: é expresso em unidade de massa de adsorvato/massa de adsorvente ou moles de adsorvato/massa de adsorvente,

Ce: é expresso em unidade de massa/volume e,

kf e n: são constantes experimentais.

Segundo Eckenfelder (1999), kf está relacionada principalmente com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e 1/n é função da força de ligação da adsorção. E, de acordo com Masschelein (1992), para que o processo de adsorção seja eficiente, a constante 1/n deverá possuir valores entre 0,3-0,7.

2.3.1.2.2 – Isoterma de Langmuir

Conforme Langmuir (1918), ao propor este modelo, Langmuir considerou que a adsorção ocorreria em superfície homogênea, onde a energia envolvida durante a acumulação em cada sítio seria igual. Ainda conforme o autor, cada sítio poderia apenas ser ocupado por uma única molécula. Adicionalmente, também haveria a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. O modelo propõe ainda que a adsorção está baseada no equilíbrio dinâmico entre as moléculas do adsorvato, assim, a velocidade de acumulação de adsorvato nos sítios livres (adsorção) seria igual à velocidade de dessorção (CIOLA,1981).

As equações propostas por Langmuir são expressas da seguinte forma (3) e (4):

$$qe = \frac{qmax\ .b\ Ce}{1+b.Ce}$$ equação (3)

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qmaxbCe} + \frac{1}{qmax}$$ equação (4)

A constante qmáx. corresponde à concentração de uma camada única de recobrimento do adsorvente pelo adsorvato e representa o valor máximo de qe,

enquanto b é a constante relacionada à energia de adsorção (MASSCHELEIN, 1992).

Para Snoeyink (1990), a equação proposta por Langmuir em diversos sistemas não consegue representar o comportamento real do fenômeno de adsorção/dessorção que ocorre, pois o modelo tem como princípio que a superfície seja homogênea, e, no entanto, a maioria dos catalisadores assim como o carvão ativado possui geralmente superfície heterogênea. Ou, segundo o mesmo autor, um sistema que possui diferentes moléculas de adsorvato também pode influenciar no ajuste ao modelo de Langmuir. A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa por um parâmetro adimensional de separação (ou parâmetro de equilíbrio) denominado RL (equação 5).

$$Rl = \frac{1}{1+bCi}$$ equação (5)

Onde:

b é o parâmetro de Langmuir

Ci (mg/L) é a concentração inicial de poluente do sistema.

Então se $R_L > 1$ o processo é não favorável; se $R_L = 1$ a isoterma é linear; se $0 < R_L < 1$ a isoterma é favorável e por fim, se $R_L = 0$ o processo é irreversível.

2.3.1.3 – Formas de Utilização de Carvão Ativado em Tratamento de Efluentes.

O carvão ativado pode ser aplicado sob a forma pulverizada, carvão ativado em pó (CAP) ou carvão ativado granular (CAG).

O uso de carvão ativado granular (CAG) ou o carvão ativado em pó (CAP) tem sido muito empregado nos processos de tratamento de lixiviados de aterro sanitário, principalmente para a remoção de compostos não biodegradáveis (METCALF & EDDY, 2003). Isso se dá por causa de suas propriedades: grande área superficial, estrutura microporosa, alta capacidade de adsorção e superfície reativa.

Segundo Snoeyink (1990), a principal diferença do carvão ativado em pó para o carvão ativado granular é o tamanho da partícula do material. O CAP possui partículas com no máximo 100 µm de tamanho.

Segundo Masschelein (1992), a regeneração do carvão pode ser biológica, química ou térmica. Segundo o autor, a regeneração biológica ocorre sob condições aeróbias, nas quais as bactérias são capazes de mineralizar a matéria orgânica adsorvida no carvão. Enquanto a regeneração química se dá por várias lavagens do carvão com soluções efluentes específicas para cada tipo de adsorvato. Já no método de regeneração térmica, a água e os orgânicos voláteis são evaporados e a matéria orgânica remanescente é carbonizada (MASSCHELEIN, 1992).

Renou et al. (2008), relatam que a adsorção de poluentes em carvão ativado proporciona uma boa remoção de DQO, sendo sua principal desvantagem o elevado consumo do adsorvente. A adsorção por carvão ativado pode ser utilizada em tratamento de lixiviado, através da dosagem do adsorvente no reator biológico, obtendo-se bons resultados de remoção de matéria orgânica recalcitrante, DQO e cor (RENOU et al., 2008).

O carvão ativado vem sendo utilizado em conjunto com outras técnicas de tratamento para lixiviados, seja como pré ou pós-tratamento. Alguns estudos a esse respeito são comentados a seguir:

2.3.1.3.1 – Utilização de Carvão Ativado como Pré-tratamento.

Hur e Kim (2000) utilizaram adsorção em carvão ativado em pó seguido de precipitação química como pré-tratamento de lixiviado de resíduos domiciliares. Eles obtiveram remoção de 35% de DQO e 33% de cor com utilização de 300mg/L de alumínio e 200mg/L de carvão ativado em pó.

Rodrigués et al. (2004) estudaram a remoção da matéria orgânica presente em lixiviado de aterro sanitário de Asturias, na Espanha, sendo este, recirculado em sistema piloto. Fora utilizado para a remoção da matéria orgânica presente no lixiviado, carvão ativado e algumas resinas (XAD-4 e XAD-8). Através dos resultados obtidos, verificou-se que a maior eficiência de remoção para DQO foi de 85% , valor esse, obtido quando utilizou-se o carvão ativado como adsorvente. Verificou-se

ainda, que tal remoção se deu com o tempo de contado de 2 horas com o carvão ativado, sendo que, para tempos maiores não houve diferenças significativas para a remoção.

Cotman & Gotvajn (2010) realizaram um estudo com o pré-tratamento de lixiviados com adsorção em carvão ativado granular e em zeólita, seguido de tratamento biológico utilizando reator sequencial em batelada. Os resultados obtidos para a adsorção em carvão ativado foi uma remoção de DQO entre 62 e 92% com a concentração de carvão ativado de 50 g/L. Para a adsorção em zeólita, a remoção de DQO foi entre 25 e 39%.

2.3.1.3.2 – Utilização de Carvão Ativado como Pós-tratamento.

Morawe et al. (1995) utilizaram duas colunas de aço inoxidável de 60 mm de diâmetro interno e 1,25 de altura para tratamento de lixiviado pré-tratado por processo biológico. Após a realização do processo de adsorção houve remoção de 90% de DQO.

Rivas et al. (2003) aplicaram a adsorção em carvão ativado em lixiviado pré-tratado por ozônio. O lixiviado em questão foi caracterizado como intermediário-estabilizado. Foram obtidos remoção de 90% de DQO com o uso do carvão ativado comercial em aproximadamente 120 horas de contato com uma dosagem de 30 $g.L^{-1}$ de adsorvente.

Kawahigashi et al. (2014), realizaram um estudo para avaliar a aplicabilidade do Carvão Ativado Granular (CAG) na remoção de compostos poluentes presentes no lixiviado. No pós-tratamento por adsorção utilizando-se o carvão ativado granular as amostras compostas pelos 4 sucessivos ensaios apresentaram elevada eficiência com remoções variando entre 94 e 100% para cor verdadeira; entre 45 a 76% para DQO; e entre 23 e 67% para COT. A adsorção em carvão ativado granular mostrou ser uma alternativa promissora para o pós-tratamento de lixiviado estabilizado de aterros sanitários, uma vez que foi eficiente na remoção de matéria orgânica recalcitrante em relação aos limites estabelecidos pelas legislações vigentes.

2.4– Monitoramento do Lixiviado Tratado

2.4.1 – Análise Físico-química

A caracterização de efluentes 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 (BARKER E STUCKEY, 1999).

Conforme relata 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 que usualmente são empregados na caracterização de efluentes. Ainda segundo o mesmo autor, os parâmetros coletivos não específicos (DQO inerte, biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia, distribuição de massa molar e substâncias húmicas), eles fornecem informações práticas na compreensão dos fenômenos que ocorrem em praticamente todas as etapas do tratamento, possibilitando assim, 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.

2.4.2 – Análise Microbiológica

Segundo Vazollér (1989), a população de microrganismos que se encontram presentes em sistemas de lodos ativados é constituída de bactérias, fungos e protozoários, dentre esses grupos, as bactérias constituem o grupo mais importante. Segundo o mesmo autor, as bactérias mais encontradas são: *Pseudomonas, Zooglea, Schromobacter, Flavobacterium, Nocardia, Bdello vibrio, Mycobacterium, Klebsiella*, além de bactérias nitrificantes como *Nitrosomas* e *Nitrobacter*. Ainda segundo, o autor o segundo grupo mais numeroso é composto por protozoários ciliados, flagelados e amebas, além de invertebrados de ordem superior e micrometazoários, que atuam como polidores do efluente, consumindo bactérias dispersas que não floculam e partículas que não sedimentam, sendo sua presença um indicativo das condições de depuração do sistema.

Para Braile e Cavalcanti (1979) as bactérias são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica e pela formação do floco de lodo ativado. Ainda segundo os autores, no tanque de aeração, as bactérias aeróbias e facultativas oxidam a matéria orgânica a compostos de baixa energia, como nitratos, sulfatos e gás carbônico e sintetizam o material orgânico remanescente em novas células.

As bactérias se aglomeram formando os flocos biológicos que também congregam bactérias filamentosas. Na superfície desses flocos fixam-se protozoários sésseis, ciliados pedunculados ou peritriquiais (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999). Há protozoários que vivem em estreita ligação com os flocos, alimentando-se destes e mantendo-se sempre em torno dos mesmos sem estarem fisicamente a ele ligados (ciliados hipotriquiais). Eles movem-se nos espaços entre os flocos, encontram-se os ciliados livre-nadantes, os flagelados e as amebas, podendo estes dois últimos estarem na superfície do floco ou no espaço entre eles (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

Segundo Mota et al. (2001), o equilíbrio entre as bactérias formadoras de flocos e as filamentosas torna-se fundamental para o bom funcionamento do sistema, pois, a presença de flocos com poucos filamentos possui baixa resistência e pode se quebrar facilmente. Porém, um floco com muita quantidade de filamentos produz uma camada de agregados que tendem a flutuar ao invés de sedimentar, levando ao fenômeno conhecido como: intumescimento do lodo (*bulking*) (SANT'ANNA JUNIOR, 2010).

Segundo relatam Jenkins, Richard e Daigger (1993), a microscopia constitui uma ferramenta indispensável no monitoramento das características da biomassa do lodo ativado, a fim de evitar problemas operacionais, como o *bulking* filamentoso.

Para Jenkins et al. (1993), em processos de lodo ativado, a microscopia é muito importante para avaliar a natureza da formação de flocos microbianos, bem como verificar a abundância de organismos filamentosos, que podem comprometer o funcionamento do sistema. A eficiência do sistema de lodo ativado depende da propriedade de separação sólido-líquido. Essa eficiência só será obtida com o controle constante do crescimento dos organismos filamentosos (bactérias e

fungos), caso contrário, o excesso dos mesmos levará a perda dos sólidos do sistema, danificando o processo de tratamento (CETESB, 1985).

2.4.3 – Ensaio de Ecotoxicidade

Apesar de todas as tecnologias existentes para o tratamento de efluentes, é sabido que muitas vezes o efluente tratado não está isento de toxicidade. Por isso, é necessário o monitoramento de tais efluentes, para que ao serem lançados nos corpos receptores, não causem danos ao meio ambiente.

Conforme relata Ricco et al. (2004), os testes de toxicidade são importantes aliados para que se possa avaliar o desempenho do sistema de tratamento.

Segundo relata Silva (2002), esses ensaios têm por objetivo observar os efeitos sobre as funções biológicas fundamentais como a mudança de apetite, o crescimento, o metabolismo, a reprodução, diminuição na taxa de natalidade devido a alterações das células reprodutoras ou por anomalias no processo de desenvolvimento embrio-larval, assim como mutações ou morte. Avaliam a qualidade das águas e a carga poluidora dos efluentes.

Mendes (2004) recomenda que a caracterização do corpo receptor do lixiviado seja feita de forma complementar pela realização de ensaios de ecotoxicidade de modo a complementar a caracterização física e química desse efluente. Visto que, segundo Silva (2002), dependendo das características desse corpo receptor, a toxicidade poderá afetar a vida dos organismos que são produtores primários, que transformam a matéria inorgânica em orgânica, servindo assim, de alimento para outros organismos.

Segundo Santos Neto et al. (2006), esses ensaios funcionam como instrumentos capazes de alertar sobre problemas ambientais que são causados pela introdução de substâncias tóxicas ao meio ambiente. À medida em que a complexidade das transformações químicas do meio ambiente aumenta, aumenta também a importância da aplicação desses ensaios.

Para Cesar, Silva, Santos (1997), o grau de toxicidade deverá ser avaliado pelo efeito que a concentração de uma determinada substância irá causar a um organismo durante um intervalo de tempo. Esses efeitos podem ser classificados como agudos, onde existe uma resposta severa e rápida desses organismos, que se manifesta de zero a 96 horas, ou crônicos que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo.

A toxicidade aguda, segundo Santos Neto et al. (2006), permite calcular a CL50, concentração letal a 50% da população exposta no período de teste e, ainda a CE50, ou seja, concentração efetiva a 50% da população exposta em relação a um efeito. Quanto menor do valor da $CL50_{48h}$ ou $CE50_{48h}$ mais tóxica será a amostra. Com a toxicidade crônica é possível calcular o CENO, concentração de efeito não observado. Ela corresponde a resposta a um estímulo prolongado, que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste (SANTOS NETO et al., 2006).

Segundo Martins (2008), a UT (Unidade de Toxicidade) pode ser determinada através das equações (6) e (7):

$$UTa = \frac{100}{CE50} \quad \text{ou} \quad UTa = \frac{100}{CL50} \qquad \text{equação (6)}$$

$$UTc = \frac{100}{CENO} \qquad \text{equação (7)}$$

onde, UTa = Unidade de Toxicidade Aguda

UTc = Unidade de Toxicidade Crônica

O INEA (Instituto Estadual do Ambiente), Estabeleceu novos critérios e padrões de ecotoxicidade no lançamento de efluentes líquidos em corpos de água receptores superficiais no estado do Estado do Rio de Janeiro, utilizando ensaios ecotoxicológicos, como parte integrante do Sistema de Licenciamento Ambiental, revogando a NT-213.R-4 - Critérios e padrões para controle da toxicidade em efluentes líquidos industriais, aprovada pela Deliberação CECA nº 1.948 de 04 de setembro de1990 e publicada no DOERJ de 18 de outubro de 1990. A NOP-INEA-008 publicada em 14 de dezembro de 2018, aplica-se aos efluentes líquidos

lançados em corpos receptores superficiais do Estado do Rio de Janeiro e passa a vigorar a partir da data de sua publicação.

Segundo INEA, partir da publicação desta Norma, não será permitido o lançamento de efluentes com um número de unidades de toxicidade superior a 8 (oito), FT > 8. O termo FT (fator de toxicidade) se refere a maior concentração da amostra na qual não se observa efeito no organismo-teste, nas condições prescritas de cada método utilizado. O valor de FT não é calculável e deve ser expresso pelo valor de FD (fator de diluição) correspondente.

A partir do segundo ano da publicação desta Norma, os ensaios ecotoxicológicos deverão ser realizados com os organismos aquáticos pertencentes a, pelo menos, dois diferentes níveis tróficos, não sendo permitido o lançamento de efluentes com um número de unidades de toxicidade superior a 8 (oito), FT > 8, obtido em qualquer um dos testes realizados com os organismos selecionados.

E, a partir do quarto ano da publicação desta Norma, não será permitido o lançamento de efluentes, em qualquer corpo receptor, com um número de unidades de toxicidade superior a 4 (quatro), FT > 4, obtido em qualquer um dos testes realizados com os organismos selecionados.

Ressalta-se que a parte prática do presente trabalho foi realiza na vigência da NT 213, portanto, ela foi utilizada como norteadora da metodologia e dos resultados obtidos.

2.4.3.1 – Organismos Usados em Ensaios de Ecotoxicidade

Segundo Magalhaes, Ferrão Filho (2008) os principais organismos usados nesse tipo de ensaio são: equinóides, microalgas, microcrustáceos, poliquetas, oligoquetas, peixes e bactérias; que representam os mais diversos ecossistemas e níveis tróficos.

Os peixes são os principais representantes dos consumidores secundários nas cadeias alimentares, segundo Harmel (2004). Ainda segundo o autor, *Danio rerio*, conhecido como peixe paulistinha, conforme Figura 3**,** é a espécie mais utilizada no Brasil para ensaios de toxicidade. Eles são expostos a substância teste

e suas reações observadas. Como o período reprodutivo dos peixes é maior do que dos outros organismos, é necessário que os ensaios tenham uma duração maior.

Figura 3 – Peixe *Danio Rerio* (JoVE Science Education Database, 2014).

Mannarino et al. (2010) avaliaram o lixiviado da ETE Icaraí, que recebia lixiviado do aterro Morro do Céu, em Niterói , RJ. Eles realizaram tratamento combinado de lixiviado e esgoto usando ensaios de toxicidade com as espécies *Danio rerio* e *Daphnia similis.* Os autores encontraram nos ensaios de toxicidade aguda com o lixiviado CL50 4% para *Danio rerio* e 5% para *Daphnia similis*, a toxicidade da mistura afluente à ETE foi de CL50 62% *Danio rerio* e 22% *Daphnia similis*.

Silva (2009) avaliou o lixiviado de Gramacho no Rio de Janeiro. Ensaios de ecotoxicidade demonstraram que o lixiviado bruto apresentou CL50 igual a 2,21%, ou seja, muito tóxico. Para o organismo *Danio rerio* após 48 horas de exposição, as amostras apresentaram CL50 12,5% após a remoção de nitrogênio amoniacal e 35,3% após coagulação.

2.4.3.2 – Utilização da Respirometria como Ensaio de Ecotoxicidade

Segundo Dalzell et al. (2002), algumas técnicas para a avaliação da toxicidade em águas residuais podem ser utilizadas, como exemplo, tem-se: respirometria, ATP luminescência, inibição enzimática (L-alanine-aminopeptidase) e ensaio com *Vibrio ficheri* (Microtox).

Entre estas técnicas, pode-se destacar a respirometria devido a sua simplicidade, rapidez de resultados e a sua boa reprodutividade, que a torna altamente aplicável em sistemas de lodos ativados, como forma de compreender justamente os fenômenos biológicos que ocorrem no reator (RICCO et al., 2004).

A técnica de respirometria é uma ferramenta muito importante para a obtenção de informações sobre a instabilidade e o desempenho do sistema de lodos ativados (SPANJERS, 1998). Ela se baseia na medição e na interpretação do consumo de oxigênio pelos microrganismos para a degradação dos substratos, sob condições experimentais definidas (VANROLLEGHEM, 2002).

A taxa de consumo de oxigênio é o primeiro parâmetro a ser utilizado para a avaliação da atividade biológica e da verificação de toxicidade do efluente segundo Suescun et al. (1998), e é determinada pela velocidade que o oxigênio é consumido (por unidade de tempo) pelos microrganismos

A razão entre a taxa de consumo de oxigênio e o volume de biomassa, determina a taxa, denominada taxa de consumo específico de oxigênio, que é um parâmetro mais consistente na avaliação da toxicidade sobre os microrganismos, pelo fato de considerar a concentração de sólidos suspensos voláteis presente no reator biológico (REZENDE et al., 2012).

Segundo Spanjers (1998), os respirômetros são responsáveis pela medição da taxa com que a biomassa consome o oxigênio dissolvido no líquido.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Busca por Solicitação de Patentes para Tratamento de Lixiviados de Aterro Sanitário em todo o Mundo

No presente trabalho, os documentos patentários foram levantados na base de dados Patent Inspiration, no ano de 2016, época em que o software estava disponível para acesso. Nela, a estratégia de busca foi iniciada com a utilização do termo “treating leachate”, no campo palavra chave com limitação temporal de 20 anos, o que resultou em um total de 249 publicações, que englobavam todos os mais variados tipos de tratamento de lixiviados de diversos setores além do aterro sanitário. Também foi utilizada como busca a sequência “Process for the treatment of landfill leachate”, com limitação temporal de 20 anos e o resultado encontrado foi de 93 publicações. Entretanto, foi possível verificar que a limitação temporal não se mostrou tão importante para o resultado do estudo, que tem como objetivo verificar o que foi pesquisado na área.

Levando em consideração o exposto acima foi utilizado como palavra chave “landfill and leachate”, sem limitação temporal e com buscas no título e reivindicações. O número de patentes aumentou consideravelmente, porém ainda constavam tratamentos que não eram específicos de aterros sanitários.

Considerando o fato de que nas mais diversas línguas existem vários sinônimos para os termos lixiviado e aterro sanitário, viu-se a necessidade de adicionar mais uma estratégia de busca, neste caso a Classificação Internacional de Patentes.

De posse da palavra chave e da classificação foi necessário incrementar a busca pelo fato de ainda surgirem vários tratamentos que não eram específicos para aterro sanitário. Foi utilizado como palavra chave “landfill and leachate and (process or method or treatment)” no título e reivindicações, acrescido da classificação internacional de patentes C02F9/00, que corresponde a tratamento multiestágios de águas, águas residuais ou esgotos, o que acarretou em uma busca mais coerente dentro do assunto, com 311 documentos patentários.

Porém, ainda foi possível verificar que alguns países e patentes da área não constavam nesta busca, onde se concluiu que as palavras landfill e leachate poderiam constar tanto no título quanto nas reivindicações, não necessariamente

juntas, ou seja, poderiam estar acompanhadas de algum sinônimo dos termos utilizados.

Neste caso, foi utilizado como palavra chave “landfill or leachate and (process or method or treatment)” no título e reivindicações, seguido da Classificação Internacional de Patentes e sub-itens, sem limitação temporal e apresentando uma patente por família, o que resultou em 573 patentes que passaram por uma seleção até atingir as 497 patentes apresentadas neste trabalho.

3.2 – Processo de Tratamento Realizado

A Figura 4 ilustra, de forma esquemática, os experimentos realizados no presente trabalho.

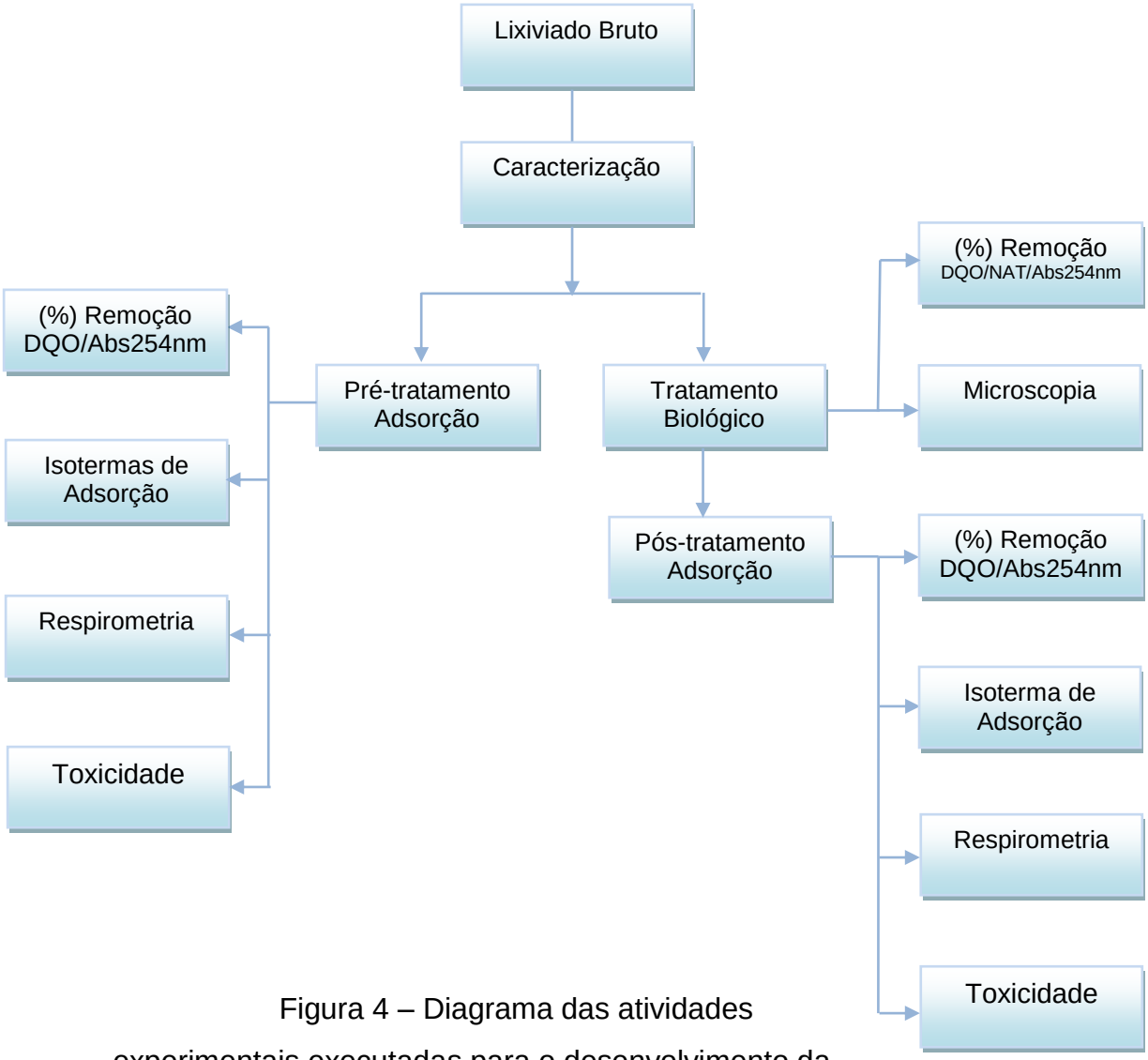


Figura 4 – Diagrama das atividades experimentais executadas para o desenvolvimento da dissertação.

Neste trabalho, foi utilizado o carvão ativado em pó (CAP) no intuito de avaliar sua eficiência tanto como um pré-tratamento quanto como pós-tratamento ao processo biológico.

Também foram realizados ensaios de respirometria para avaliação do aumento da biodegradabilidade do lixiviado em estudo e, ainda, realizados ensaios de toxicidade do mesmo. Esses ensaios serviram para simular o comportamento de um posterior tratamento biológico, que não foi realizado no presente estudo.

Como pós-tratamento, nesse contexto, simulou-se um processo biológico de tratamento para que fosse gerado lixiviado biotratado e, assim, avaliar o desempenho do carvão ativado como pós-tratamento. Foram realizados ensaios para medir o nitrogênio amoniacal, DQO e Abs 254nm, bem como, cálculos de percentuais de eficiência de remoção de poluentes (toxicidade).

3.3 Efluente Utilizado

O lixiviado utilizado para estudo foi oriundo de um aterro sanitário do Estado do Rio do Janeiro que atende vários municípios do Estado, além de grandes geradores industriais e privados, todos classe 2, ou seja, não perigosos. Os dados desse aterro não serão divulgados a pedido de seu setor operacional.

Segundo informações colhidas pelo gerente do aterro, a área total do aterro é cerca de 2.000.000 m² e a quantidade de resíduo depositado por volta de 680 toneladas/dia. Ele tem vida útil estimada entre 25 e 30 anos, funcionando durante todos os dias do ano (24 horas por dia). A vazão média diária de lixiviado é de 80 m^3/dia.

Na cidade o clima é mesotérmico, com verões quentes e chuvosos e inverno seco. A umidade relativa do ar é de 77%; a temperatura média mínima anual é de 16°C e a média é de 28°C. O período de chuvas está entre os meses de novembro e março, com pluviosidade de 1.380 mm/ano.

3.4 Adsorção com Carvão Ativado

Foram realizadas isotermas de adsorção para avaliar a interação entre o carvão ativado em pó (CAP) e os lixiviados bruto e biotratado. Foi utilizado o CAP Carbomafra (Tipo: 118 CB AS nº170), de origem vegetal (madeira), fabricação nacional. Foram realizados estudos por Machado (2010) e Maia (2012) com o objetivo de avaliar a remoção de substâncias resistentes ao tratamento biológico, para efluentes de refinaria de petróleo e lixiviado, respectivamente, onde avaliaram a aplicação de diversas marcas comerciais de carvão ativado de origens distintas, sendo que a marca Carbomafra apresentou a melhor relação custo-benefício.

Os ensaios foram realizados nas seguintes concentrações de CAP: 0,5; 1; 2; 5; 10 e 20 g/L, seguindo metodologia de tratamento conforme norma ASTM 3860-98.

Os experimentos foram realizados em mesa agitadora (Shaker), volume de 600 mL de cada lixiviado (bruto e biotratado), transferida para erlenmeyers com capacidade de 250 mL, conforme Figura 5.

Figura 5 – Ensaio de isoterma de adsorção na mesa agitadora (Shaker).

A temperatura dos ensaios de adsorção foi mantida em 25ºC com velocidade de agitação 220 rpm durante 24 h, na qual foram analisados DQO e Absorvância em 254nm. A Norma ASTM 3860-98 recomenda 2 horas para o ensaio, porém, o tempo de 24 horas foi avaliado devido à composição química complexa do lixiviado, o que poderia tornar a adsorção mais lenta, além disso, segundo estudos realizados por Maia (2012), que analisou o CAP Carbomafra para 2 e 24 horas, ele apresentou resultados significantes somente para 24 horas de tempo de contato.

Todas as amostras foram preparadas para as análises, filtradas em membranas de 0,45 µm, inclusive as amostras do lixiviado sem o carvão, que serviram de ensaio em “branco”.

3.5 – Tratamento Biológico

Para gerar amostras de lixiviado biotratado, ensaios de processo aeróbio, simulando lodo ativado, foram realizados. Esses ensaios foram realizados com o propósito de avaliar o decaimento da concentração de matéria orgânica por via microbiológica com o tempo, bem como gerar um lixiviado biotratado e, assim, avaliar o desempenho do carvão ativado em diferentes massas, como pós-tratamento.

Conforme mostra a Figura 6, o reator biológico de acrílico utilizado no tratamento foi aerado através de uma bomba de aeração com pedra porosa na ponta a fim de manter a biomassa sob agitação.

Figura 6 – Reator biológico utilizado no tratamento.

O reator foi operado em modo batelada, sendo o tempo de batelada igual a 4 dias, seguindo sugestão de Dos Anjos (2018) que ao realizar esse mesmo ensaio, inicialmente utilizou o tempo de exposição de 24 horas, tempo previamente analisado por Maia (2012) e Nascentes (2013). Entretanto, ele observou pequenas

alterações nos parâmetros estudados, menor que 5% de eficiência de remoção, sendo assim, optou por aumentar esse tempo de contato para 72 horas. No caso desse trabalho, optou-se por 4 dias pois, além de estar atendendo ao tempo sugerido pelo mesmo autor, foi possível realizar o manejo dos ensaios fora dos finais de semana.

Foram utilizados 500 mL de volume da biomassa, e um volume de amostra de 2.000 mL, em que o pH foi mantido em 7,5±0,5 e a temperatura entre 27°~ 30°C. A cada 4 dias, a aeração era desligada, o sobrenadante drenado, e mais lixiviado era adicionado iniciando outra batelada.

Os cálculos de percentuais de remoção de poluentes foram realizados de acordo com a fórmula apresentada na equação (8).

$$\%Remoção = \frac{Ci - Cf}{Ci} . 100 \qquad \text{equação (8)}$$

Onde:

Ci Concentração inicial de poluente

Cf Concentração final de poluente

3.5.1 – Aclimatação do Lodo Utilizado nos Ensaios

No tratamento de lixiviados, onde há a necessidade de remoção de poluentes específicos, torna-se necessário à adaptação da biomassa para que esta seja capaz de degradar esses poluentes. Tendo em vista o exposto, foi realizada a aclimatação do lodo a amostra, aumentando assim, a capacidade de degradação do sistema de lodos ativados.

O lodo biológico foi coletado em uma ETE no dia 09/08/18. Um volume de 3L de lodo biológico foi colocado sob aclimatação em um béquer de 5L junto ao lixiviado bruto de forma gradual, ou seja, na primeira semana foram adicionados 50mL de lixiviado, na segundo semana 100mL e assim sucessivamente, até o final da aclimatação. O processo de aclimatação da biomassa consistiu na aeração

continua (OD > 2,0 mg/L) e no monitoramento (3 vezes por semana) dos parâmetros de pH (7,5±0,5) e T (27°-30°C) e na alimentação com esgoto sintético que apresentou uma DQO média de 700 mg/L, cuja composição é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição do esgoto sintético para uma DQO média de 700 mg/L

Componentes	Concentração (mg/L)
Peptona de caseína	360
Extrato de carne	100
Ureia	100
NaCl	14
$CaCl_2$. $2H_2O$	8
$MgSO_4$. $7H_2O$	4
K_2HPO_4	26

Fonte: adaptado de Reis (2007) e Holler e Trösch (2001)

Durante o período de aclimatação, a biomassa foi caracterizada através de microscopia óptica, como forma de verificar a estrutura dos flocos biológicos e a comunidade microbiana presente no lodo ativado.

O período de aclimatação do lodo ocorreu por aproximadamente 20 dias, sendo que a microscopia do lodo e a avaliação respirométrica foram realizadas durante este período, como forma de avaliar se a aclimatação estava ocorrendo.

Após a aclimatação, o reator de tratamento biológico foi operado em bateladas com o tempo de batelada de 4 dias, sendo o tempo total do tratamento biológico de 48 dias. com aeração contínua a fim de manter a biomassa sob agitação. Os parâmetros de pH e temperatura foram monitorados e mantidos em 7,5±0,5 e 27°~ 30°C, respectivamente.

3.6 – Metodologia Analítica

3.6.1 – Caracterização físico-química do lixiviado

A caracterização físico-química foi realizada segundo a metodologia proposta por: Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater (22 ed.) AWWA (American Water Works Association) (2002), conforme descrito na Tabela 7.

Tabela 7 – Metodologias para caracterização físico-química do lixiviado

Parâmetros	Métodos (APHA, 2005)	Equipamentos
Absorbância 254 nm	5910-B	UV-1800 (Shimadzu)
Alcalinidade Total	2320-B	HI 901C Sistema Automático de Titulação (Hanna Instruments)
Cloreto	4500-B	Analisador de íon seletivo (Quimis)
Condutividade	-	Condutivimetro mCA150 (MS Tecnopon)
Cor verdadeira	2120-C	Espectrofotômetro (Hach DR2800)
DQO	5220-D	Dry block (Tecnal) e Espectrofotômetro (Hach DR2800)
Nitrogênio amoniacal total (NAT)	4500-D	Orion Star A214 (Thermo Scientific)
Oxigênio dissolvido (OD)	4500-G	Oxímetro (WTW OXI 7310)
pH	4500-B	pHmetro mPA 210 (MS Tecnopon)
Série de Sólidos	2540-B,C e D	Estufa de esterilização e secagem (Gehaka G4023D) e forno mufla (Quimis)
COT	5310-C	TOC Analyzer (Hipertoc 1000)
Turbidez	-	Turbidímetro (Policontrol modelo AP2000)

A metodologia utilizada para determinar a concentração de susbtâncias húmicas foi o método espectrofotométrico modificado ou método de Sheng modificado, descrito por ŠIR et al.(2012).

Amostras de lixiviado foram coletadas no tanque de recepção do aterro sanitário, sempre no mesmo ponto, o que possibilitou avaliar as mudanças nas características do lixiviado.

3.6.2 – Microscopia Óptica da Biomassa

Foram realizadas análises de microscopia óptica no lodo ativado utilizado no sistema de tratamento biológico em batelada com o intuito de avaliar as características microscópicas da biomassa dos biorreatores estudados.

A microscopia óptica da biomassa foi realizada com a mistura do interior dos reatores, utilizando lâminas e lamínulas de vidro com preparação simples a fresco. As lâminas foram visualizadas no microscópio (Trinocular Plan Quimis, modelo C7885K) e capturadas com a utilização da câmera acoplada ao microscópio (Moticam Quimis, modelo 2300 de 3.0 MPixel USB 2.0). O sistema de microscopia pode ser visualizado na Figura 7.

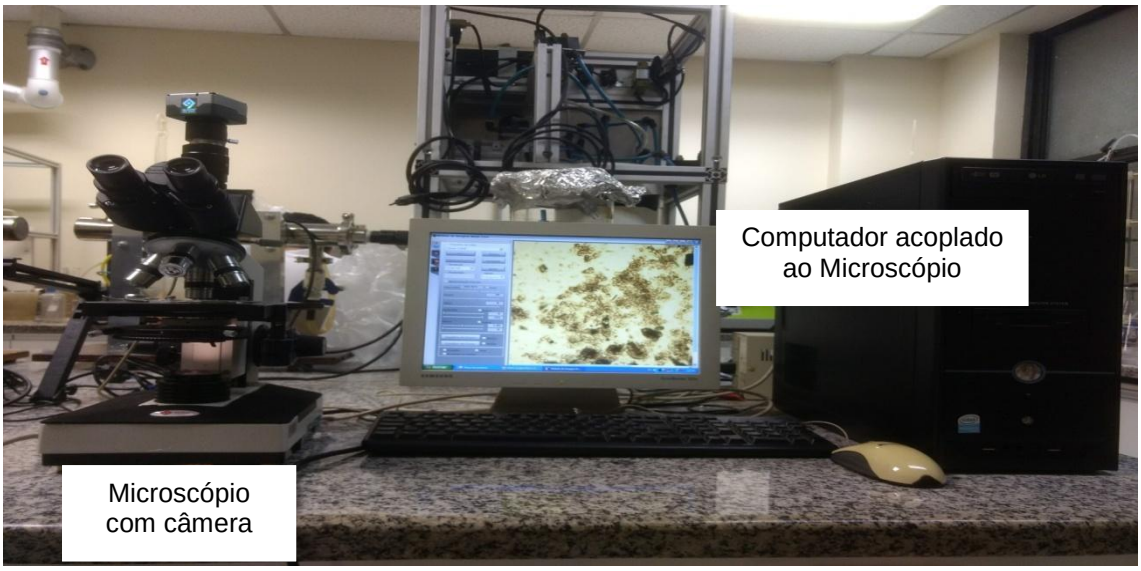


Figura 7 – Sistema de Microscopia - Microscópio com câmera acoplada ao computador

Nesse trabalho, as análises quantitativas foram realizadas utilizando a ficha de avaliação microbiológica, adaptado de Jenkins, Richard e Daigger (1993). A escala de abundância dos microrganismos foi determinada com numerações que variam de 0 a 5, sendo: (0) nenhum, (1) poucos, (2) comum, (3) muito comum, (4)

abundante e (5) excessivo. Já as análises qualitativas foram realizadas com a utilização de pranchas de microscopias de Jenkins, Richard e Daigger (1993).

3.6.3 - Ensaio de respirometria

O ensaio de inibição da respirometria foi realizado segundo a norma n°209 (OECD, 2010). O objetivo do teste é promover uma rápida resposta dos efeitos da substância teste aos microrganismos da biomassa que se encontra em estudo. Essa metodologia descreve o teste que determina os efeitos de substâncias em estudo nos microrganismos presentes no lodo em tratamento de esgoto. Mede sua taxa de respiração sob condições definidas na presença de diferentes concentrações da substância teste.

O equipamento utilizado está ilustrado na Figura 8, em que o monitoramento do oxigênio dissolvido é realizado através do software, onde as leituras do eletrodo são enviadas e armazenadas no computador.

Figura 8 – Aparelho de medição de OD acoplado ao computador para o envio de leituras.

Os ensaios de respirometria foram realizados para o lixiviado bruto, tratado com diferentes concentrações de CAP e após tratamento biológico + adsorção com CAP.

A Figura 9 ilustra o lodo sendo aerado com as diferentes diluições da amostra.

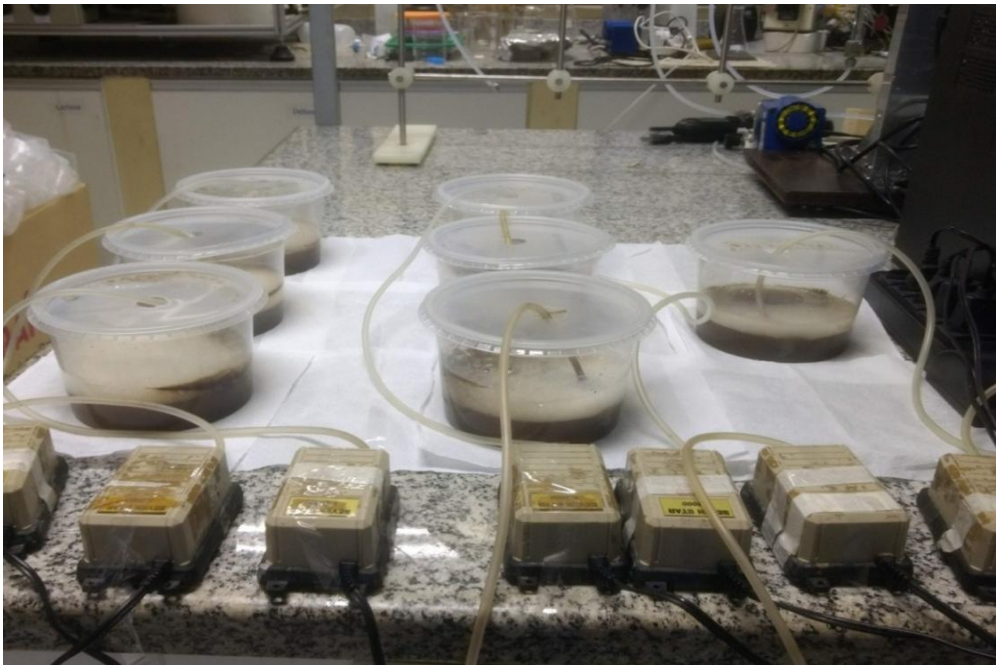


Figura 9 – Aeração do lodo para o ensaio de respirometria em diferentes diluições da amostra

Para o ensaio de respirometria foram utilizadas 3 volumes da amostra do lixiviado, 125mL, 12,5 mL e 0,62mL em duplicatas, que correspondem a 41,66%, 0,41% e 0,20% do volume total, respectivamente + branco + abiótico.

Além disso, foi realizado o ensaio em “branco”, que se refere a análise sem a amostra, apenas com o esgoto sintético. O objetivo dessa análise é avaliar se os microrganismos do lodo estão consumindo o oxigênio, ou seja, se a biomassa está ativa. Foi realizado, adicionalmente, ensaio chamado “abiótico” que se refere à análise sem a biomassa, cuja finalidade é analisar se existem microrganismos aeróbios na amostra avaliada, através do consumo de oxigênio.

Primeiramente, foi realizada a preparação do esgoto sintético concentrado, como apresentado anteriormente na Tabela 7.

A solução de esgoto sintético foi armazenada no escuro, a 4° C, no período máximo de 1 semana. O ensaio foi conduzido com a aeração da solução contendo: amostra, esgoto sintético, lodo biológico e água deionizada. Através de um compressor de ar conectado a uma mangueira de silicone e com uma pedra porosa na ponta, por um período de 180 minutos em temperatura constante de 20±2°C. Segundo as proporções descritas na Tabela 8.

Tabela 8 – Diluição de amostras com diferentes constituintes para aeração

Constituintes	**Amostra**				
	Diluição 1	**Diluição 2**	**Diluição 3**	**Branco**	**Abiótico**
Amostra (mL)	125	1,25	0,62	-	150
Esgoto sintético (mL)	16	16	16	16	16
Lodo (mL)	134	134	134	134	-
Água deionizada (mL)	25	148,75	149,38	150	134
Volume final (mL)	300	300	300	300	300

Após este período de tempo, o volume de 300 mL da mistura foi vertido em um frasco de DBO. O eletrodo de oxigênio dissolvido introduzido no frasco de DBO, e o agitador acoplado ao eletrodo acionado e imediatamente a leitura de OD foi iniciada e monitorada chegar a 2,0 mg/L.

O aparelho de OD (WTW OXI 7310) enviou os dados de leitura para o software MULTIPAR, criado especificamente para este aparelho, que captura todos os valores de OD durante um determinado período de tempo e cria automaticamente um arquivo em um banco de dados com os valores de oxigênio dissolvido do teste.

A taxa de consumo de oxigênio (TCO) foi calculada em relação ao consumo de oxigênio pela biomassa (lodo) em relação ao tempo de ensaio. Ou seja, durante todo o ensaio foi realizado o monitoramento do oxigênio dissolvido, durante um determinado período de tempo (aproximadamente 15 minutos). Após a geração destes dados foi plotado o gráfico de consumo de OD versus tempo. No trecho linear da curva, o coeficiente angular é o valor de TCO.

A partir do coeficiente angular de cada volume da amostra testada (125 mL, 12,5 mL e 0,62 mL), branco (não contém amostra), abiótico (não contém lodo), foi calculado o percentual de inibição, IT, do consumo total de oxigênio a cada concentração de substância. IT é calculado pela Equação X, conforme método OECD 209 (2010), para a obtenção do valor de CE 50 (concentração que causa efeito em 50% dos organismos)

$$\mathbf{It} = \mathbf{1} - \left[\frac{\mathbf{Rt-Rta}}{\mathbf{Rtb}}\right] \times \mathbf{100} \qquad \text{Equação (9)}$$

Onde:
Rt TCO da amostra
Rta TCO do abiótico
Rtb TCO Branco
Sendo a unidade de medida da taxa de consumo de oxigênio = (mg O_2/L.d).

A partir dos valores encontrados, é plotado um gráfico para se obter o valor que gera uma inibição de 50% na biomassa do lodo. A partir deste valor, foi calculada a porcentagem volumétrica, ou seja, o quanto que CE 50 representa da amostra. Levando em consideração que para esse ensaio foi considerado um frasco de DBO de 300mL.

3.6.4 Ensaio de Ecotoxicidade com Peixes

Os resultados dos ensaios de ecotoxidade, conforme Figura 10, podem ser representados através do CE50 (concentração que causa efeito tóxico em 50% dos organismos-teste) ou CL50 (Concentração letal que causa mortalidade dos organismos-teste) e UT (unidade tóxica). Quanto menor o CE50 ou CL50 mais tóxica é a amostra e quanto menor a UT menos tóxica ela será.

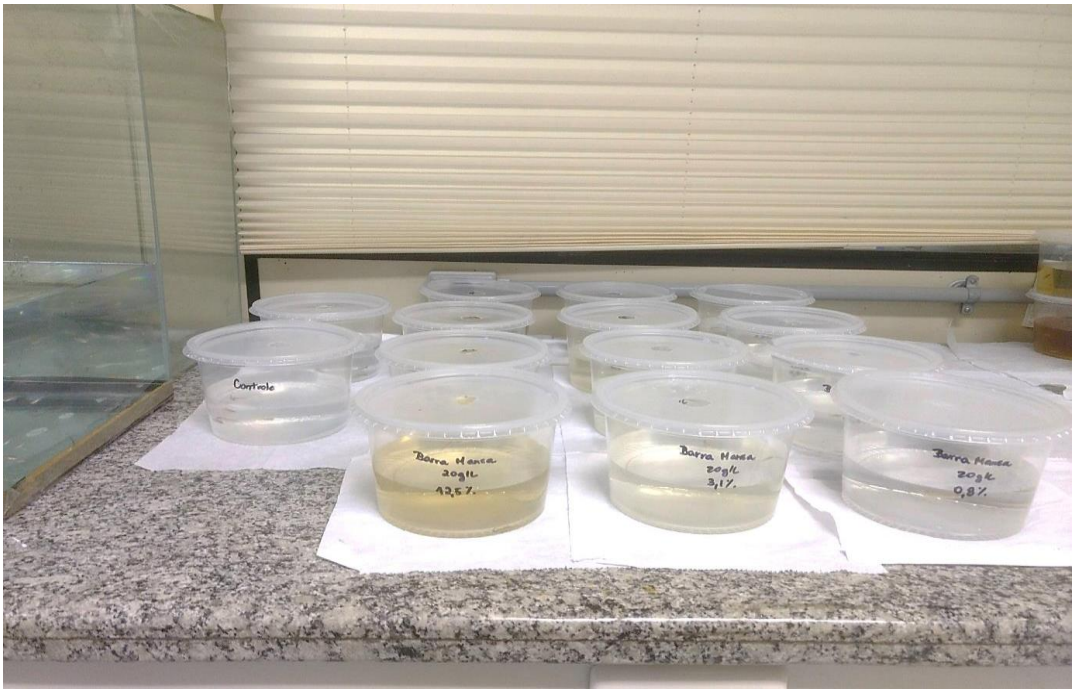


Figura 10 – Ensaios de ecotoxicidade com peixe *Danio rerio*

O lixiviado foi submetido a ensaios de ecotoxicidade utilizando-se como organismo-teste, a espécie *Danio rerio.* Foram realizados ensaios com o lixiviado bruto e com o lixiviado tratado com carvão ativado em pó nas melhores concentrações obtidas em cada etapa.

Os ensaios de ecotoxicidade com *Danio rerio* são ensaios de inibição considerados agudos, com 48 horas de exposição. Eles foram realizados conforme norma ABNT NBR 15088 (2011). As amostras foram mantidas a 23°C a 25°C até a realização dos ensaios. O organismo-teste, *Danio rerio*, utilizado para esses ensaios apresentam um tamanho de 2,0 $\pm$ 1,0 cm, o que representa em média uns 90 dias de vida do animal. O ensaio apresentou as concentrações de amostras nas porcentagens de: 25%, 12,5%, 6,2%, 3,1% 1,6% e 0,8%.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Levantamento de Patentes para Tratamento de Lixiviados de Aterro Sanitário em todo o Mundo

Em estudo patentário realizado na base de dados *Patent Inspiration* verifica-se que os depósitos de pedidos de patentes que tratam de lixiviado de aterro sanitário começaram a surgir na década de 80 conforme apresentado na Figura 11.

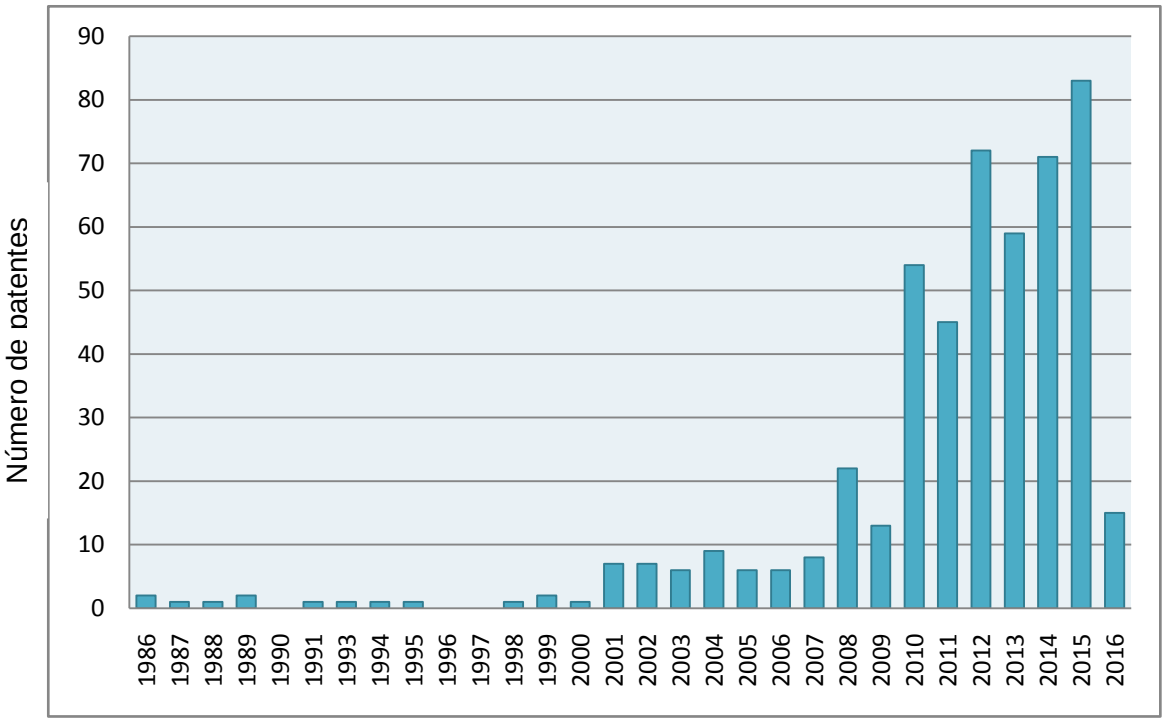


Figura 11 – Distribuição dos depósitos de pedidos de patentes por ano (de 1986 a 2016) de tecnologias para tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Fonte: *Patent Inspiration* - Próprio autor.

Pela Figura, observa-se que entre os anos de 1986 a 2007 não houve crescimentos significativos neste setor, porém, a partir do ano de 2008 os pedidos de patentes tenderam a aumentar, devido ao aumento de estudos nesse setor, motivados pela preocupação das populações urbanas com o aumento do lixo gerado.

Na mesma figura ainda é possível verificar que o pico de patentes ocorreu no ano de 2015, com mais de 80 pedidos, o que não quer dizer que o ano de 2016

possa ser diferente, no geral ocorre uma queda devido a muitos documentos ainda se encontrarem em processo de sigilo.

Em todo mundo são poucos os países que desenvolveram processos e/ou equipamentos e os patentearam objetivando o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, conforme ilustra a Figura 12.

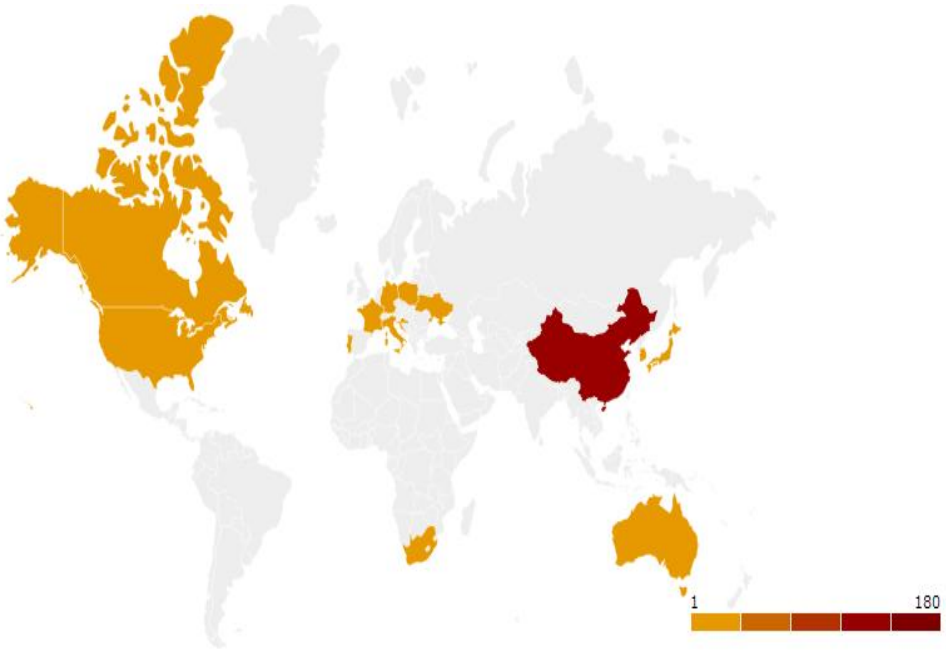


Figura 12 – Distribuição dos países que possuem patentes na área.

Fonte: Patent Inspiration - Próprio autor.

A Figura apresenta em escala de cores da mais fraca, que representa os países com menor número de pedido de patentes, para a mais forte com países que possuem mais patentes na área de tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Observa-se que a China aparece como país com mais solicitações patentárias

Na Figura 13 é possível observar os percentuais por países que possuem patentes para tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

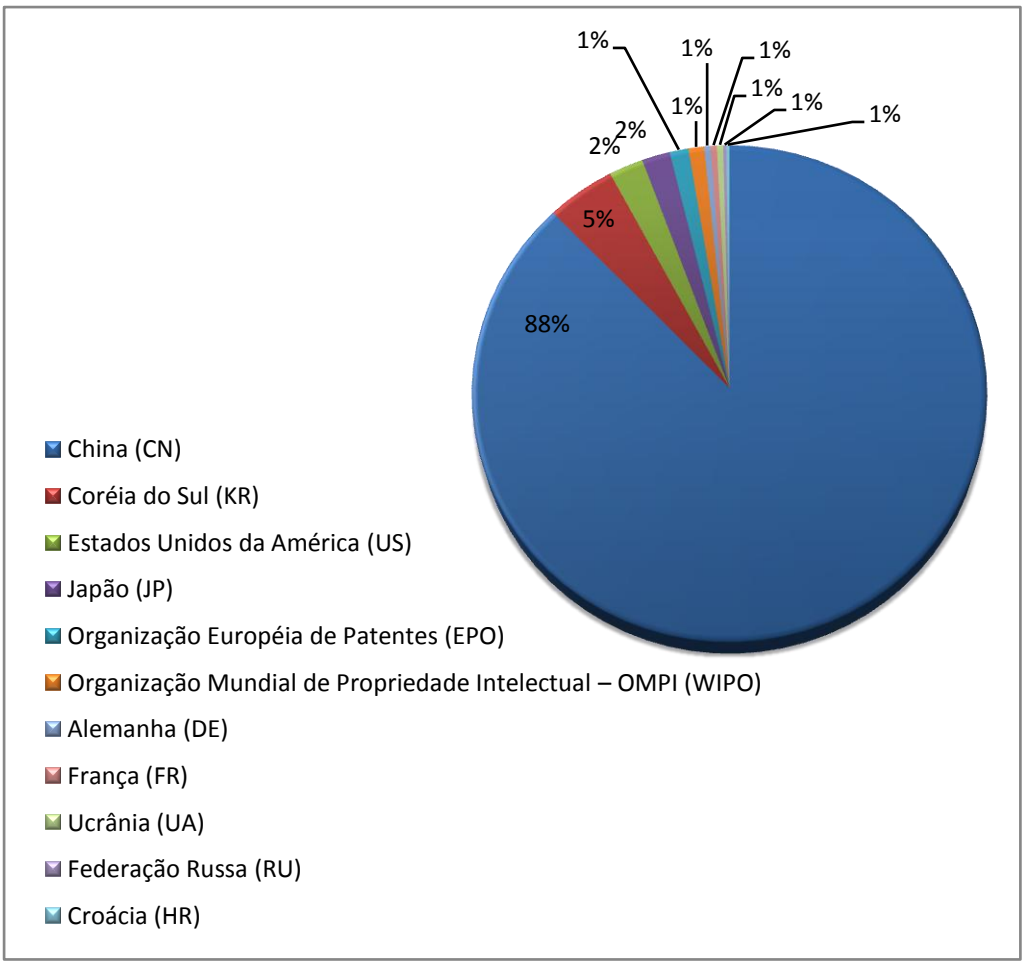
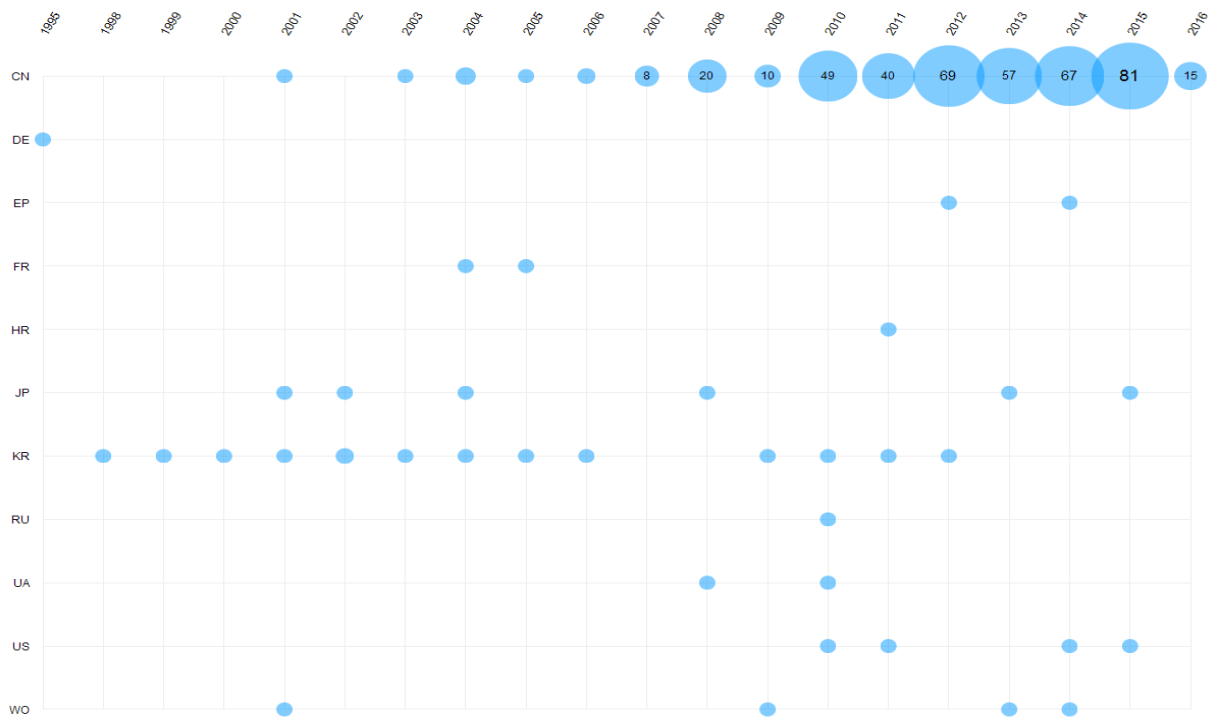


Figura 13 – Percentual de patentes na área de lixiviado de aterro sanitário por país.
Fonte: *Patent Inspiration* - Próprio autor.

De acordo com a Figura, o país que possui maior número de patentes na área é a China, com 88% do total, seguida pela Coréia do Sul com 5%, Estados Unidos da América e Japão, com 2% cada um e os demais países com 1% do total, cada.

A Figura 14 mostra os países que realizaram pedidos de patentes nos últimos 20 anos.



Legenda:

CH: China
DE: Alemanha
EP: Organização Européia de patentes RU:
FR: França
HR: Croácia
WO: Organização Mundial de Propriedade Intelectual
JP: Japão
KR: Coréia do Sul
RU: Federação Russa
UA: Ucrânia
US: Estados Unidos da América

Figura 14 – Quantidade de patentes por países nos últimos 20 anos.
Fonte: *Patent Inspiration* - Próprio autor.

Na China, houve um aumento gradativo do número de pedidos de patentes que teve início a partir do ano de 2007, atingindo seu maior índice de pedidos no ano de 2015, com 81 patentes, diferente dos demais países que se mantiveram constantes neste sentido ao longo dos anos.

Sabe-se da preocupação constante de todo o mundo e particularmente da China com relação à necessidade de dar um destino ambientalmente correto para o lixo, visto isso, é possível associar esse aumento dos pedidos de patentes a essa necessidade.

4.1.1 – Tipos de Tratamentos para Lixiviados

Na Figura 15 encontram-se relacionados os tipos de tratamentos mais utilizados para lixiviados de aterro sanitários, bem como o código das vinte classificações internacionais de patentes mais utilizadas para tratamento de lixiviados de aterros sanitários com suas respectivas porcentagens.

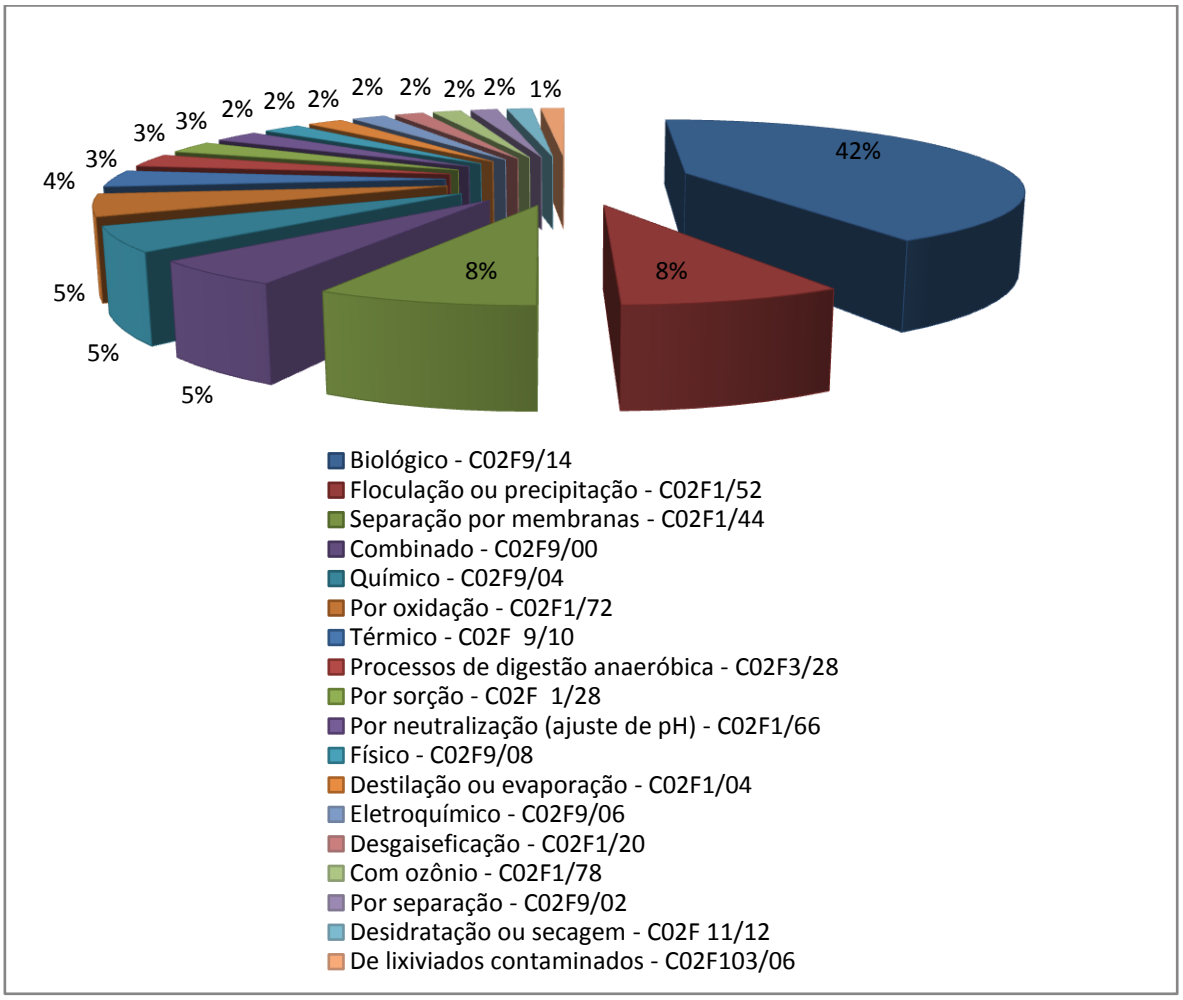


Figura 15 – Descrição das 20 Classificações Internacionais de Patentes mais utilizadas e suas respectivas porcentagens.

Fonte:*Patent Inspiration* - Próprio autor.

A Figura 15 apresenta o código das vinte classificações internacionais de patentes mais utilizadas para tratamento de lixiviados de aterros sanitários. De acordo com a figura, observa-se que a Classificação Internacional de Patentes mais utilizada é a correspondente ao tratamento biológico com 42% do total de tratamento

utilizados para lixiviados. Na sequência, encontram-se ainda, como processos mais utilizados para tratamento de lixiviados, a floculação ou precipitação e separação por membranas com 8%, cada um.

4.1.2 – Maiores Requerentes de Patentes

A Figura 16 mostra os requerentes de patentes na área de tratamento de lixiviado de aterro sanitário no decorrer dos últimos 20 anos.

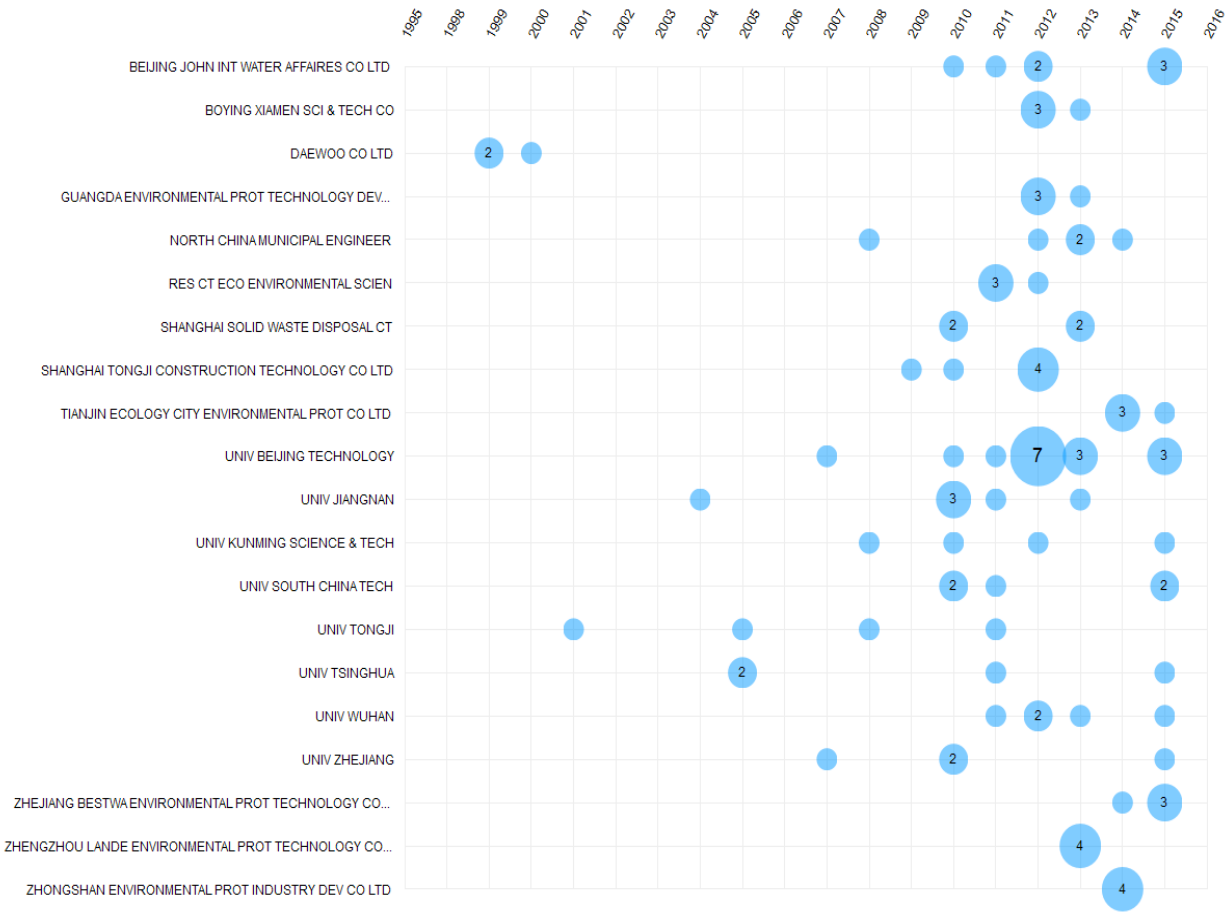


Figura 16 – Requerentes de solicitações de patentes no decorrer dos últimos 20 anos.

Fonte: *Patent Inspiration* - Próprio autor.

A *University Beijing Technology* and Business é uma das principais universidades da China que busca constantemente novas tecnologias nesta área.

Isso pode ser confirmado através da Figura 16, onde esta universidade realizou somente no ano de 2012, sete solicitações patentárias para tratamento de lixiviados.

O fato de grande parte das solicitações apresentadas na Figura terem sido feitas por universidades chinesas deixa claro que o aumento das solicitações por patentes para tratamento de lixiviados de aterros sanitários estejam diretamente ligados a produção por parte de universitários de artigos científicos.

A Figura 17 relaciona a porcentagem em relação ao total das Academias que possuem patentes na área de tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

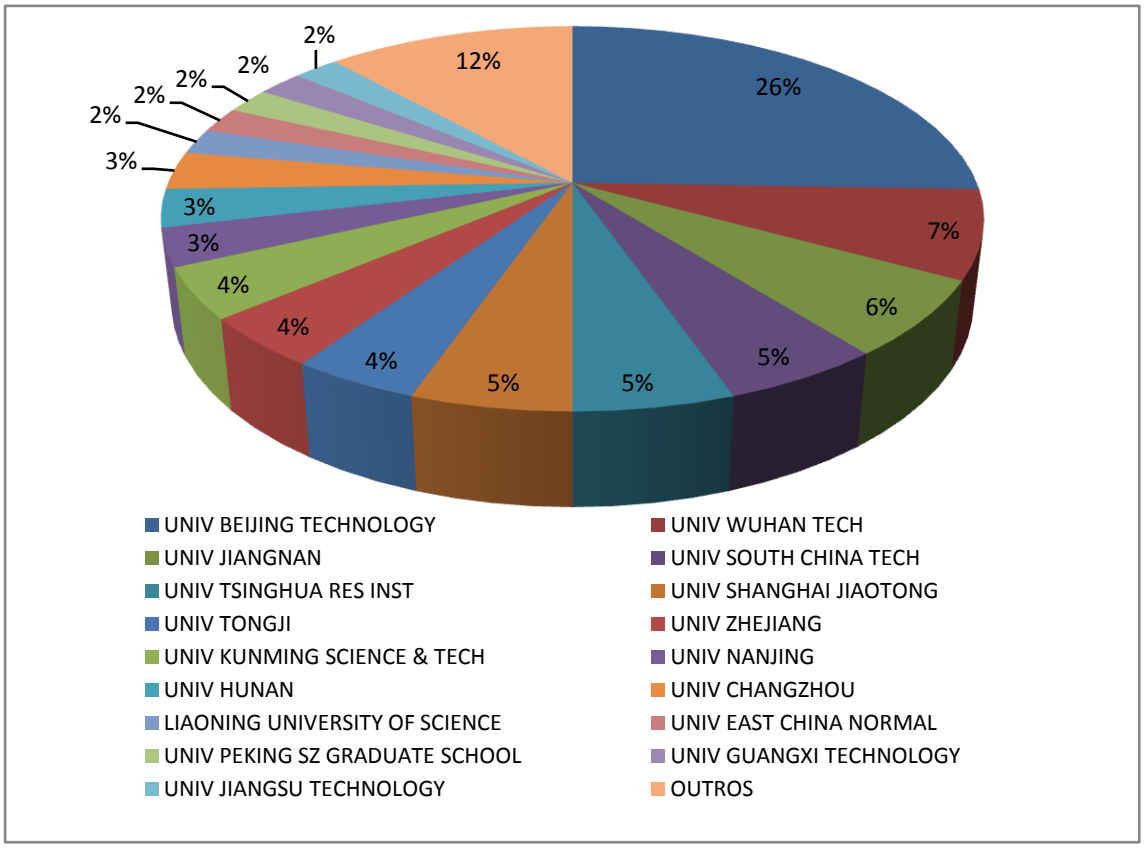


Figura 17 – Percentual de patentes na área de tratamento de lixiviados de aterro sanitário por academias requerentes.

Fonte:*Patent Inspiration* - Próprio autor.

É atribuído à *University Beijing Technology* and Business, 26% do total das patentes solicitadas na área de tratamento de lixiviado como demonstra a Figura 17. Lembrando que as demais universidades citadas também são de origem chinesa, o que demonstra a preocupação daquela nação em dar um fim adequado aos resíduos por eles gerados.

4.2 – Caracterização do Lixiviado

Serão apresentados os resultados da caracterização de amostras do lixiviado bruto coletadas em um dos tanques de retenção de lixiviado do aterro sanitário em estudo, no Rio de Janeiro conforme Tabela 9, que também apresenta alguns resultados obtidos em outros estudos de aterros sanitários diferentes: Maia (Aterro Metropolitano de Gramacho – RJ) e Dos Anjos (Centro de Tratamento de Resíduos Santa Rosa – CTR Santa Rosa- Seropédica – RJ).

Tabela 9 – Caracterização das amostras do lixiviado

Parâmetros	**Unidade**	**Presente trabalho**	**A M Gramacho** **Maia (2012)**	**CTR Seropédica** **Dos Anjos (2018)**
pH	-	8,42	8,1	8,2
Nitrogênio Amoniacal	(mg[N-NH_3]/L)	722,9	5317	1150
DQO	mg/L	5.369	3049	4495
Cloreto	mg/L	2.819	4067	3137
Turbidez	NTU	27	43,7	32
Abs 254 nm	-	34	26,64	38
Alcalinidade total	(mg $CaCO_3$/L)	8.562	8871	12994
Cor verdadeira	mg Pt.Co/L	403,51	-	-
Condutividade	µS/cm	20.380	-	29
COT	mg/L	3.238	1132	-
CT	mg/L	4.121	-	-
CI	mg/L	883	-	-
Substâncias Húmicas	mg/L	1866	-	-
Sólidos Totais	mg/L	15.490	19283	-
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	432	591,5	-
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	15.057	-	

Conforme a classificação dos aterros feita por Foo; Hameed (2009) observada na Tabela 1, em relação a sua idade e DQO, é possível classificá-lo como um aterro sanitário intermediário, porém suas demais características são de aterros sanitários considerados estabilizados. Isso leva a crer, que o aterro sanitário em questão, em atividade há 7 anos, encontra-se no processo de transição do intermediário para estabilizado.

O pH encontra-se levemente alcalino, dentro da faixa mais provável de lixiviados gerados em aterros brasileiros. Esse pH sugere que o lixiviado está na fase metanogênica, segundo Souto et al. (2007),

Para Souto (2009), em seus estudos sobre lixiviados de aterro sanitários brasileiros, os lixiviados brasileiros na fase metanogênica apresentam valores de DQO variando de 20 mg/L a 35.000 mg/L. Sendo que, nesta fase, o lixiviado se encontra mais estabilizado e com o valor da DQO reduzido.

4. 3 – Avaliação do Carvão Ativado como Pré-tratamento ao Biológico

Os resultados após 24 horas de ensaios estão apresentados na Tabela 10, que apresenta resultados de DQO e de absorvância a 254 nm.

Tabela 10 – Eficiências de remoção de matéria orgânica, avaliada pelo parâmetro DQO e Absorvância a 254 nm nos ensaios de isotermas com concentração de CAP de 0,5g/L a 20g/L, utilizando o tempo de equilíbrio de 24 horas.

Dosagem Carbomafra (g/L)	DQO (mg/L)	Eficiência de remoção de DQO (%)	Capacidade Adsortiva mg/g	Abs 254 nm	Eficiência de redução de Abs254 nm (%)
0	5.368	-	-	35,3	-
0,5	5.370	0,0	0	35,9	0
1,0	4.980	7,2	388	34,6	2,0
2,0	4.247	20,9	561	34,1	3,6
5,0	1.877	65,0	698	24,9	29,4
10,0	1.330	75,2	404	18,8	46,9
20,0	1.113	79,3	213	12,3	65,1

Observa-se que após a adsorção com o CAP, principalmente nas dosagens de 10 e 20 g/L ocorreu maior eficiência de remoção. Porém é sabido que são dosagens altas de CAP, o que, dependendo do volume do lixiviado a ser tratado, se torna inviável devido aos custos com o tratamento.

Existem vários trabalhos realizados em todo o mundo que obtiveram bons resultados em termos de eficiência para o tratamento com CAP, entre eles podem-se citar como exemplo, Aghamohammadi et al. (2007) que utilizaram 3g/L de carvão ativado em pó para tratar um lixiviado na Malásia e obteve uma eficiência de remoção de 49% de DQO (DQO inicial = 2860mg/L). Borges et al (2010) obtiveram 80% de eficiência de remoção de DQO (DQO inicial = 2.580mg/L) com a dosagem de 10 g/L no tratamento de lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho, no Rio de Janeiro, o que comprova que o uso do carvão em pó para o tratamento do lixiviado possui resultados promissores para a remoção de matéria orgânica.

Cotman e Gotvajn (2010) obtiveram uma remoção de 86% de DQO (DQO inicial = 2.455mg/L) do lixiviado de um aterro municipal da Eslovênia, porém, com uma dosagem elevada de 50 g/L, o que não é visto como viável, visto que o emprego de dosagens elevadas pode dificultar a aplicação dessa técnica de tratamento em um aterro, devido aos custos elevados de um sistema de tratamento em escala real e da sua regeneração.

Maia (2012) em seu estudo sobre o uso de carvão ativado em pó no tratamento biológico de lixiviado de aterro de resíduos, realizou um ensaio de adsorção em CAP carbomafra e lixiviado do A. M. de Gramacho, após 2 e 24 horas de ensaio. Para 24 horas de ensaio ela obteve eficiência de remoção de matéria orgânica de 42,1% da DQO (DQO inicial = 3.128 mg/L) e de 40% de Abs 254 nm (Abs 254 nm inicial = 24 mg/L). Nesse caso usando a concentração de 5g/L de CAP.

Vasconcelos (2014) obteve uma remoção de 69% de DQO (DQO inicial = 2.600 mg/L) fazendo uso de 5g/L de carvão ativado em pó, em estudos realizados com o lixiviado gerado no Aterro Controlado de Volta Redonda.

Foram realizados ajustes para os dados experimentais de DQO e absorvância a 254 nm para as isotermas de Freundlich e Langmuir, lembrando que, para o parâmetro da absorvância a 254 nm, os valores das isotermas aqui obtidos são uma extrapolação, por se tratar de um parâmetro semi-quantitativo. A representação gráfica das isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir para os parâmetros DQO e Abs 254 nm, podem ser vistos em Apêndice A, Figuras A1 e A2.

Não foi possível ajustar a isoterma de Langmuir para a DQO, pois os parâmetros dos modelos se ajustaram com valores negativos. Porém, para a absorvância a 254 nm ocorreu o ajuste para a isoterma de Langmuir na faixa de 5 a 20g de carvão ativado por litro, conforme Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de capacidade de adsorção para o carvão ativado em pó, ajustados da isoterma de Langmuir e respectivo coeficiente de regressão, para o parâmetro Absorvância a 254 nm, após 24 horas de ensaio.

Ensaio	qmáx	B	RL	R^2
Abs 254 nm	8,64	0,01	0,7	0,999

Foi possível ajustar a isoterma de Freundlich para a DQO e para a absorvância a 254 nm na faixa de 5 a 20 g de carvão por litro, para o tempo de 24 horas, conforme resultados apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores de capacidade de adsorção para o carvão ativado em pó, ajustados da isoterma de Freundlich e respectivos coeficientes de regressão, para os parâmetros DQO e Absorvância a 254 nm, após 24 horas de ensaio.

Ensaios	kf	1/n	R^2
DQO	$5,3.10^{-5}$	2,1832	0,949
Abs 254 nm	$1,5.10^{-1}$	0,8194	0,998

Em estudos realizados por Maia (2012), foram plotados isotermas de adsorção de Freundlich, para o parâmetro DQO, com os dados de experimentos realizados com a marca de carvão ativado Carbomafra, em diferentes concentrações do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho. Como resultados, relata que os

valores para o fator de capacidade de adsorção de Freundlich (kf) encontrado foi de ($kf=7,37x10^{-12}$ e 1/n=4,12), ou seja, muito baixo conforme o que ocorreu neste trabalho ($5,3.10^{-5}$ e 1/n=2,18).

O mesmo ocorreu em estudos realizados por Borges e Freitas (2009), que plotaram isotermas de adsorção de Freundlich, para o parâmetro DQO, com os dados de experimentos realizados com a marca de carvão ativado Carbomafra, em diferentes concentrações do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho. Como resultados relatam que a isoterma de Freundlich ($kf=1,5x10^{-16}$ e 1/n=4,846) apresentou valores para o fator de capacidade de adsorção de Freundlich (kf) muito baixo.

A Figura 18 ilustra as imagens do lixiviado bruto e após tratamento com carvão ativado em pó em diferentes concentrações.

0g/L 0,5g/L 1,0g/L 2,0g/L 5,0g/L 10g/L 20g/L

Figura 18 – Lixiviado após tratamento com carvão ativado.

E possível observar que, com o aumento da concentração do carvão ativado a eficácia do tratamento aumenta no sentido de a amostra obter uma coloração mais clara se comparada ao lixiviado bruto.

4. 3.1 – Ensaio de Respirometria

Para avaliar se as amostras de lixiviado após o tratamento com carvão ativado obtiveram uma redução de toxicidade em relação aos microrganismos, foram realizados ensaios de respirometria e calculados os CE50, conforme Tabela 14.

Segundo Ricco et al. (2004), a presença de compostos tóxicos em efluentes é capaz de gerar impactos negativos sobre a biomassa, como a redução do metabolismo microbiano em oxidar nutrientes. Os valores médios da taxa de consumo de oxigênio (TCO) podem ser vistos em apêndice B, Tabela B1.

A Tabela 13 apresenta os resultados de CE50, ou seja, a concentração que causa redução em 50% de consumo de oxigênio para os microrganismos do lodo ativado.

Tabela 13 – Resultados de CE50, concentração que causa redução em 50% de consumo de oxigênio para os microrganismos do lodo ativado, em amostras de lixiviado bruto e após adsorção com carvão ativado.

Amostras	**CE 50 $_{3h}$ (% volume)**
Lixiviado Bruto	22.81%
CAP 0,5 g/L	25,19%
CAP 1,0 g/L	26,12%
CAP 2,0 g/L	33,61%
CAP 5,0 g/L	44,02%
CAP 10,0 g/L	53,75%
CAP 20,0 g/L	66,53%

Observou-se que de acordo com o aumento da concentração de carvão ativado maior a taxa de respiração dos microrganismos-teste do lodo ativado e maior atividade de degradação. O tratamento com carvão ativado em pó mostrou-se eficiente para a remoção da toxicidade para os microrganismos, principalmente na dosagem de 20g/L.

Costa (2014) utilizou a técnica de respirometria em seu estudo sobre a avaliação da influência da salinidade na nitrificação biológica que apresentou-se como uma ferramenta eficaz para a avaliação da toxicidade da biomassa do lodo ativado. Sendo ainda capaz de detectar a queda da atividade celular na presença de compostos tóxicos, como o íon cloreto.

4. 4 – Avaliação do Carvão Ativado como Pós-tratamento ao Biológico

4.4.1. Tratamento Biológico

Para que o carvão ativado em pó fosse avaliado como um pós-tratamento, realizou-se o tratamento biológico do lixiviado bruto, para que amostras biotratadas fossem geradas.

O tratamento biológico foi realizado com a amostra de lixiviado bruto. A biomassa utilizada foi previamente aclimatada para este ensaio conforme descrito no item 3.5.1. Após aclimatação da biomassa, o teste foi conduzido em um período de 48 dias com aeração contínua em reator de 2.500mL contendo lixiviado bruto (20% do volume do reator). A Tabela 14 ilustra os principais resultados obtidos nesta fase.

Tabela 14 –Valores parciais das bateladas do processo de tratamento biológico

Parâmetros	Efluente bruto	Amostras retiradas Tempo operacional (dias)				Média dos resultados
		12*	24**	36***	48****	
DQO (mg/L)	5.369	3437	3157	2606	3120	3.080 mg/L
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	722,9	705,8	700,8	681,1	682,8	692,6 mg/L
Abs254nm	34,0	23,9	21,6	20,9	21,5	22

* após 3 bateladas sequenciais
** após 6 bateladas sequenciais
*** após 9 bateladas sequenciais
**** após 12 bateladas sequenciais

Conforme demonstrado na Tabela, o tempo operacional foi de 48 dias, o que resultou valores médios de DQO de 3.080 mg/L, de 692,6 mg/L de Nitrogênio Amoniacal e 22 de Absorvância a 254 nm.

A Figura 19 apresenta os resultados obtidos de monitoramento da DQO, bem como os resultados de sua eficiência de remoção no decorrer do tempo de ensaio.

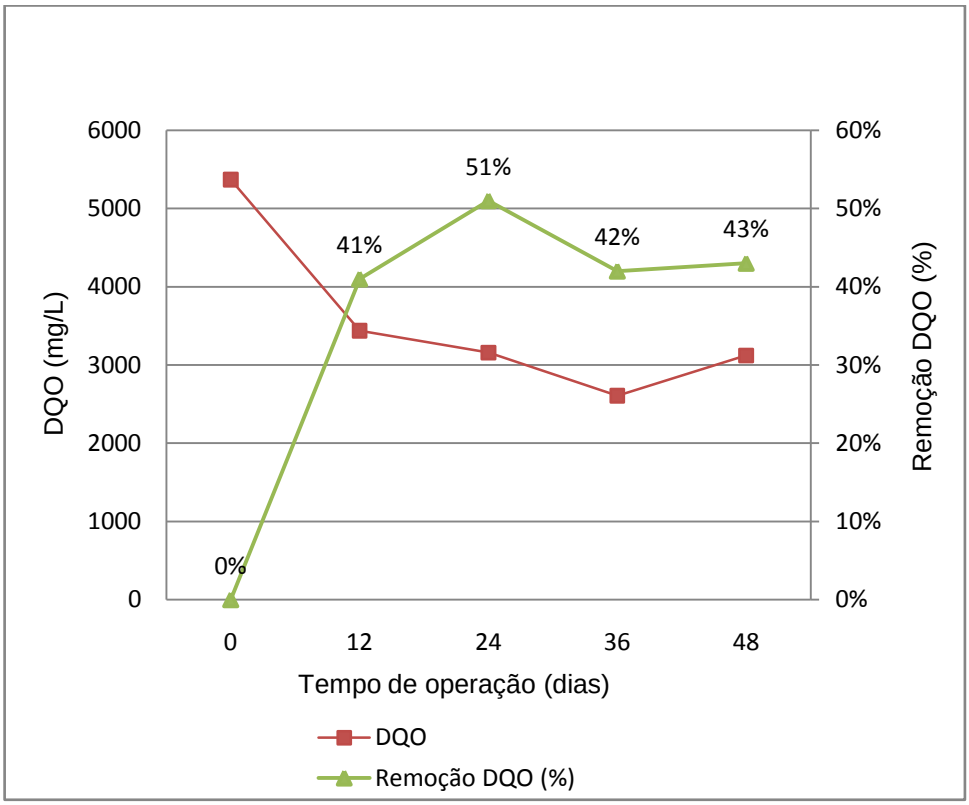


Figura 19 – Monitoramento de DQO para o tratamento biológico.

É possível verificar que no vigésimo quarto dia, houve a maior porcentagem de remoção, 51%, porém, no final dos ensaios esse valor caiu para 43%, sendo possível obter ao final dos 48 dias de operação, uma média de 42,63% de remoção para a DQO através do tratamento biológico.

A Figura 20 mostra os resultados obtidos de monitoramento de Nitrogênio Amoniacal, bem como os resultados de sua eficiência de remoção no decorrer do tempo de ensaio.

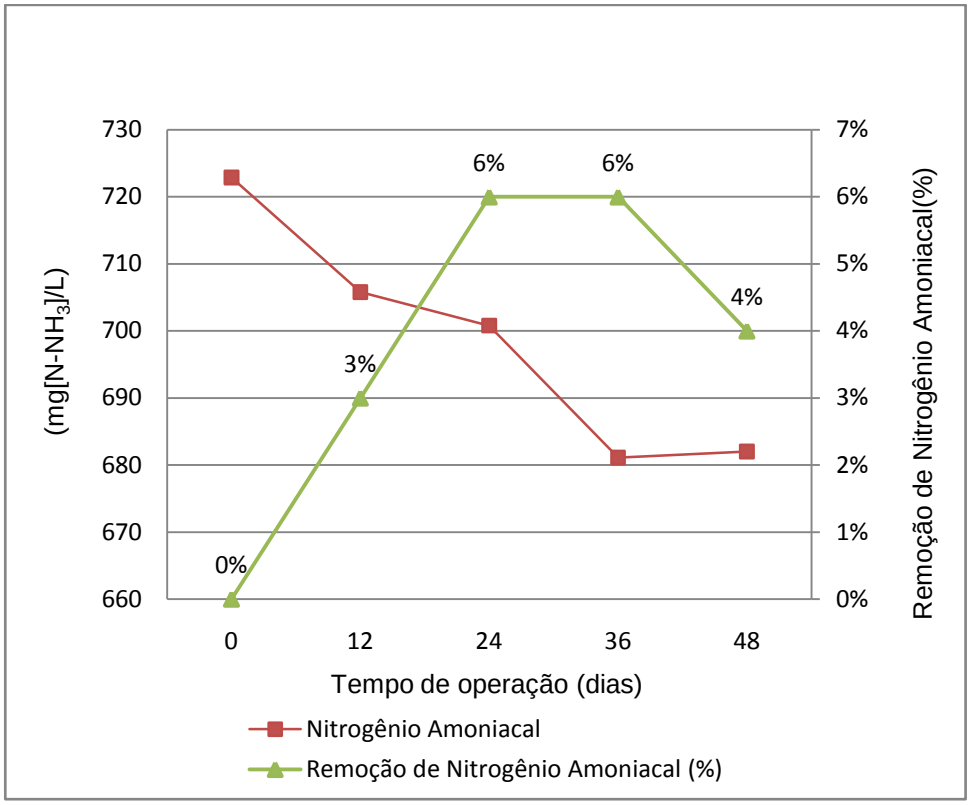


Figura 20 – Monitoramento de Nitrogênio Amoniacal para o tratamento biológico.

Assim como ocorreu nos valores de DQO, o melhor resultado para os ensaios com o Nitrogênio Amoniacal ficou no vigésimo quarto dia, com seis por cento de eficiência, persistindo nesse valor até o trigésimo sexto dia. Após esse período, ao final dos ensaios a eficiência caiu para quatro por cento, chegando a uma média para os 48 dias de 4,18% de eficiência de remoção. Os resultados de remoção de nitrogênio amoniacal foram discretos, talvez o tempo de residência no biorreator não foi o suficiente, conforme Dos Anjos (2018) relata em seu trabalho.

A Figura 21 mostra os resultados obtidos de monitoramento da Abs 254 nm, bem como os resultados de sua eficiência de remoção no decorrer do tempo de ensaio.

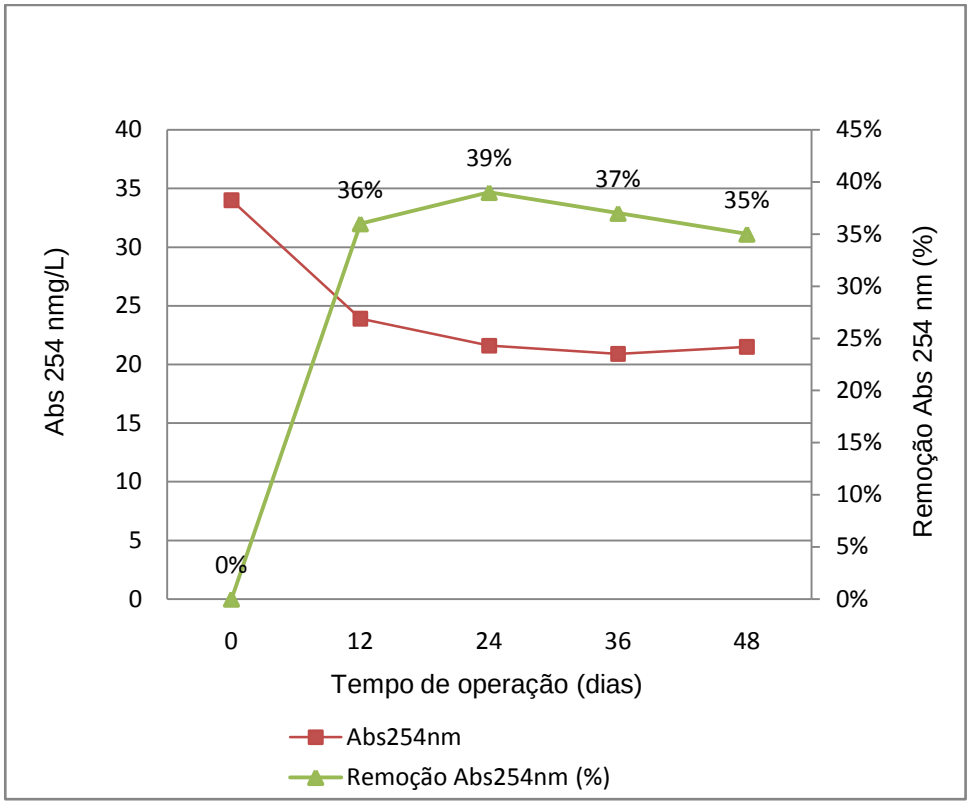


Figura 21 – Monitoramento de Abs 254 nm para o tratamento biológico.

Também nesse caso a melhor eficiência de remoção de Abs 254 nm ocorreu ao vigésimo quarto dia de ensaio com 39%. Ao final do tratamento biológico esse valor caiu até chegar a 35% de eficiência de remoção, sendo a média para esses 48 dias de 35,5%.

Maia et al. (2015), realizaram um estudo sobre o desempenho do sistema de tratamento biológico de lixiviado de um aterro sanitário do Estado de Santa Catarina em escala real formado por um sistema de lodo ativado e uma lagoa facultativa, com tempo de retenção de 49 dias no sistema de lodo ativado. A eficiência de remoção de matéria orgânica observada foi de 60% da DQO (DQO inicial = 3.581 mg/L) e de 83% de N-NH_3 (N-NH_3 inicial = 1.419 mg/L). Nesse caso, o tratamento biológico demonstrou-se vantajoso na remoção de matéria orgânica e fração nitrogenada, porém, ainda assim existe a necessidade de tratamento complementar para enquadramento na legislação atual.

Dos Anjos (2018) apresentou um estudo da eficiência do processo biológico de lodo ativado combinado com processos físico-químicos (adsorção em carvão ativado e zeólita) para o tratamento de lixiviados de aterros de resíduos. Os

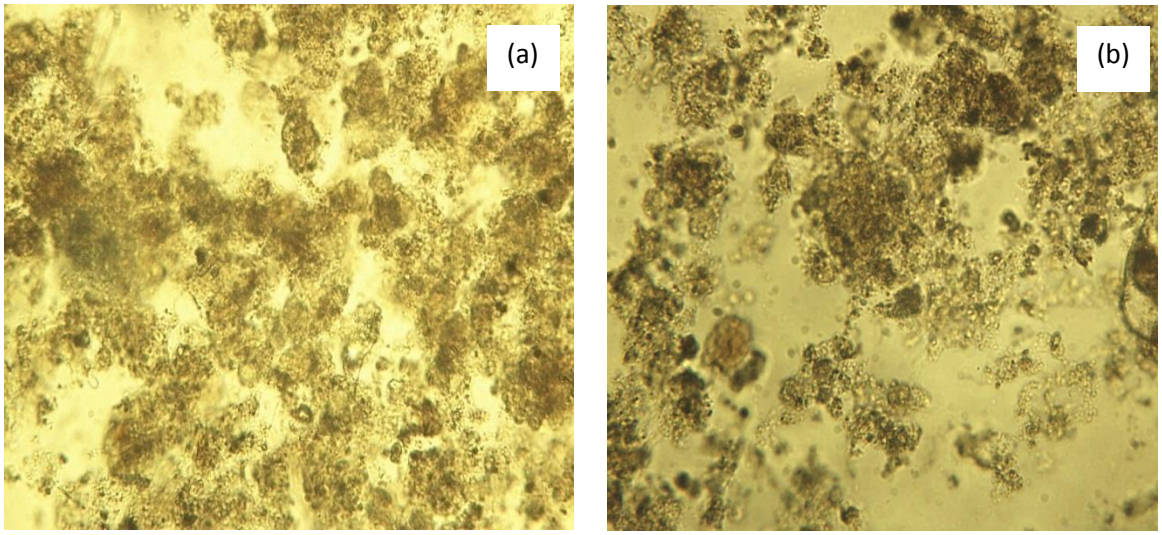
resultados da eficiência do tratamento biológico para os ensaios em batelada, em geral, foram discretos para o tempo de 24 horas, segundo ele devido às condições operacionais do processo e/ou a alta toxicidade do lixiviado. Na tentativa de contornar tal ineficiência, optou-se por aumentar o tempo de contato para 72 horas. Triplicando o tempo de contato do lixiviado com o lodo biológico, foi verificada a redução dos contaminantes presentes, como foi o caso da DQO, do nitrogênio amoniacal ($N\text{-}NH_3$) e da turbidez. As eficiências de remoção de DQO, N-NH3 e Abs 254 nm chegaram a patamares de 40% (DQO inicial = 4.495mg/L), 82% ($N\text{-}NH_3$ inicial = 1.150mg/L) e 46% (Abs 254 nm inicial = 38), respectivamente. Embora o aumento do tempo de aeração tenha aumentado a eficiência de remoção de N-NH3, demorou certo período operacional para que houvesse influência na remoção de DQO e Abs 254 nm.

4.4.2 – Microscopia da Biomassa

A microscopia da biomassa foi realizada durante todo o período experimental, como forma de analisar os flocos bacterianos, a variedade e a abundância dos microrganismos do lodo ativado.

O lodo após a coleta, ou seja, antes de ser utilizado nos experimentos, pode ser visto na Figura 22 (a), que a ilustra apresentando flocos densos e equilíbrio entre as bactérias formadoras de flocos e as bactérias filamentosas. Não apresentou excesso de filamentos, que poderia levar ao fenômeno de intumescimento do lodo (*bulking filamentoso*).

Já a Figura 22 (b) apresenta o lodo durante o tratamento biológico contendo lixiviado. Flocos densos e equilíbrio entre as bactérias formadoras de flocos.

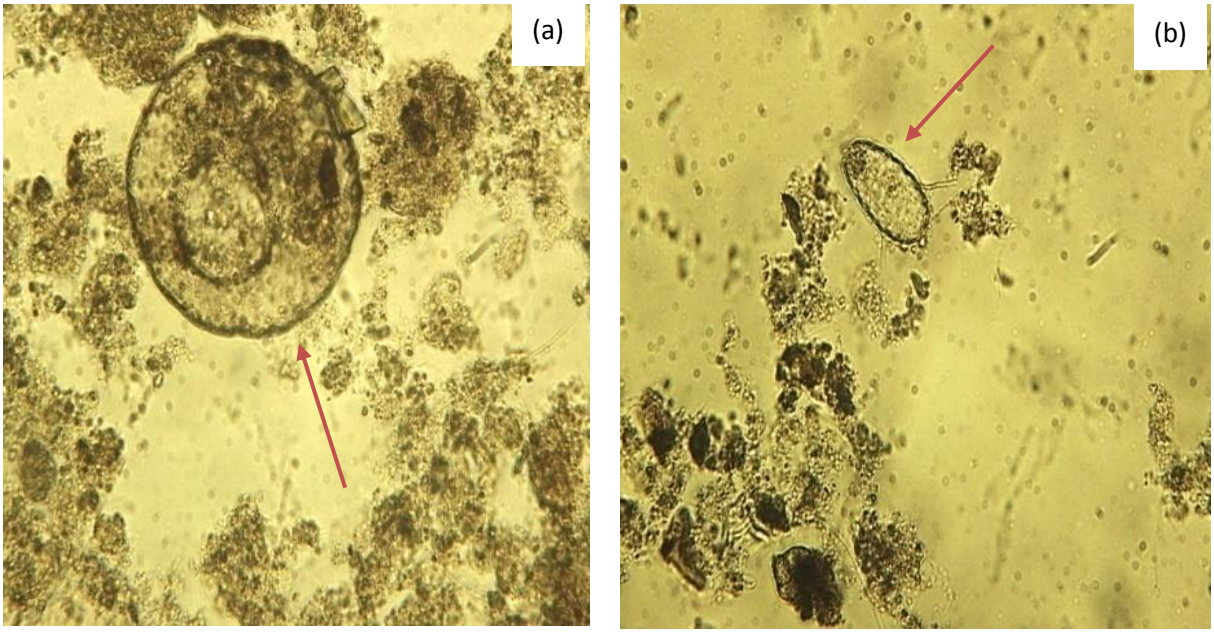


Antes dos experimentos (aumento 200x) Durante tratamento biológico (aumento 200x)

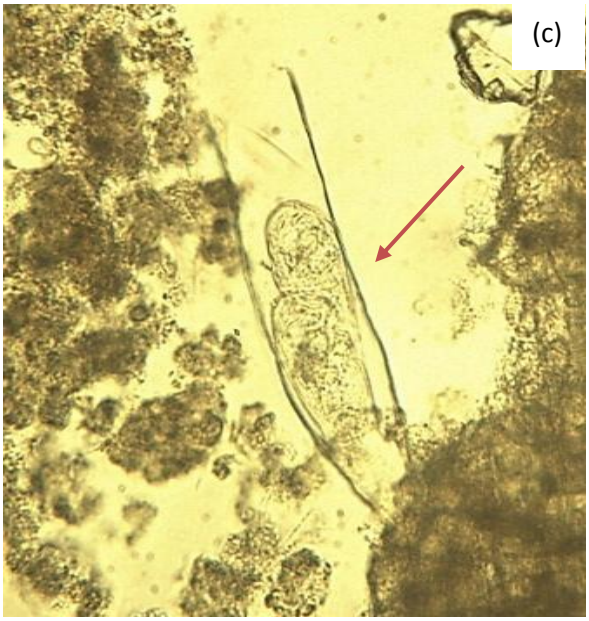
Figura 22 – Aspecto geral do lodo após coleta

A análise de microscopia foi realizada durante todo o período de aclimatação em que foi possível verificar os organismos presentes no lodo. Isso é fundamental para verificar a existência de uma micro-fauna diversa, (bactérias e protozoários) bem como, a formação dos flocos biológicos.

A Figura 23 apresenta imagens capturadas por microscopia dos protozoários encontrados no sistema na coleta e durante o tratamento biológico do lixiviado.



Arcella sp. - Aumento: 200x *Euglypha sp.*- Aumento: 200x



Thuricola sp.- Aumento: 200x

Centropyxis sp.- Aumento: 400x

Figura 23 – Espécies de protozoários encontradas no lodo durante o tratamento biológico do lixiviado de aterro sanitário.

As imagens capturadas dos protozoários da Figura 23 foram realizadas durante as coletas dos dias 12, 24, 36 e 48 dias.

A microscopia é uma forma de avaliar como a biomassa do lodo é afetada pelo tratamento, ou seja, o desenvolvimento da biomassa durante o contato com a amostra. Verifica se ocorreu ausência de microrganismos vistos anteriormente no processo de aclimatação ou se até mesmo o favorecimento para o crescimento de outros organismos. Isso pode ser verificado, de uma forma geral, na abundância das espécies, conforme pode ser observado na Tabela 15, que apresenta os resultados das observações realizadas durante o período experimental, baseando-se na ficha de avaliação microbiológica para lodos ativados, desenvolvida por Jenkins, Richard e Daigger (1993), que utiliza valores numéricos para representar a abundância dos microrganismos.

Tabela 15 – Avaliação da micro-fauna presente no lodo, realizada durante o período experimental.

Microrganismos	Abundância (dias)	
	t=0 *	t=48 **
Bactérias Livres	4	3
Bactérias Filamentosas	1	1
Protozoários Amebóides	4	3
Protozoários ciliados livres	1	0
Protozoários ciliados fixos	3	2
Fungos	1	1
Metazoários	0	0
Algas	0	0

Legenda: (0) Ausentes; (1) Poucos; (2) Comuns; (3) Muito comuns; (4) Abundantes; (5) Excessivos

* t = 0: Período que compreendeu o início do tratamento da amostra.
** t = 48: Período que compreendeu o fim do tratamento biológico.

Observa-se após 48 dias de contato com lixiviado durante o tratamento biológico, houve uma redução, em relação ao início do processo, dos microrganismos presentes, devido provavelmente à presença de substâncias tóxicas/inibidoras presentes no lixiviado.

4. 4.3 – Avaliação do Carvão Ativado como Pós-tratamento

As amostras biotratadas foram analisadas em diferentes dosagens de carvão ativado em pó adicionado o lodo ativado, avaliando assim, a eficiência do processo.

Na Tabela 16, é possível visualizar o tratamento do lixiviado com o carvão ativado, nas concentrações de 0,5g/L, 1,0 g/L, 2,0 g/L, 5,0 g/L, 10 g/L, 0 e 20,0 g/L, após o biológico.

Tabela 16 – Eficiências de remoção de matéria orgânica, através dos parâmetros DQO e Absorvância após tratamento biológico seguido dos ensaios de isotermas com concentração de CAP de 0,5g/L, 1g/L, 2g/L, 5g/L, 10g/L e 20g/L no tempo de 24 horas.

Biológico + CAP (g/L)	DQO (mg/L)	Eficiência de remoção de DQO (%)	Capacidade Adsortiva mg/g	Abs 254 nm	Eficiência de redução de Abs254 nm (%)
Bruto	3.080	-	-	22,0	-
CAP 0,5	2.353	23,60	1.454	17,05	22,51
CAP 1,0	2.253	26,85	827	15,94	27,54
CAP 2,0	2.220	27,92	430	13,62	38,09
CAP 5,0	1.460	52,60	324	9,36	57,45
CAP 10,0	1.420	53,89	166	6,99	68,22
CAP 20,0	936,7	69,58	107	3,76	82,91

Os resultados de DQO e de Abs 254nm, seguiram a mesma tendência. 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 70% de DQO com 20g/L de CAP e 83% de Absorvância a 254 nm, respectivamente, para 24 horas. Os resultados para esse tratamento foi satisfatório, visto que, de acordo com o aumento da concentração do CAP, mais eficiente o mesmo se mostrou. Porém, levando em consideração os custos e o volume a ser tratado, possivelmente será mais interessante o uso de uma concentração menor de CAP como 5g/L que apresentou uma eficiência de remoção de 52,6% de DQO e 57,45% de Abs 254 nm. Valores muito próximos dos que Maia (2012) encontrou em seu estudo usando a concentração de 3g/L de CAP.

Maia (2012) se propôs a 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. O uso de lodo ativado combinado com CAP na concentração de 5g/L removeu 65% da DQO (DQO inicial – 3.049 mg/L) e 77% da Absorvância a 254 nm (Abs 254 nm inicial =

26) do lixiviado do Aterro de Gericinó/RJ. Na concentração de 3g/L removeu 48% da DQO e 64% de Absorvância a 254 nm.

Dos Anjos (2018) avaliou o tratamento de lixiviado de aterro de resíduos e obteve eficiência de remoção de DQO de 79% (DQO inicial = 4.495 mg/L) e de Abs 254 nm de 89%(Abs 254 nm inicial = 38), fazendo uso de 20g/L de CAP Carbomafra. Valores muito próximos aos encontrados neste trabalho com a mesma dosagem de carvão, porém, os valores de DQO e Abs 254 nm do lixiviado bruto eram bem mais altos do que o lixiviado estudado, cer.

Foram realizados ajustes para os dados experimentais de DQO e absorvância a 254 nm para as isotermas de Langmuir e Freundlich. A representação gráfica das isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir para os parâmetros DQO e Abs 254 nm, podem ser vistos em Apêndice A, Figuras A3 e A4.

Não foi possível ajustar a isoterma de Langmuir tanto para a DQO quanto para Abs 254 nm pois os parâmetros dos modelos se ajustaram com valores negativos.

A Tabela 17 apresenta os valores do kf (capacidade de adsorção) e 1/n (parâmetro de intensidade) extraídos da isoterma de Freundlich, bem como, os coeficientes de regressão (R^2), para o tempo de 24 horas.

Tabela 17 – Valores de capacidade de adsorção para o lixiviado biotratado ajustados da isoterma de Freundlich e respectivos coeficientes de regressão, para os parâmetros DQO e Absorvância, após 24 horas de ensaio.

Ensaios	kf	1/n	R^2
DQO	$1,35.10^{-6}$	2,744	0,831
Abs 254 nm	7,0	1,3051	0,969

Neste caso, tanto para a DQO quanto para a absorvância, 1/n ficou acima de um, o que não é favorável (MASSCHELEIN, 1992).

A Figura 24a, apresenta o aspecto visual do lixiviado nas concentrações de 0,5 g/L, 1,0 g/L, 2,0 g/L e a Figura 24b as concentrações 5,0 g/L, 10,0 g/L e 20 g/L.

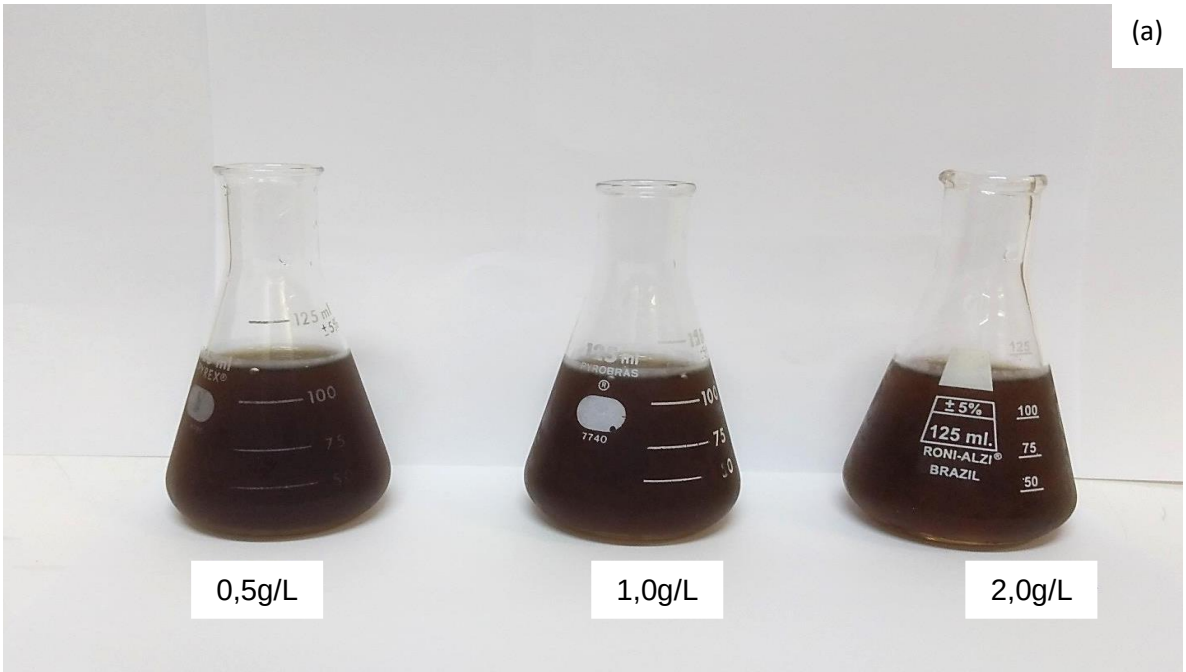


Figura 24a – Aspecto visual do lixiviado biotratado seguido de tratamento com carvão ativado em pó nas concentrações de 0,5g/L, 1,0g/L e 2,0g/L.

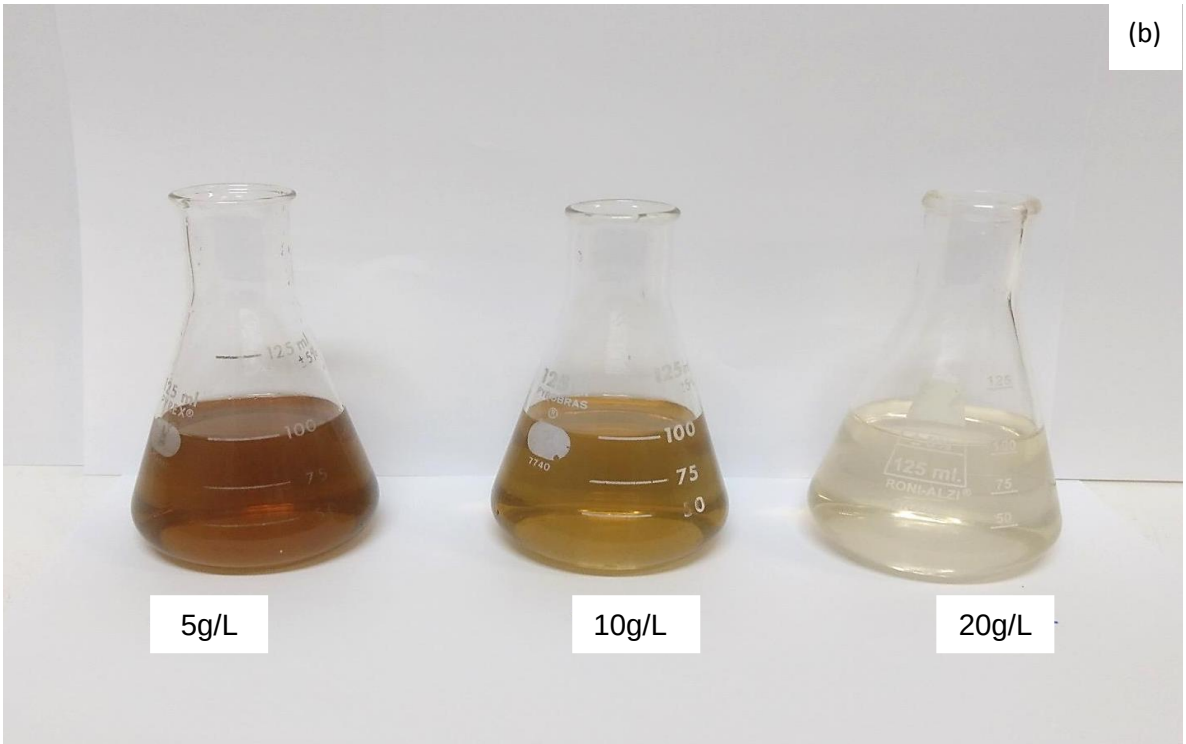


Figura 24b – Aspecto visual do lixiviado biotratado seguido de tratamento com carvão ativado em pó. nas concentrações de 5g/L, 10g/L e 20g/L.

De acordo com o aumento na concentração de carvão ativado em pó é possível verificar que a coloração do lixiviado fica mais clara, devido principalmente a maior remoção de substâncias húmicas (representadas pelo parâmetro absorbância a 254nm nas Tabelas 10 e 17)

4. 4.4 – Ensaio de Respirometria

A Tabela 18 apresenta os percentuais de remoção de toxicidade para o lixiviado em estudo após o tratamento biológico seguido do carvão ativado em pó (CAP).

Tabela 18 –Resultados de CE50, concentração que causa redução em 50% de consumo de oxigênio para os microrganismos do lodo ativado, em amostras de lixiviado biotratado seguido da adsorção com carvão ativado.

Amostras	CE 50 $_{3h}$(% volume)
Lixiviado Bruto	22,81%
CAP 0,5 g/L	28,45%
CAP 1,0 g/L	32,8%
CAP 2,0 g/L	52,08%
CAP 5,0 g/L	83,96%
CAP 10,0 g/L	*
CAP 20,0 g/L	*

* Resultados acima de 100%: indicam que as amostras em análise não apresentam toxicidade.

Levando em consideração que quanto maior o valor de CE50 menos tóxica é a amostra e os dados apresentados na tabela, é possível verificar que de acordo com o aumento da concentração de carvão ativado mais eficiente se torna o tratamento. Também é possível verificar que o uso do carvão ativado após o tratamento biológico é eficiente. Com 5 g/L, sua eficácia quase dobra. Da mesma forma se observa com a dosagem de 10 g/L e com 20 g/L, cerca de quatro vezes mais eficiente.

Em seus estudos, Oliveira (2014) realizou testes de respirometria para avaliação de inibição da atividade biológica frente à presença de salinidade ou fenol, simulando poluentes que podiam causar inibição presente na água de produção e em efluentes de refinaria, respectivamente. Os resultados respirométricos de seu trabalho mostraram que, devido a adição do carvão ativado em pó ao sistema de lodos ativados houve uma menor redução da taxa de consumo de oxigênio pelos microrganismos presentes.

4. 4.5 – Ensaio de Ecotoxicidade

Nos ensaios de ecotoxicidade aguda com peixe *Danio rerio*, foram avaliados os efeitos de imobilidade e letalidade após 48 horas de exposição.

A Tabela 19 apresenta resultados das análises de CL50 e UT para os lixiviados bruto, após o tratamento com carvão ativado em pó 10g/L (CAP) e após tratamento biológico + CAP20 g/L

Tabela 19 – Resultados dos ensaios de ecotoxicidade para o lixiviado bruto, para o lixiviado após tratamento com CAP 10g/L e, para o lixiviado biotratado seguido de CAP 20g/L.

Amostras	CL 50 (%)	UT
Lixiviado bruto	1,94 %	62
Lixiviado após CAP 10,0 g/L	3,83 %	32
Lixiviado após tratamento biológico + CAP 20 g/L	8,21 %	16

Verifica-se, uma toxicidade no lixiviado bruto elevada, CL50 = 1,94%, indicando que o lançamento de lixiviados sem tratamento em cursos d'água pode causar impactos bastante significativos.

Silva (2002) encontrou um valor de CL50 bem próximo, 2,24% no lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho (Duque de Caxias/RJ).

Nascentes (2013) verificou que o lixiviado bruto utilizado em sua pesquisa, proveniente da ETE de São Pedro, RJ, apresentou toxicidade alta ao organismo *Danio rerio,* CL50 de 2,15 % e 46,5 UT.

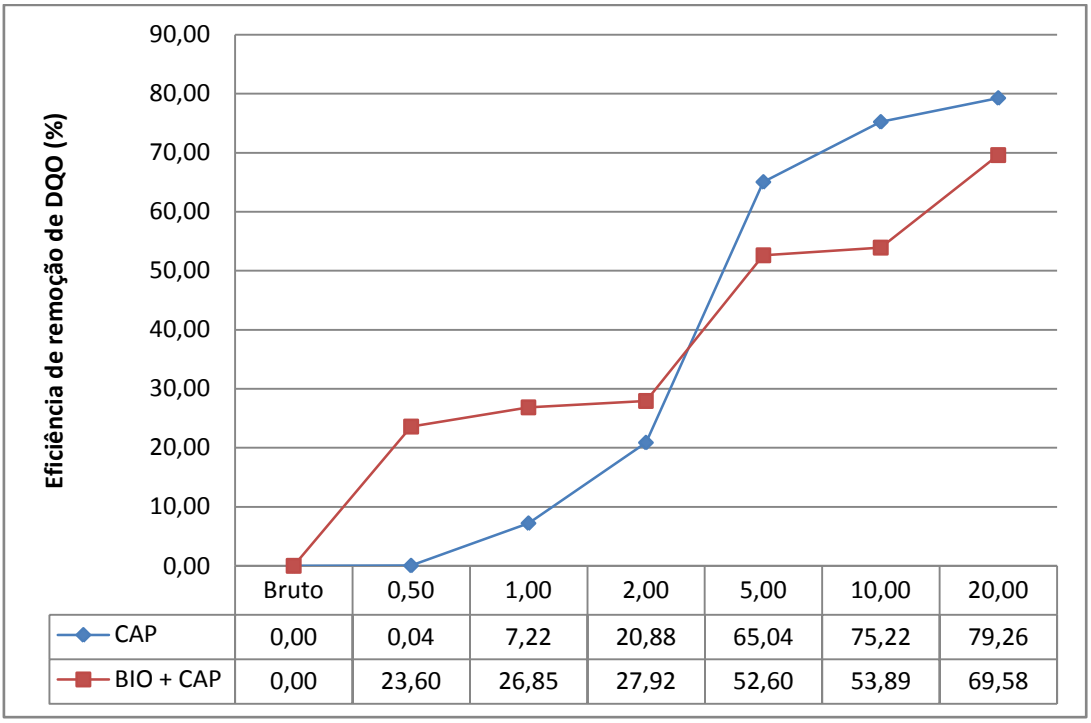
Silva (2009) realizou um estudo sobre tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários. O estudo envolveu a utilização de amostras de lixiviado provenientes do Aterro Metropolitano de Gramacho (AMG) – Duque de Caxias – RJ. O ensaio de toxicidade mostrou a elevada toxicidade do lixiviado bruto (CL50 de 2,21%).

Diante do exposto é possível verificar que apesar de se tratar de aterros sanitários diferentes, em sua maioria, os valores de CL50 encontram-se muito próximos. Diante dos resultados encontrados na Tabela 14, que apresenta os valores de CL50 do lixiviado bruto, após o tratamento com CAP e após tratamento biológico seguido do CAP, é possível verificar que o percentual de CL50 do lixiviado bruto que foi de 1,94%, passou para 3,83% após CAP 10 g/L e para 8,21% com o tratamento biológico seguido do CAP 20 g/L, indicando assim, que a toxicidade do lixiviado foi reduzida após tais tratamentos. Isso também se evidencia através dos valores de UT apresentados na mesma tabela.

Apesar de ter havido uma queda significativa no valor da unidade tóxica de 62 para 16, esse valor ainda não é o suficiente para atender à legislação ambiental do Estado do Rio de Janeiro, no que se refere a toxicidade, segundo INEA que estabeleceu a partir de 14 de dezembro de 2018, novos critérios e padrões de ecotoxicidade no lançamento de efluentes líquidos em corpos de água receptores superficiais, utilizando ensaios ecotoxicológicos. A partir desta data, segundo o órgão, não é permitido o lançamento de efluentes com um número de unidades de toxicidade superior a 8 (oito).

4.5 – Análise dos Resultados

A Figura 25 apresenta uma comparação dos tratamentos: somente carvão ativado em pó (como pré-tratamento) e biológico seguido do carvão ativado em pó para remoção de DQO



	Bruto	0,50	1,00	2,00	5,00	10,00	20,00
CAP	0,00	0,04	7,22	20,88	65,04	75,22	79,26
BIO + CAP	0,00	23,60	26,85	27,92	52,60	53,89	69,58

Figura 25 – Resultados da comparação dos tratamentos CAP e BIO + CAP para remoção de DQO

Analisando a Figura, observa-se que o lixiviado em estudo, tratado somente com carvão ativado em pó se mostra mais eficiente para a remoção de matéria orgânica a partir de 5g/L se comparado com o lixiviado biotratado seguido do CAP. Observa-se ainda, que a redução da DQO é proporcional ao aumento da concentração de CAP, que fez com que a remoção chegasse a valores de 75,22% e 79,26% com 10g/L e 20g/L de CAP, respectivamente para 24 horas.

Na Figura 26, é possível realizar uma comparação para avaliar a eficiência de redução de absorvância a 254 nm para os tratamentos: carvão ativado em pó e biológico seguido do carvão ativado em pó.

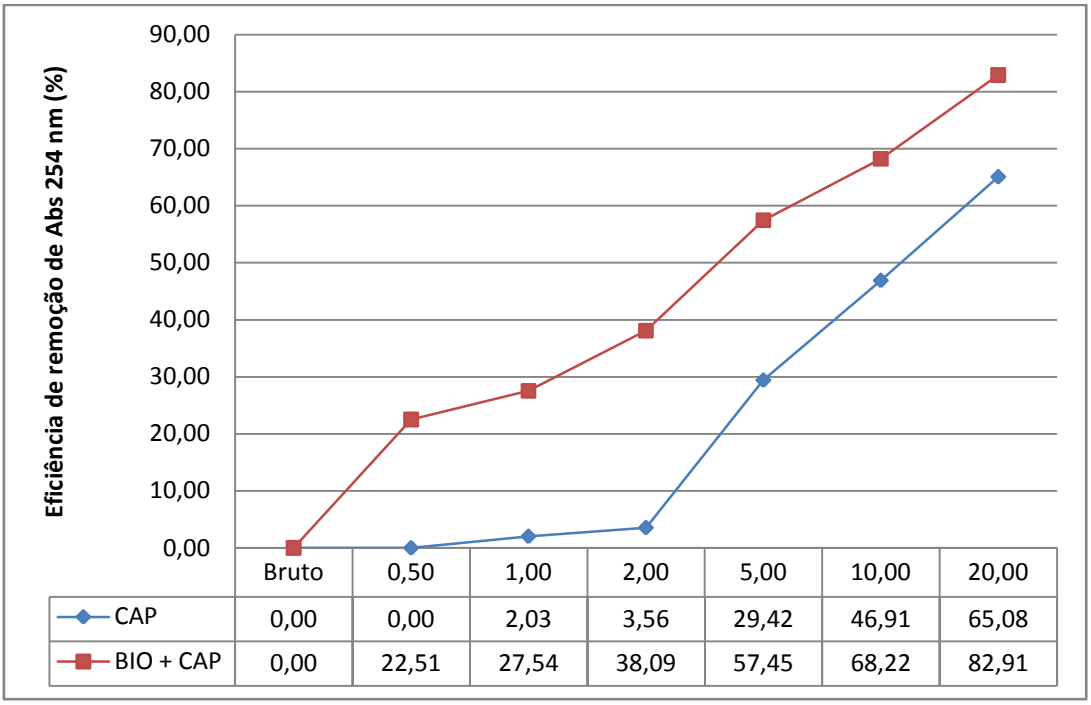
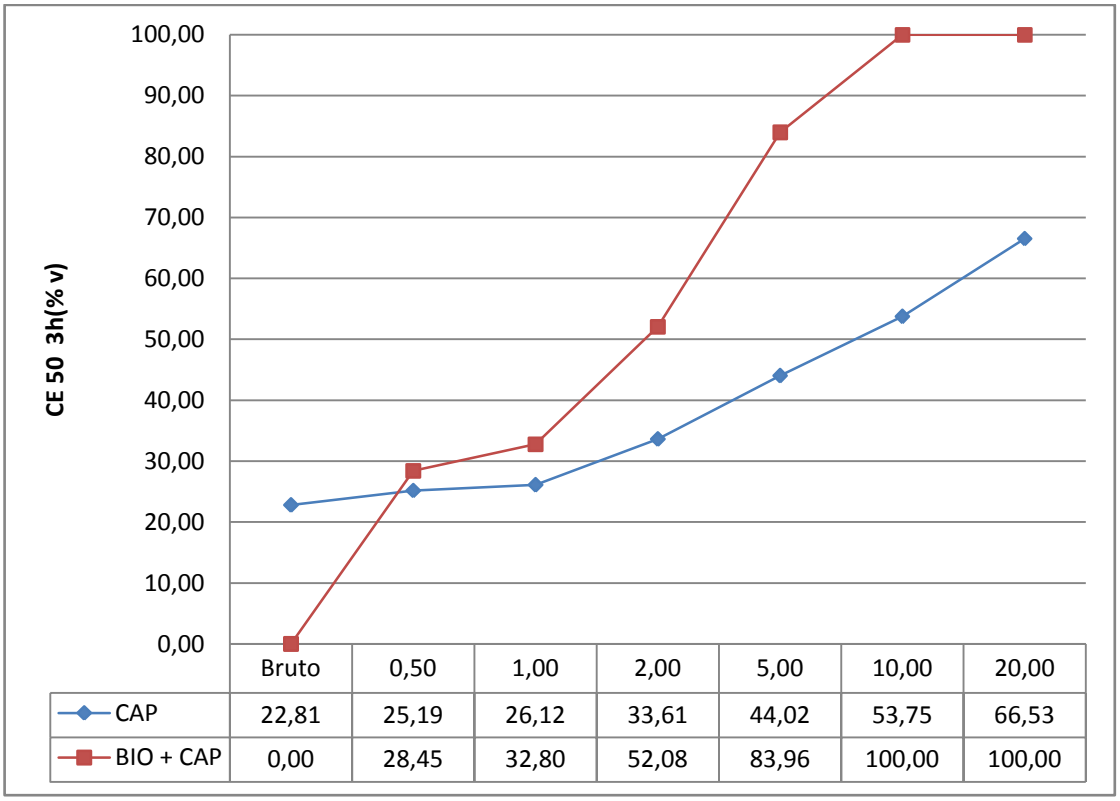


Figura 26 – Resultados da comparação dos tratamentos CAP e BIO + CAP para remoção de Abs 254 nm

Verifica-se que há um elevado grau de eficiência de remoção tanto para o uso do CAP como pré-tratamento, quanto para o tratamento biológico seguido de CAP. Em ambos os casos, a eficiência é diretamente proporcional ao aumento da concentração de carvão ativado em pó. Porém, diferente do ocorrido com a DQO, para as análises de Absorvância a 254nm, o tratamento biológico seguido do carvão ativado em pó é mais eficiente, desde as concentrações mais baixas, se comparado com o pré-tratamento com carvão ativado em pó.

Os valores de absorvância mostram que o lixiviado biotratado seguido do CAP exerce a função de adsorver compostos orgânicos mais refratários, aumentando a qualidade do lixiviado final quando comparado ao lixiviado tratado somente com CAP. Sua eficiência de remoção alcança valores de 57,45%, 68,22% e 82,91% nos ensaios com as maiores concentrações de CAP, 5, 10 e 20g/L, respectivamente, para o tempo de 24 horas.

A Figura 27 apresenta uma comparação entre os valores encontrados para CE50 após a utilização do carvão ativado em pó (CAP) e após o tratamento biológico (BIO) seguido do carvão ativado em pó.



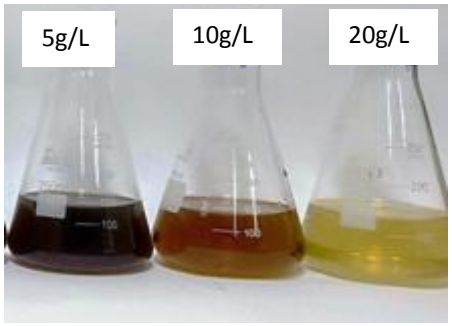
	Bruto	0,50	1,00	2,00	5,00	10,00	20,00
CAP	22,81	25,19	26,12	33,61	44,02	53,75	66,53
BIO + CAP	0,00	28,45	32,80	52,08	83,96	100,00	100,00

Figura 27 – Resultados da comparação dos valores da concentração que causa redução em 50% de consumo de oxigênio para os microrganismos do lodo ativado (CE50) para o lixiviado pré e pós-tratamento com carvão ativado.

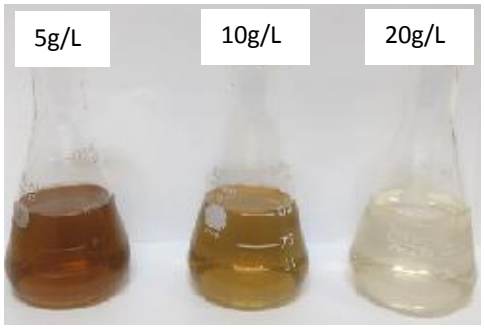
Levando em consideração que quanto maior o valor de CE50, menos tóxica é a amostra, é possível observar que, de acordo com o aumento da concentração de carvão ativado, mais eficiente se torna o processo para os dois tratamentos. Também, que o uso do carvão ativado deixa a amostra menos tóxica quando é feito após o tratamento biológico. Com 5 g/L, o tratamento biológico seguido do carvão ativado quase dobra sua eficácia em remover a toxicidade em comparação com o tratamento somente com o carvão ativado. Da mesma forma observa-se que com a dosagem de 10 g/L e com 20 g/L torna-se cerca de quatro vezes mais eficiente na remoção de toxicidade.

Os resultados do tratamento biológico seguido do carvão ativado nas concentrações de 10 g/L e 20 g/L se mostraram melhores pois removeu a toxicidade do lixiviado para os microrganismos do lodo ativado, como pode ser verificado pelos resultados de $CE50_{3h(\%v)}$ de respirometria. Os resultados indicam que as amostras em análise já não apresentam toxicidade.

Na Figura 28 é feita uma comparação visual da coloração do lixiviado após cada tratamento nas concentrações de 5, 10 e 20g/L. A Figura 28a, apresenta a coloração final do lixiviado após o tratamento com CAP e a Figura 28b a coloração final do lixiviado após o tratamento biológico seguido de CAP. Ambos nas concentrações de 5g/L, 10g/L e 20g/L.



(a)



(b)

Lixiviado após tratamento com carvão ativado em pó
Concentrações de 5, 10 e 20g/L

Lixiviado após tratamento biológico seguido carvão ativado em pó
Concentrações de 5, 10 e 20g/L

Figura 28 – Comparação da coloração do lixiviado após tratamento com CAP e BIO + CAP

Após realizada a análise dos resultados obtidos, observa-se que ambas as rotas de tratamento são eficientes para remoção de matéria orgânica do lixiviado.

Apesar do tratamento biológico após o pré-tratamento com carvão ativado em pó não ter sido testado nesse trabalho, é possível que tal rota de tratamento seja muito indicado assim como eficiente para a remoção de DQO. Diante disso, apenas foram realizadas análises respirométricas de toxicidade ao lodo biológico que determinaram a taxa de consumo do oxigênio pelo processo de lodos ativados. Análises que serviram como uma alternativa para acompanhar a eficiência da degradação da matéria orgânica.

Por fim, uma análise econômica seria de grande importância, pois, as melhores concentrações de carvão (10g/L e 20g/L) para ambas as rotas de tratamentos seriam as mesmas, ou seja, tanto para o uso do CAP como pré ou como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5. 1 – Conclusões

O presente estudo avaliou a aplicação de carvão ativado em pó como pré e pós-tratamento ao processo biológico de lixiviado de aterro sanitário. A seguir estão elencadas as principais conclusões do presente trabalho:

- ✓ Nos últimos anos houve um aumento significativo no número de patentes na área de tratamento de lixiviado de aterro sanitário, sendo a China responsável por 88% do total de depósitos de pedidos de patentes nesta área.

- ✓ Em consulta à Classificação Internacional de Patentes, constatou-se que o tratamento mais utilizado para tal fim é o tratamento biológico.

- ✓ Apesar de possuir um grande potencial para desenvolver pesquisas na área, o Brasil não aparece como país possuidor de pedido de depósito de patentes.

- ✓ Para as análises realizadas para DQO e Abs 254 nm com o lixiviado bruto, após a adsorção com o carvão ativado em pó ocorreu eficiência de remoção após contadas 24 horas de ensaio. Para a dosagem máxima do ensaio, 20g/L, houve eficiência de remoção de 79,26% de DQO e de 65,08% de Abs 254 nm.

- ✓ Um pós-tratamento biológico, seria indicado para uma remoção ainda mais significativa de matéria orgânica. Isso, após avaliados os custos e a viabilidade do mesmo.

- ✓ O lixiviado biotratado, obteve remoções de DQO de 42,63%, 4,18% de nitrogênio amoniacal e 35,5% de Abs 254 nm foram obtidas.

- ✓ Com a microscopia da biomassa realizada durante o tratamento biológico ocorreu redução da população de microrganismos do lixiviado do aterro sanitário em estudo.

- ✓ Com o lixiviado biotratado, efetuou-se a adsorção com carvão ativado em pó, que se mostrou mais eficiente para a remoção de Abs 254 nm, chegando aos 82,91% para a dosagem de 20g/L de carvão ativado e 69,58% de remoção de DQO para a mesma dosagem de carvão.

- ✓ Nos ensaios de respirometria houve eficiência no tratamento com carvão ativado para a dosagem de 20g/L de 66,53%. Contudo, o tratamento biológico seguido da adsorção com carvão ativado em pó se mostrou mais eficaz. Com a concentração de 10 g/L foi possível remover a toxicidade do lixiviado para os microrganismos do lodo ativado.

- ✓ Nos ensaios de ecotoxicidade foram encontrados resultados de 62 UT para o lixiviado bruto, 32 UT para o lixiviado tratado com CAP na concentração de 10g/L e 16 UT após tratamento biológico seguido de tratamento com CAP na concentração de 20g/L demonstrando eficiência para ambos os tratamentos.

- ✓ Nas condições avaliadas, o tratamento que se mostrou mais eficiente para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário estudado, foi o tratamento biológico seguido da adsorção com carvão ativado em pó.

- ✓ O tratamento utilizando a adição de carvão ativado junto ao tratamento biológico pode apresentar-se como uma solução para atingir maior estabilidade quanto a cargas de poluentes com muita toxicidade, como é o caso do lixiviado. Os dois tratamentos aliados podem resultar em maior eficiência do processo. Porém ainda é necessário muito estudo tanto da viabilidade técnica quanto econômica para que esse processo possa ser aprimorado e introduzido nos sistemas de tratamento.

5. 2 – Sugestões

- ✓ Realizar uma avaliação econômica do sistema proposto para verificar sua viabilidade.

- ✓ Avaliar a possibilidade de reaproveitamento e de regeneração do carvão utilizado para a redução dos custos com o processo.

- ✓ Avaliar tratamento terciário para a adequação dos parâmetros aqui analisados para que os mesmos atendam aos padrões exigidos pela legislação.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS

6 – REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos - Procedimento. NBR 8419, 1984.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10.004 (2004). Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT. 2004

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15.088 (2016). Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com peixes (Cyprinidae) – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT. 2016

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

AL-MUZAINI, S.; BEG, M. U.; MUSLMANI, K. Characterization of landfill leachates at waste disposal site in Kuwait. Environmental International. V. 21, n. 4, p. 399-405 (1995).

AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation, 1997. Water Research. V. 31, (11), p.2775-2782.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2003. 62p.

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

BARLAZ, M.A.; HAM, R.K. Leachate and gas generation. In: DANIEL, D.E. (Ed.). Geotechnical practice for waste disposal. London, UK: Chapman & Hall, 1993. Cap. 6.

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.

BANSAL, R.C.; DONNET, J.B.; STOECKLI, F. Active Carbon Marcol Dekker, Inc, New York and Basel, 1988.

BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias Industriais. Ed. CETESB: São Paulo, 1979.

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

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, DF, ago 2010.

BOCCHIGLIERI, M.M. O lixiviado dos aterros sanitários em estações de tratamento dos sistemas públicos de esgotos. Tese de Doutorado. Faculdade de Saúde Pública. USP, 2010.

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, p.147-153, 1997.

BRADY, R.D. (1997). “Activated Carbon Processes.” In: Water Treatment Plant Design. AWWA e ASCE, Califórnia, EUA.377-416

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

CASTILHOS Jr, A.B. PROSAB, Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. Edital 4. Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com Ênfase na Proteção dos Corpos D’água: Prevenção, Geração e Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários. 2006. 494p.

CASTILHOS JUNIOR, A.B. (Coord.) et al. Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte. PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2003.

CASTILHOS JR., A.B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J.A.; JUCÁ, J.F.T.; LANGE, L.C.; GOMES, L.P.; PESSIN, N.; NETO, P.M.S.; ZANTA, V.M. Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d’água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitário. IN: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 494p., 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.

CESAR, A.; SILVA, S.L.R.; SANTOS, A.R. Testes de toxicidade aquática no controle da poluição. Universidade Santa Cecília – UNISANTA – Santos, São Paulo, 1997.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Microbiologia para sistemas de lodos ativados operando em esgotos domésticos. Norma Técnica L1-025, 1985.

CHEN, K.Y.; BOWERMAN, F.R. Mechanisms of leachate formation in sanitary landfills. In: YEN, T.F. (Ed.). Recycling and disposal of solid wastes: industrial, agricultural, domestic. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, Inc, 1974. Cap. 12, p. 349-367.

CHEN, P.H. Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall, and treatment. Environment International, v. 22, n. 2, p. 225-237, 1996.

CHEN, Y.; CHEN, Y,-S.; XY, O.; ZHOU, O. GU, G. Comparison between acclimated and unacllimated biomass affecting anaerobic–aerobic transformations in the biological removal of phosphorus. Process Biochemistry . V.40, p. 723–732, 2005.

CHERNICHARO, C.A.L. Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico em águas residuárias. 2.ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2007. 359 p

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

CIOLA, R.; Fundamentos da Catálise, 1ª ed. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1981.

CLAUDINO, A., MINOZZO, A. P., 2000. Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2000.

COSTA, A. M. Avaliação da influência da salinidade na nitrificação biológica. 2014. 97p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

COSTA C., MÁRQUEZ C. Kinetics of the PACT process. Water Research, v. 32, pp. 107-114. 1998.

COTMAN, M.; GOTVAJN, A.Z. Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. Journal of hazardous materials, v 178, p. 298-305 , 2010.

COUTINHO, A.R.; BARBIERI, F.C.; PAVANI, P.A. Preparação de carvões ativados a partir de fibras de cellulose . In: 2º Encontro brasileiro de adsorção, maio de 1998, Florianópolis , Santa Catarina. Anais de trabalhos apresentados, Leonel T. Pinto (editor), p. 139-144, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

DALZELL, D.J.B.; ALTE, S.; ASPICHUETA, E.; DE LA SOTA, A.; ETXEBARRIA, J.; GUTIERREZ, M.; HOFFMANN, C.C.; SALES, D.; OBST, O.; CRISTOFI, N. A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge. Chemosphere, v. 47, p. 535-545, 2002.

D'ALMEIDA, M.L.O.; VILHENA, A. Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento. IPT/Cempre - Instituto de Pesquisas Tecnológicas - Compromisso Empresarial para Reciclagem. 2ª ed. São Paulo, 2000.

DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de tratamento de água - 2 V. ABES,1566 p. 2 Ed, 2005.

DOS ANJOS, G. D. C. Avaliação do Tratamento de Lixiviado de Aterro de Resíduos Utilizando Sistema Combinado de Lodo Ativado com Adição de Carvão Ativado em Pó e Zeólita – 190 p – Tese (Doutorado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

ECKENFELDER, W.W. Industrial Water Pollution Control. Singapore: McGraw Hill, 1989.

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

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

FARQUHAR, G.J.; ROVERS, F.A. Gas production during refuse decomposition. Water, Air and Soil Pollution, v. 2, n. 4, p. 483-495, 1973.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Na overview of landfill leach ate treatment via activated carbon adsorption process. Journal of Hazardous Materials. v. 171. Malaysia. p. 54-60, 2009.

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.

GUIDOLINI, J.; BARCELLOS, I.; PUGET, F. P.; HALASZ, M. R. T. Arranjos Alternativos para o pré-tratamento do chorume do depósito municipal de Aracruz. Revista Educação e Tecnologia. v. 1,nº 1, p 1 – 11, 2005.

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.

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponivel em <www.iupac.org>. Acesso em 20 de janeiro de 2017.

HARMEL, V.C. Padronização de um teste de toxicidade crônica com a bactéria luminescente Vibrio fischeri para análise de qualidade de águas superficiais. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Regional de Blumenau. Blumenau, 2004

HOLLER, S.; TROSCH, W. Treatment of urban wastewater in a membrane bioreactor at high organic loading rates. Journal of Biotechnology, 2001.

HUR, J.M.; KIM, S.H. Combined adsorption and chemical precipitation process for pretreatment or post-treatment of landfill leachate. KoreanJ. Chem. Eng, v. 17, n.4, p.433 – 437, 2000.

IBAM. Manual Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos, 2001.

JENKINS, D.; RICHARD, M.G.; DAIGGER, G.T. Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming. 2 ed. Michigan, Lewis publishers, 1993.

JoVE Science Education Database. Model Organisms II: Mouse, Zebrafish, and Chick. An Introduction to the Zebrafish: Danio rerio. Journal of Visualized Experiments. Cambridge, doi: 10.3791/5128, 2014.

KARGI, F.; PAMUKOGLU, M.Y. Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leach ate by fed-batch operation. Bioresource Technology. v. 94, Turkey, p. 285-291, 2004.

KAWAHIGASHI, F. Pós-tratamento de Lixiviado de Aterro sanitário por Adsorção em Carvão Ativado Granular com Avaliação Ecotoxicológica. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2012.

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.

MACHADO, C. R. A. Estudo dos Mecanismos Atuantes no Tratamento de Efluentes pelo Processo de Lodos Ativados Combinado com Carvão Ativado. 177 p. – Tese (Doutorado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MAIA, I.S., RESTREPO, J. J. B., CASTILHO JR, A. B., FRANCO, A. B. Avaliação do tratamento biológico de lixiviado de aterro sanitário em escala real na Região Sul do Brasil Evaluation of the biological treatment of landfill leachate Brazilian full-scale system. Engenharia Sanitária Ambiental, v.20, n.4, p 665-675, 2015.

MAIA, L.S. Uso de carvão ativado em pó no tratamento biológico de lixiviado de aterro de resíduos. 2012, 177f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

MAGALHÃES, D.P. & FERRÃO FILHO, A.S. (2008) A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. Oecologia Brasiliensis, v. 12, n. 3, p. 355-381.

MARTTINEN, S.K., KETTUNEN, R.H., SORMUNEM, K.M., SOIMASUO, R.M e RINTALA, J.A. Screening of Physical-Chemical Methods for Removal of Organic Material, Nitrogen and Toxicity from Low Strength Landfill Leachates. Chemosphere, Vol. 46: 851-858, 2002.

MASSCHELEIN, W.J. Adsorption In: Unit Processes in Drinking Water Treatment. Serie Environmental science and pollution control, v.3, pp. 321-363. Dekker, Nova York, EUA. 1992.

McBEAN, E.A.; ROVERS, F.A.; FARQUHAR, G.J. Solid waste landfill engineering and design. Englewood Cliffs, New Jersey, EUA: Prentice-Hall PTR, 1995. 521 p.

MENDES, J.C. Caracterização dos efluentes líquidos, em termo de ecotoxicidade, gerados na disposição de RSU nos aterros do entorno de Criciúma – SC. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental do Extremo Sul Catarinense. Criciúma, 2004.

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.

MORAIS, J.L. Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterros Sanitários. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná – UFPR, 2005.

MORAVIA, W.G . Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. Programa de pós-graduação em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2010.

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.

MORAWE, B.; RAMTEKE, D.S.; VOGELPOHL, A. Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate. Chemical Engineering and processing , v. 34, p. 299-303, 1995.

MORENO-CASTILLA, C., 2004, Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials, Carbon, v. 42, n. 1, pp. 83-94.

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.

MANNARINO, C.F.; FERREIRA, J.A.; MOREIRA, J.C.; BILA, D.M. MAGALHÃES, D.P. Assessment of Combined Treatment of Landfill Urban Solid Waste Leachate and Sewage Using Danio rerio and Daphnia similis. Bull Environ Contam Toxicol. v.85, p.274-278, 2010.

NASCENTES, A. L., Tratamento Combinado de Lixiviado de Aterro Sanitário e Esgoto Doméstico – 166 p. – Tese (Doutorado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

NASCIMENTO FILHO, I.; MÜHLEN, C. V.; CAMARÃO, E. B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por EFS e CG/EM. Química Nova. V. 24, (4), p. 554-556, 2001.

OLIVEIRA, C. S. Avaliação da inibição de salinidade e fenol em lodos ativados e lodos ativados com carvão ativado. 2014. 102p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O.; GOMEC-YANGIN, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. Waste Management. V. 23, p. 441-446, 2003.

PACHECO, J.R. Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançado para o tratamento de percolado de aterro sanitário. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Paraná, SC, 2004.

PERSSON, K.M., VAN PRAAGH, M. e OLSBERG, E. Removal of Heavy Metals from Landfill Leachate by an Artificial Wetland During a Nordic Autum. In: XI International Waste Management and Landfill Symposium. Sardinia, Italy – 2007.

PESSIN, N. Avaliação do processo de degradação dos resíduos sólidos dispostos em duas células-pilotos de aterramento. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Anais, Joinville, 2003.

PINTO, M.S. A coleta e disposição do lixo no Brasil. Rio de Janeiro: FGV, 1979.

RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: review and opportunity, J. Hazard. Mater. v.150, p.468-493, 2008.

REIS, G. G. dos. Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

REZENDE, C.L.; BEAL, L.L.; GIUSTINA, S.V.D.; AVRELLA, M.; LOVATEL, E.R. Respirometria aeróbia como ferramenta para avaliação de toxicidade- Estudo de caso nitrogênio. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. 33., 2012. Saneamento Ambiental: a excelência da gestão como estratégia de sustentabilidade. Salvador: AIDIS, 2012.

RICCO, G.; TOMEI, M. C.; RAMADORI, R.; LAERA, G. Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: comparison between respirometry and Microtox. Water Research, v. 38, p. 2103-2110, 2004.

RIVAS, F. J.; BELTRAN, F.; GIMENO, O.; ACEDO, B.; CARVALHO, F. Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics. Water Research, v37, p.4823-4824, 2003.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders & PorousSolids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press: London, K, San Diego, CA. 1999.

RODRIGUES, F.S.F. Aplicação da Ozonização e do Reativo de Fenton Como Pré-Tratamento de Chorume com os Objetivos de Redução da Toxicidade e do Impacto no Processo Biológico. Rio de Janeiro, RJ, 2004, 90p.

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

SALEM, Z.; HAMOURI, K.; DJEMAA, R. et al. Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. Desalination 220, p.108–114, 2008.

SANT'ANNA JUNIOR, G.L. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro, Interciência, 2010.

SANTOS, A. S. P. Aspectos Técnicos e Econômicos do Tratamento Combinado de Lixiviado de Aterro Sanitário com Esgoto Doméstico em Lagoas de Estabilização. 2010. 233f. Tese de Doutorado. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

SANTOS NETO, P.M.; KOIDE, S.; MATIAS, W.G.; ZANTA, V.M.; CASTILHOS JR, A.B.; FIRTA, I.N.; MAY, M.S.S. Monitoramento da cotaminação provocada por lixiviados de aterros sanitários. CASTILHOS JR. A.B. (cood). Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos de água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

SCHNEIDER, E. L. 93f. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação de Mestrado. Centro de Engenharia e Ciências exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, PR. 2008.

SEGATO, L. M.; SILVA, C. Caracterização do chorume do aterro sanitário de bauru. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

SERAFIM, A.C.; GUSSAKOV, K.C.; SILVA F.; SOBRINHO, G.D.; PELEGRINI, R. Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamentos. Faculdades Integradas Claretianas. Rio Claro. SP. III Fórum de Estudos, 2003.

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.

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

SILVA, F.V.B. Avaliação da Influência da Correção do Teor de Umidade na Degradação Anaeróbia de Resíduos Sólidos Urbanos. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais - DESA/UFMG, 2005.

SILVA, F. B. Tratamento Combinado de Lixiviado de Aterros Sanitários. – 118 p. – Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ŠIR, M.; PODHOLA, M.; PATOCKA, T.; HONZAJKOVA, Z.; KOCUREK, P.; KUBAL, M.; KURAS, M. The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate. Journal of Hazardous Materials. v. 207–208, p. 86–90, 2012.

SNOEYINK, V. Adsorption of organic compounds. In: Water Quality and Treatment: A handbook of communy Water Supplies. Mc Graw Hill, Nova York, EUA, 781-867. 1990.

SPANJERS, H. Respirometry in modeling and control of wastewater treatment. In: BARNETT, M.W.; STENSTROM, M.K.; ANDREWS, J.F. (edit.) Dynamics and control of wastewater systems. v. 6, 2 ed., Technomic Publish Company Inc., Pensilvania, EUA, 1998.

SOUTO, G. A. B. Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”). 371 p. – Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

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

SUESCUN, J.; IRIZAR, I.; OSTOLAZA, X.; AYESA, E. Dissolved oxygen control and simultaneous estimation of oxygen uptake rate in activated-sludge plants. Water Environment Research, v. 70, n.3, p. 316-322, 1998.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Chemical Engineering Monographs. Elsevier,Kodansha, Tokyo, 1980.

TATSI, A.A.; ZOUBOULIS, A.I.; MATIS, K.A.; SAMARAS, P. Coagulation-flocculation pre-treatment of sanitary landfill leachates. Chemosphere, v.53, p.737-744, 2003.

VANROLLEGHEM P.A. Principles of respirometry in activated sludge wastewater treatment. Biomath, p. 1-19, 2002.

VASCONCELOS D. V. Estudo da Tratabilidade do Lixiviado Gerado no Aterro Controlado de Volta Redonda (RJ). – 68 p. - Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

VAZOLLÉR, R. F. Microbiologia de lodos ativados. Série Manuais - CETESB, São Paulo, 1989.

VILHENA A. Lixo municipal: Manual de Gerenciamento Integrado. CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem – 4. ed. – São Paulo (SP): 2018. 316 p. : il. ; 11.264 kbytes

ZOUBOULIS, A.L., CHAI, X., KATSOYIANNIS, I.A. The application of biofloculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. Journal of Environmental Management. V. 70, p. 35 – 41, 2004.

APÊNDICE A – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As Figuras A-1 e A-2 apresentam as isortemas de Freundlich para o lixiviado bruto para o processo de adsorção utilizando carvão ativado em pó para o tempo de 24 horas de contato.

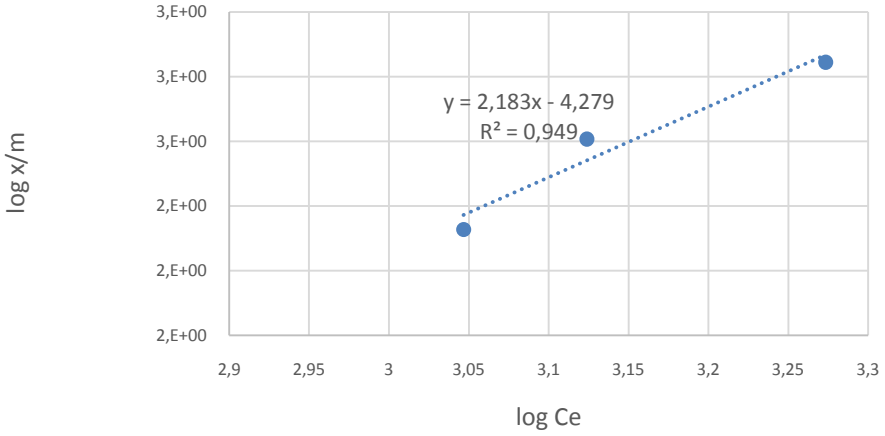


Figura A-1: Isotermas de Freundlich para o processo de Adsorção em CAP - DQO.

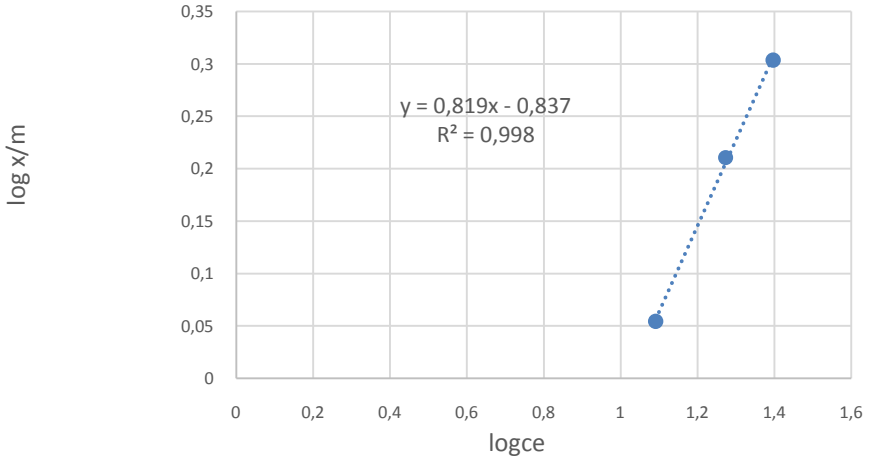


Figura A-2: Isotermas de Freundlich para o processo de Adsorção em CAP – Abs254nm.

As Figuras A-3 e A-4 apresentam as isortemas de Langmuir para o lixiviado bruto para o processo de adsorção utilizando carvão ativado em pó para o tempo de 24 horas de contato.

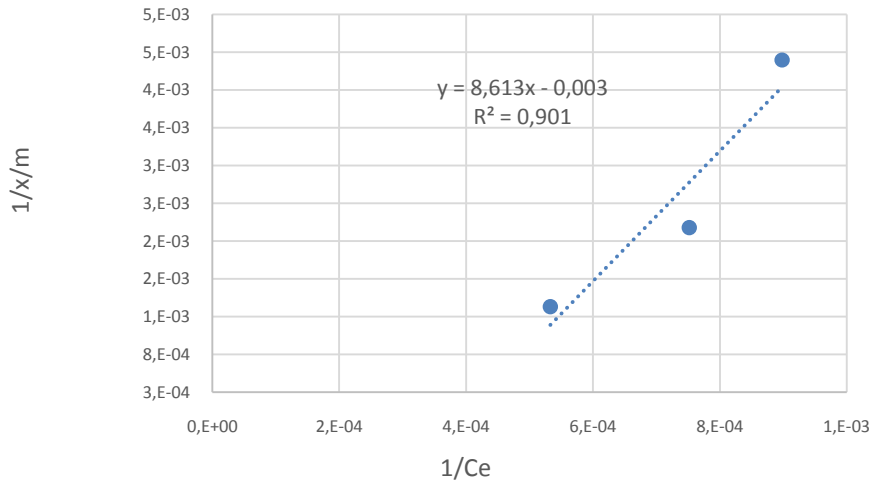


Figura A-3: Isotermas de Langmuir para o processo de Adsorção em CAP - DQO.

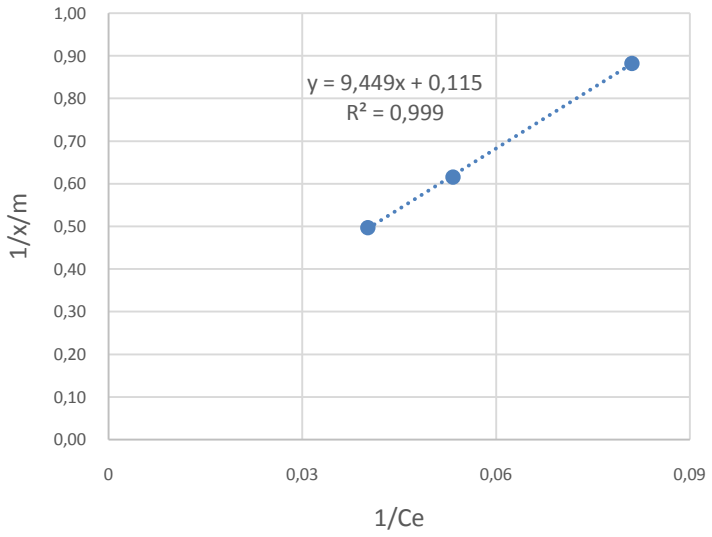


Figura A-4: Isotermas de Langmuir para o processo de Adsorção em CAP – Abs254nm.

As Figuras A-5 e A-6 apresentam as isortemas de Freundlich para o lixiviado biotratado para o processo de adsorção utilizando carvão ativado em pó para o tempo de 24 horas de contato.

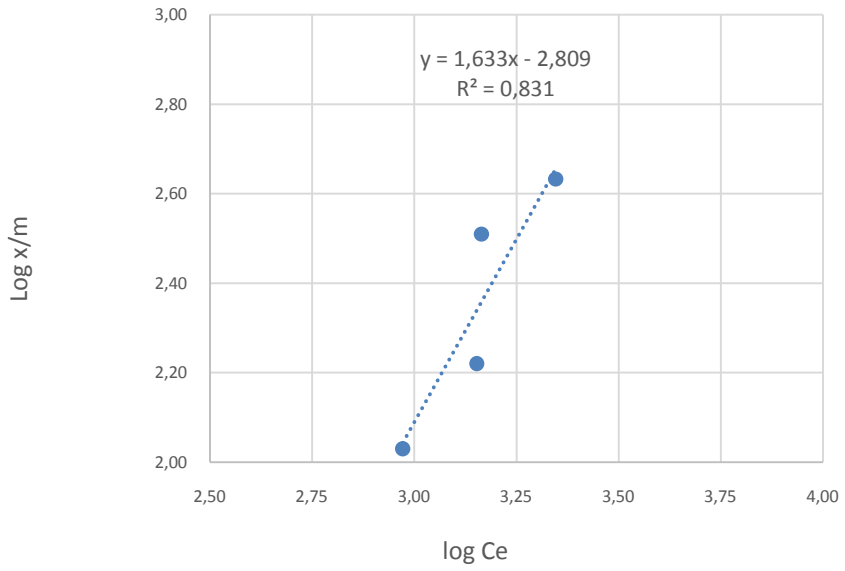


Figura A-5: Isotermas de Freundlich para o processo de Adsorção em CAP - DQO.

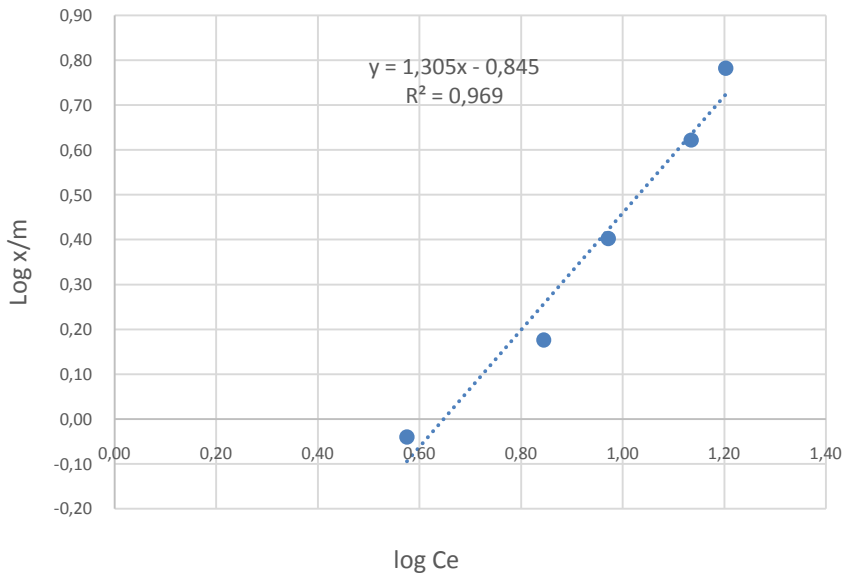


Figura A-6: Isotermas de Freundlich para o processo de Adsorção em CAP – Abs254nm.

As Figuras A-7 e A-8 apresentam as isortemas de Langmuir para o lixiviado biotratado para o processo de adsorção utilizando carvão ativado em pó para o tempo de 24 horas de contato.

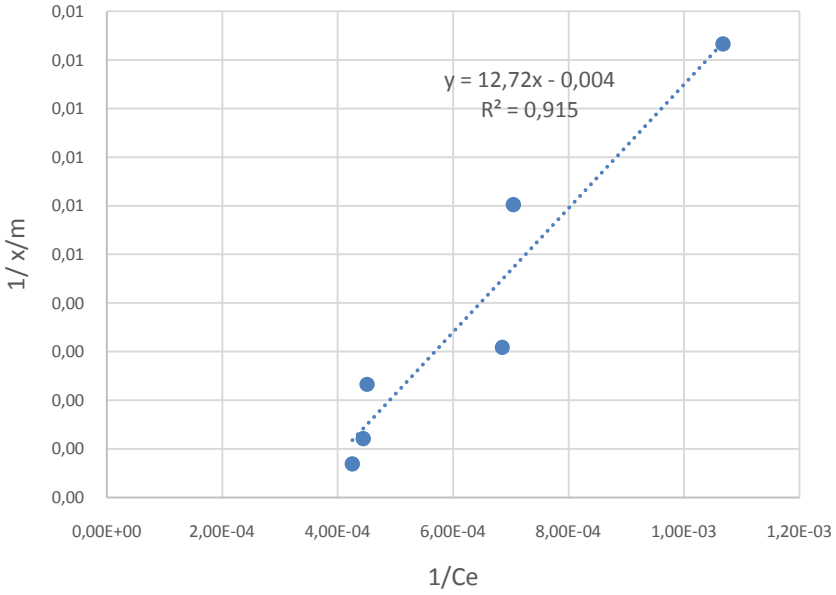


Figura A-7: Isotermas de Langmuir para o processo de Adsorção em CAP - DQO.

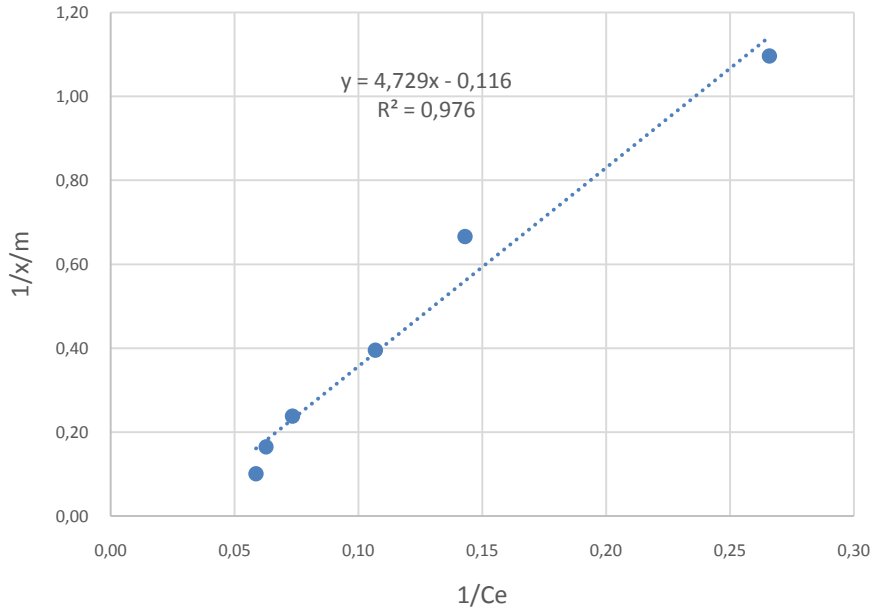


Figura A-8: Isotermas de Langmuir para o processo de Adsorção em CAP–Abs254nm.

APÊNDICE B – VALORES MÉDIOS DA TAXA DE CONSUMO DE OXIGÊNIO

A Tabela B-1 apresenta os valores médios encontrados para a taxa de consumo de oxigênio, utilizada para o cálculo de CE50, concentração de causa redução em 50% de consumo de oxigênio para os microrganismos do lodo ativado.

Tabela B-1 – Valores médios da TCO

Branco *	Abiótico **	125 mL	12,5 mL	0,62 Ml
0,17	0,023	0,057	0,148	0,181

* Branco..... sem a amostra
** Abiótico..... sem lodo