

COMBINAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS E
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO
DE ATERRO SANITÁRIO

Amanda Loreti Hupsel

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Rio de Janeiro

Junho de 2021

COMBINAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS E
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO
DE ATERRO SANITÁRIO

Amanda Loreti Hupsel

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Aprovada por: Prof. Cristiano Piacsek Borges

Prof^a. Fabiana Valéria da Fonseca

Prof. João Bassin

Prof^a. Juacyara Carbonelli Campos

Dr. Dilson Maia Filho

Prof. Gandhi Giordano

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2021

Hupsel, Amanda Loreti

Combinação de Processos de Separação com Membranas e Adsorção em Carvão Ativado para o Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário/ Amanda Loreti Hupsel. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021.

XVI, 153 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 140-150.

1. Lixiviado. 2. Processos de separação com membranas 3. Adsorção em carvão ativado. I. Borges, Cristiano Piacsek *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“O fracasso não é razão para desistir, desde que você continue acreditando.”

Uzumaki Naruto

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e ao meu irmão pelo apoio, compreensão, incentivo e carinho durante todo o mestrado e na escrita deste trabalho. Sem o suporte e a ajuda de vocês, eu não teria conseguido.

Aos meus orientadores, professores Cristiano e Fabiana, por todas as oportunidades e pela aprendizagem, paciência, apoio e exigência ao longo de toda esta jornada, me auxiliando durante o mestrado e no desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os meus amigos que estiveram ao meu lado em todo esse processo, em especial à Marina, Raisal e Paola, que nos momentos mais difíceis me ajudaram a não desistir.

Aos meus amigos da turma de 2019 do PEQ por proporcionarem apoio e bons momentos durante essa difícil jornada do mestrado, tornando nossos dias no PEQ mais leves.

Aos amigos dos laboratórios PAM e LABTARE, pelo convívio, apoio coletivo e todo o auxílio durante os experimentos. Em especial à Gabriella e ao Felipe, que me acompanharam na bancada em algumas etapas deste projeto; à Catia e ao Bob por toda a ajuda; à Jéssica, Larissa e Omayra pelas caronas salvadoras e ótimas conversas; aos amigos da Sala 26 pela amizade, cafés, conversas e apoio.

Aos laboratórios parceiros Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LABTECH) pelas análises de DRX; Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) pelas análises de FTIR e TGA; Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelas análises de MEV; ao Núcleo de Catálise (NUCAT) pela análise de BET; e ao Laboratório de Fluidodinâmica Computacional (LabCFD) pela análise de tamanho de partículas.

À PAM Membranas pelo apoio financeiro e pela disponibilização das amostras utilizadas neste estudo.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

COMBINAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS E
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO
DE ATERRO SANITÁRIO

Amanda Loreti Hupsel

Junho/2021

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Programa: Engenharia Química

Neste estudo foram investigados os processos de adsorção em carvão ativado em pó (CAP), microfiltração, nanofiltração e osmose inversa para desenvolver um tratamento para lixiviados estabilizados gerados em aterros sanitários, visando especialmente a remoção de nitrogênio amoniacal. Etapas de acidificação e precipitação de estruvita também foram avaliadas. Duas principais rotas foram desenvolvidas, combinando acidificação até pH 5 ou adsorção em CAP e precipitação de estruvita com os processos de separação com membranas (PSM). Um CAP comercial foi caracterizado e aplicado ao lixiviado bruto, apresentando alta afinidade pelos compostos orgânicos presentes no lixiviado e capacidade adsortiva de 753 mg.g⁻¹. Foi possível precipitar estruvita após a adsorção apenas com ajuste de pH, em um valor ótimo de 9,5, consumindo cerca de 156 mg.L⁻¹ de fosfato. Ambas as rotas propostas foram capazes de reduzir em mais de 96% parâmetros como turbidez, condutividade iônica, DQO, alcalinidade e nitrogênio amoniacal. Os efluentes gerados apresentaram concentrações de nitrogênio amoniacal enquadradas para o descarte em corpos receptores, conforme resolução CONAMA n° 430/2011 (<20 mg.L⁻¹). A aplicação do CAP e da precipitação permitiu aumentar a eficiência de remoção dos poluentes, em comparação apenas com a aplicação da acidificação, além de melhorar o desempenho dos PSM.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MEMBRANE PROCESSES AND ACTIVATED CARBON ADSORPTION
COMBINATION FOR LANDFILL LEACHATE TREATMENT

Amanda Loreti Hupsel

June/2021

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Department: Chemical Engineering

This study investigates the powdered activated carbon (PAC) adsorption, microfiltration, nanofiltration, and reverse osmosis processes for treating stabilized landfill leachate, aiming especially at the ammonia nitrogen removal. Acidification and struvite precipitation have been also evaluated. Two main routes have been developed, combining acidification to pH 5 or PAC adsorption and struvite precipitation with the membrane separation processes (MSP). A commercial PAC was characterized and used for treating the raw leachate, exhibiting high organic compounds affinity and an adsorption capacity of 753 mg.g⁻¹. It was possible to precipitate struvite after the adsorption with only the pH adjustment to an optimal value of 9.5, consuming about 156 mg.L⁻¹ of phosphate. Both proposed routes were able to reduce parameters such as turbidity, ionic conductivity, COD, alkalinity, and ammonia nitrogen by more than 96%. The concentration of ammonia nitrogen of the generated effluents was within the discharge limits, according to resolution CONAMA No. 430/2011 (<20 mg.L⁻¹). The application of PAC and precipitation increased the pollutants removal efficiency, comparing to only with the application of acidification, besides improving the performance of the MSP.

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	xi
Lista de tabelas.....	xv
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS.....	4
1.2.1 Objetivos específicos.....	4
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	4
CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	7
2.1.1 Características	7
2.1.2 Tecnologias utilizadas no tratamento de lixiviado	8
2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)	12
2.2.1 PSM pressurizados	17
2.2.2 PSM no tratamento de lixiviado.....	21
2.3 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO	27
2.3.1 Princípios da adsorção.....	28
2.3.1.1 Características dos adsorventes	30
2.3.1.2 Quantificação da capacidade adsortiva	31
2.3.1.3 Cinética de adsorção	36
2.3.2 Tratamento de lixiviado com CAP.....	37
2.3.3 Processos combinados.....	41
2.4 PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA EM EFLUENTES	43
CAPÍTULO 3. TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	48
3.1 INTRODUÇÃO	49
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51

3.2.1	Amostragem e metodologia analítica	51
3.2.2	Tratamento com PSM.....	52
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
3.3.1	Caracterização das amostras brutas.....	56
3.3.2	Desempenho da nanofiltração e da microfiltração	57
3.3.3	Desempenho da osmose inversa	60
3.3.4	Caracterização das amostras tratadas	64
3.3.5	Efeito da acidificação.....	67
3.4	CONCLUSÕES.....	69
CAPÍTULO 4. ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E PRECIPITAÇÃO DE		
ESTRUVITA EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO.....		71
4.1	INTRODUÇÃO	72
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
4.2.1	Carvão ativado	74
4.2.1.1	Caracterização do CAP	74
4.2.1.2	Ensaio de adsorção	75
4.2.1.3	Preparo do carvão	76
4.2.1.4	Medição da cinética de adsorção	77
4.2.1.5	Ensaio das isotermas de adsorção	78
4.2.1.6	Análise estatística dos dados	78
4.2.1.7	Estimação dos parâmetros.....	80
4.2.2	Precipitação da estruvita	81
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
4.3.1	Caracterização da amostra de lixiviado bruto.....	84
4.3.2	Caracterização do CAP	85
4.3.3	Cinética de adsorção.....	90
4.3.4	Ensaio de adsorção	91
4.3.4.1	Isotermas de adsorção	91
4.3.4.2	Análise estatística dos dados	95
4.3.4.3	Estimação de parâmetros	98
4.3.5	Precipitação da estruvita em diferentes pHs	102

4.3.6	Características dos precipitados.....	107
4.3.7	Precipitação em pH 9,5	111
4.4	CONCLUSÕES.....	114
CAPÍTULO 5. COMBINAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS, ADSORÇÃO EM CAP E PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA.....		116
5.1	INTRODUÇÃO	117
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	119
5.2.1	Metodologia analítica	119
5.2.2	Experimentos com CAP.....	120
5.2.2.1	Coluna de leito fixo	120
5.2.2.2	Regeneração química do CAP.....	122
5.2.3	Tratamento completo	123
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	124
5.3.1	Efeito do tratamento com CAP no MFI.....	124
5.3.2	Tratamento em coluna de CAP.....	125
5.3.3	Regeneração química do CAP	127
5.3.4	Desempenho dos PSM.....	130
5.3.5	Caracterização das amostras tratadas.....	133
5.4	CONCLUSÕES.....	136
CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS		137
6.1	CONCLUSÕES GERAIS.....	137
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS		140
APÊNDICE A		151
APÊNDICE B		153

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração de um aterro sanitário.	1
Figura 2: Principais tecnologias utilizadas no tratamento de lixiviados de aterro sanitário.	9
Figura 3: Representação esquemática de um processo de separação por membrana.	13
Figura 4: Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas.	14
Figura 5: Comparação entre os modos de filtração.	15
Figura 6: Fenômeno da polarização de concentração.	16
Figura 7: Remoção de incrustações em uma membrana da superfície de uma membrana porosa através da retrolavagem.	19
Figura 8: Processo de osmose e osmose inversa.	20
Figura 9: Rejeição salina nas membranas de nanofiltração.	21
Figura 10: Estrutura de um módulo do tipo placa-quadro (DTRO).	22
Figura 11: Representação do processo de adsorção em uma partícula de carvão ativado.	29
Figura 12: Classificação das isotermas de vapor.	31
Figura 13: Representação do balanço de massa no processo de adsorção.	32
Figura 14: Formatos mais comuns de isotermas de adsorção.	33
Figura 15: Distribuição iônica do ácido fosfórico (H_3PO_4) e da amônia (NH_3) em diferentes pHs.	45
Figura 16: Equilíbrio do nitrogênio amoniacal em função do pH da solução à 25°C.	50
Figura 17: Rotas aplicadas no tratamento das amostras de lixiviado.	53
Figura 18: Diagrama esquemático da unidade de bancada de microfiltração. 1- manômetro; 2- bomba de diafragma.	54
Figura 19: Fotografia do módulo de microfiltração utilizado nos experimentos.	54

Figura 20: Diagrama do sistema de bancada utilizado nos processos de nanofiltração e osmose inversa.	56
Figura 21: Permeabilidade das membranas ao longo do tempo de MF das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) à pressão negativa de 0,5 bar e retrolavagem a 30s/15 min.	58
Figura 22: Permeabilidade das membranas ao longo do tempo de NF das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 20 LHM.	59
Figura 23: Relação entre a permeabilidade e o grau de recuperação ao longo do tempo de NF das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 20 LHM.	59
Figura 24: Permeabilidade das membranas ao longo do tempo de OI-I das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 25 LHM.	61
Figura 25: Relação entre a permeabilidade e o grau de recuperação ao longo do tempo de OI-I das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 25 LHM.	61
Figura 26: Permeabilidade das membranas ao longo do tempo de OI-II das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 25 LHM.	62
Figura 27: Relação entre a permeabilidade e o grau de recuperação ao longo do tempo de OI-II das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 25 LHM.	62
Figura 28: Fotografias das amostras obtidas após cada etapa do tratamento da Rota 2 para a Amostra B.	66
Figura 29: Relação entre a permeabilidade e o grau de recuperação ao longo do tempo de OI-I (a) e OI-II (b) da amostra A para as Rotas 2 e 3 a um fluxo constante de 25 LHM.	68
Figura 30: Relação entre a permeabilidade e o grau de recuperação ao longo do tempo de OI-II da amostra A para as Rotas 2 e 4 a um fluxo constante de 25 LHM.	68
Figura 31: Sal precipitado espontaneamente no lixiviado após tratamento com CAP.	82
Figura 32: Resumo dos ensaios de precipitação de estruvita realizados em diferentes pHs.	83
Figura 33: Histograma da distribuição do tamanho de partícula do C118 apresentada como porcentagem de volume.	85
Figura 34: Isoterma BET do carvão ativado com adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K.	87

Figura 35: Fotomicrografias do carvão ativado C118 nas ampliações de 500x (a), 5.000 (b) e 30.000 (x).....	88
Figura 36: Curva de perda de massa e da derivada obtidas na análise de TGA para o C118.....	89
Figura 37: Espectro de FTIR em transmitância para o carvão C118.	90
Figura 38: Amostras de lixiviado após ensaios de adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado.....	92
Figura 39: Isoterma de adsorção de compostos que geram cor verdadeira de amostra de lixiviado em CAP.	93
Figura 40: Isoterma de adsorção de compostos que geram Abs ₂₅₄ de amostra de lixiviado em CAP.	93
Figura 41: Isoterma de adsorção de COT de amostra de lixiviado em CAP.	93
Figura 42: Variância dos valores experimentais obtidos no experimento de adsorção.....	96
Figura 43: Médias amostrais, desvios padrões e limites inferior e superior da média amostral da cor verdadeira para os experimentos de adsorção.	98
Figura 44: Região de confiança elíptica (linha vermelha) e de verossimilhança obtida pelo Enxame de Partículas (pontos).....	100
Figura 45: Valores médios de C _e (cor verdadeira) preditos pelo modelo com os desvios padrões e intervalo inferior e superior.....	101
Figura 46: Comparação entre os dados calculados do modelo e os dados observados experimentalmente.....	101
Figura 47: Concentração de fosfato e pH ao longo do tempo de precipitação da estruvita em lixiviado, em diferentes pHs.	104
Figura 48: Remoção de íons do lixiviado após os ensaios de precipitação de estruvita, em diferentes pHs.	106
Figura 49: Difractogramas dos precipitados gerados em comparação com padrão de estruvita.	108
Figura 50: Espectros de FTIR dos precipitados gerados em diferentes pHs.	109
Figura 51: Espectros de MEV-EDS para os precipitados em diferentes pHs....	109
Figura 52: Fotomicrografias para os precipitados em diferentes pHs com ampliação de 600x.	110
Figura 53: Concentração de fosfato e pH ao longo do tempo de precipitação da estruvita em lixiviado em pH 9,5.	112

Figura 54: Espectro de EDS do precipitado formado após adsorção em carvão ativado e ajuste do pH para 9,5.....	113
Figura 55: Fotomicrografia do precipitado formado após adsorção em carvão ativado e ajuste do pH para 9,5.....	113
Figura 56: Difratoograma do precipitado gerado em pH 9,5 em comparação com difratoograma padrão de estruvita.	114
Figura 57: Típica curva de ruptura cara carvão ativado mostrando o movimento da zona de transferência de massa com o volume de efluente tratado.	118
Figura 58: Diagrama do sistema utilizado para medição do MFI.....	120
Figura 59: Diagrama do tratamento em coluna de carvão ativado.	121
Figura 60: Principais etapas utilizadas no tratamento proposto na Rota 5.	123
Figura 61: Volume filtrado ao longo do tempo e valores de MFI calculados para as amostras de lixiviado bruto e tratadas por CAP.....	124
Figura 62: Curva de ruptura de adsorção de cor de lixiviado em CAP.....	125
Figura 63: Fotografia das misturas das alíquotas de lixiviado coletadas durante a adsorção em coluna de CAP.	126
Figura 64: Fotografia das amostras tratadas pelo CAP regenerado em diferentes soluções.	128
Figura 65: Fotografia das amostras tratadas pelo CAP regenerado em soluções de H ₃ PO ₄	130
Figura 66: Permeabilidade das membranas ao longo do tempo de MF do lixiviado tratado por adsorção em CAP e precipitação de estruvita, à uma pressão negativa de 0,5 bar e retrolavagem a 30s/15 min, para as Rotas 1, 2 e 5.....	131
Figura 67: Permeabilidade ao longo do tempo (a) e grau de recuperação em relação à permeabilidade (b) das membranas durante NF a um fluxo constante de 20 LHM.....	132
Figura 68: Permeabilidade ao longo do tempo (a) e grau de recuperação em relação à permeabilidade (b) das membranas durante OI-I a um fluxo constante de 25 LHM para as Rotas 1, 2 e 5.	132
Figura 69: Permeabilidade ao longo do tempo (a) e grau de recuperação em relação à permeabilidade (b) das membranas durante OI-II a um fluxo constante de 25 LHM para as Rotas 1, 2 e 5.	132
Figura 70: Fotografias das amostras obtidas após cada etapa do tratamento da Rota 5.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições para o lançamento de efluentes descritas na legislação CONAMA n° 430/211.	2
Tabela 2: Características gerais de lixiviados de aterros sanitários ao longo do tempo.	7
Tabela 3: Eficiência de tratamento de lixiviado de acordo com a idade do lixiviado.	11
Tabela 4: Características dos processos com membranas cuja força motriz de separação é o gradiente de pressão.	18
Tabela 5: Desempenho de diferentes carvões ativados e adsorvatos relatados na literatura.	39
Tabela 6: Composição média dos parâmetros físico-químicos analisados para amostras de lixiviado bruto A e B.	56
Tabela 7: Rejeição salina obtida após o final dos experimentos de NF.	60
Tabela 8: Rejeição salina obtida após o final dos experimentos de OI.	63
Tabela 9: Composição média dos parâmetros físico-químicos analisados para o lixiviado A bruto e após cada tratamento aplicado.	64
Tabela 10: Composição média dos parâmetros físico-químicos analisados para o lixiviado B bruto e após cada tratamento aplicado.	64
Tabela 11: Redução média dos parâmetros analisados ao fim do tratamento completo para ambas as amostras de lixiviado e Rotas 1 e 2 em relação ao lixiviado bruto.	67
Tabela 12: Concentração de nitrogênio amoniacal (mg.L^{-1}) para cada rota avaliada.	69
Tabela 13: Especificações do C118 fornecidas pela fabricante.	74
Tabela 14: Composição da amostra de lixiviado bruto coletada no aterro sanitário A.	84
Tabela 15: Valores dos parâmetros calculados a partir da curva de distribuição granulométrica do carvão C118.	86
Tabela 16: Área específica, volume de poro e tamanho de poro calculados a partir da isoterma BET e modelos BET, Langmuir, t-plot e BJH.	87

Tabela 17: Resultados experimentais obtidos no experimento de cinética de adsorção.....	91
Tabela 18: Média dos valores obtidos na caracterização da amostra de lixiviado após ensaios de adsorção em CAP, em diferentes concentrações.	92
Tabela 19: Resultados dos testes F realizados entre as variâncias para cada medida de cor verdadeira obtida nas réplicas experimentais.	96
Tabela 20: Análise estatística dos dados experimentais de cor verdadeira obtidos nos experimentos de adsorção.	97
Tabela 21: Resultado da estimação de parâmetros para o modelo de Langmuir.	98
Tabela 22: Matriz de covariância dos parâmetros.....	99
Tabela 23:Matriz de correlação dos parâmetros.	99
Tabela 24: Média amostral, intervalo de confiança e desvios padrões dos valores experimentais de C_e e dos valores preditos pelo modelo.....	101
Tabela 25: Caracterização do lixiviado bruto e a média dos valores após cada adsorção em carvão e acidificação.	103
Tabela 26: Concentrações de fosfato consumido em diferentes pHs.....	105
Tabela 27: Dados do experimento em coluna de CAP C118.	122
Tabela 28: Condições utilizadas nos experimentos de regeneração do CAP. ...	123
Tabela 29: Caracterização do lixiviado bruto, após adsorção em CAP e após adsorção em CAP saturado (até $C/C_0 = 64,8$ para cor verdadeira).....	127
Tabela 30: Condições de regeneração do CAP e resultados de cor verdadeira, Abs_{254} e COT do lixiviado após o tratamento em CAP regenerado.	128
Tabela 31: Cor verdadeira, Abs_{254} e COT do lixiviado após o tratamento em CAP regenerado com diferentes quantidades com solução aquosa de H_3PO_4 a 10%.	129
Tabela 32: Rejeição salina medida após o final dos experimentos de NF, OI-I e OI-II.....	133
Tabela 33: Composição média dos parâmetros físico-químicos analisados para o lixiviado bruto e após os tratamentos aplicados.....	134
Tabela 34: Redução média dos parâmetros analisados ao fim do tratamento completo para ambas a Rota 5 em relação ao lixiviado bruto.....	135

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Anualmente, mais de 1,3 bilhões de toneladas de resíduos sólidos são produzidas no mundo, e com o crescimento inevitável da população, este número só tende a aumentar (SHAH et al., 2017). O aterro sanitário é a forma mais utilizada mundialmente para a disposição de resíduos sólidos municipais. De acordo com a norma técnica NBR 8419/1992, o aterro sanitário é uma técnica de disposição dos resíduos sólidos urbanos no solo. Este método visa confinar os resíduos sólidos à menor área possível, reduzindo-os a menores volumes e cobrindo-os com camadas de terra a determinados intervalos. A Figura 1 ilustra um aterro sanitário típico.

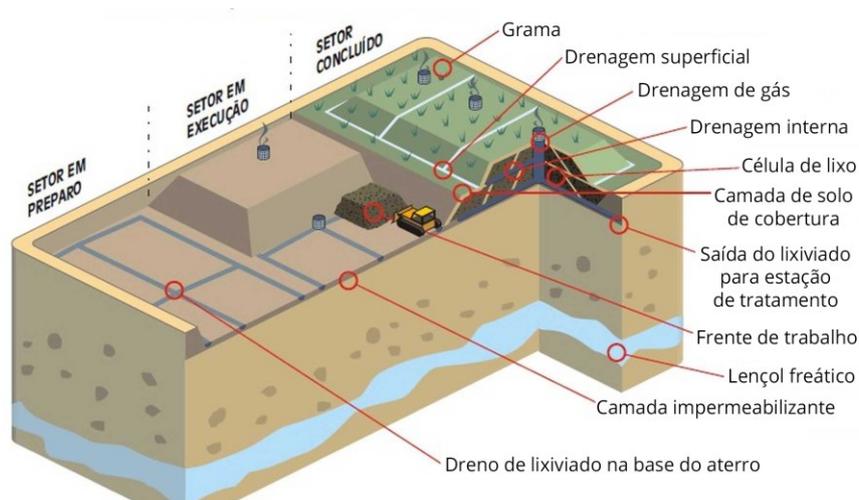


Figura 1: Ilustração de um aterro sanitário. Fonte: Adaptado de ATERRO, 2020.

Um dos maiores impactos ambientais causados pelos aterros sanitários é a geração de um resíduo líquido denominado lixiviado. Este líquido é originado da degradação da fração orgânica dos resíduos sólidos, da percolação de água de chuva e da umidade natural dos resíduos. A composição química e microbiológica do lixiviado é muito complexa e variável. No geral, os lixiviados possuem uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, tais como ácidos húmicos, nitrogênio amoniacal, xenobióticos, sais inorgânicos e metais pesados

(TAŁAŁAJ; BIEDKA; BARTKOWSKA, 2019). Devido à sua complexa e variável composição, o lixiviado é um efluente de difícil tratamento.

A composição do lixiviado pode variar de acordo com a qualidade dos resíduos sólidos e as características e idade do aterro sanitário (AHMAD et al., 2018; PENG, 2017). Ao longo do tempo de vida do aterro, a composição média do lixiviado modifica-se. Quanto mais antigo, maiores são as concentrações de componentes orgânicos recalcitrantes e nitrogênio amoniacal. A biodegradabilidade diminui consideravelmente, o que acaba aumentando a dificuldade de tratamento.

O lixiviado é gerado durante todos os anos de funcionamento de um aterro sanitário, e ainda por centenas de anos após o seu desligamento (BRENNAN et al., 2017). O volume de lixiviado gerado é muito variável, de acordo com o clima do local e a umidade dos resíduos, mas, em média, gera-se em torno de 20 a 30% do volume de resíduos sólidos dispostos diariamente num aterro sanitário (YOUICAL, 2018). No Brasil, as temperaturas elevadas e o grande volume de precipitação resultantes do clima tropical favorecem ainda mais a formação de lixiviado (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019).

O lixiviado é um líquido extremamente poluente, e pode causar sérios danos ambientais em águas subterrâneas e superficiais. O tratamento apropriado do lixiviado gerado nos aterros sanitários é essencial, pois o impacto ambiental causado pelo descarte indevido de lixiviado no meio ambiente é altamente preocupante. O lixiviado tratado deve atender aos requisitos dispostos na legislação brasileira CONAMA n° 430/2011 para o descarte de efluentes em corpos receptores, cujas algumas das principais exigências estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições para o lançamento de efluentes descritas na legislação CONAMA n° 430/211.

Parâmetro	Limites
pH	Entre 5 a 9
Temperatura	Inferior a 40°C
Materiais sedimentáveis	Até 1 mL.L ⁻¹ em teste de cone <i>Inmoff</i> (1h)
Óleos e graxas minerais	Até 20 mg.L ⁻¹
Óleos vegetais e gorduras animais	Até 50 mg.L ⁻¹
Materiais flutuantes	Ausentes
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	Remoção mínima de 60%
Nitrogênio amoniacal	Inferior a 20 mg.L ⁻¹

No geral, é necessária a utilização de diversas tecnologias que combinam processos físicos, químicos e biológicos para o tratamento eficaz de lixiviado. Há uma grande demanda por tratamentos flexíveis, economicamente viáveis e que possam ser aplicados a lixiviados com diferentes características, sobretudo no tratamento de lixiviados estabilizados.

Um dos processos mais eficientes para o tratamento de lixiviado é a osmose inversa. A osmose inversa é capaz de remover mais de 98% de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes no lixiviado (CINGOLANI, D *et al.*, 2018; PENG, 2017). Outros processos com membranas também podem ser utilizados, como por exemplo a nanofiltração, que também remove eficientemente muitos contaminantes presentes no lixiviado. Um dos maiores problemas dos processos com membranas quando aplicados no tratamento de lixiviado é a queda do fluxo permeado, devido à formação de incrustações na superfície das membranas, principalmente causadas pela grande concentração de compostos orgânicos.

A utilização de um pré-tratamento adequado pode minimizar o impacto das incrustações, viabilizando a utilização dos processos com membranas. Dentre os muitos processos existentes para remoção de compostos orgânicos, a adsorção por carvão ativado é descrita como sendo muito eficiente, e capaz de remover os compostos orgânicos recalcitrantes presentes sobretudo em lixiviados estabilizados. Assim, a aplicação de carvão ativado como pré-tratamento poderia minimizar a concentração de compostos orgânicos, melhorando o desempenho dos processos com membranas.

Neste contexto, este estudo busca combinar processos de separação com membranas e a adsorção por carvão ativado para o tratamento de lixiviados gerados em aterro sanitário. Também foram avaliadas etapas adicionais, tais como acidificação e precipitação de estruvita, a fim de aumentar a eficiência geral do tratamento. O intuito é propor um tratamento que seja eficiente para lixiviados de diferentes características, principalmente para lixiviados estabilizados, e avaliar o desempenho e a otimização das diferentes etapas adotadas.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo é desenvolver um tratamento para lixiviados provenientes de aterros sanitários a partir da combinação de processos de separação com membranas e a adsorção em carvão ativado.

1.2.1 Objetivos específicos

- Avaliar o desempenho dos processos de separação com membranas no tratamento de amostras de lixiviado;
- Caracterizar o carvão ativado em pó selecionado para a etapa de adsorção e investigar a sua capacidade adsorptiva para componentes presentes no lixiviado;
- Investigar a precipitação espontânea de estruvita e as características dos precipitados gerados após a aplicação do carvão ativado em diferentes pHs;
- Investigar o efeito de etapas de acidificação da alimentação, adsorção em carvão ativado e/ou precipitação de estruvita no desempenho dos processos de separação com membranas;
- Avaliar a eficiência de remoção de poluentes nas rotas de tratamento propostas, sobretudo do nitrogênio amoniacal.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada em 7 capítulos. O Capítulo 2 é uma revisão da literatura acerca dos processos que foram utilizados nas diversas etapas deste estudo. Os resultados experimentais foram divididos em três principais capítulos, sendo estes os Capítulos 3, 4 e 5. O conteúdo dos capítulos foi dividido conforme a necessidade da investigação dos processos adotados. O Capítulo 3 mostra os resultados experimentais dos processos com membranas propostos inicialmente como tratamento, delimitando suas principais limitações.

No Capítulo 4 foram exploradas técnicas para complementação dos tratamentos propostos no Capítulo 3, de forma a minimizar as limitações identificadas. As técnicas selecionadas foram a adsorção em carvão ativado e a precipitação de estruvita. O Capítulo 5 explora a combinação das técnicas avaliadas nos capítulos anteriores. Por fim, o Capítulo 6 resume as principais conclusões obtidas destes estudos, e sugere recomendações para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA

O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica acerca do lixiviado e dos processos utilizados em cada etapa de tratamento. As principais características e tecnologias utilizadas no tratamento do lixiviado serão apresentadas. A revisão dos processos de separação com membranas tem como ênfase os processos cuja força motriz é a diferença de pressão, e suas aplicações no tratamento de lixiviado relatadas na literatura. Foram descritos os princípios da adsorção por carvão ativado, seu desempenho no tratamento de lixiviado e o efeito da combinação de carvão ativado com os processos com membranas. Por fim, a fundamentação teórica acerca da precipitação de estruvita em efluentes foi descrita, assim como as características dos precipitados gerados a partir de lixiviados de aterros sanitários.

2.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

2.1.1 Características

O lixiviado, também denominado chorume, é um líquido escuro e altamente poluente, produzido a partir da degradação da fração orgânica dos resíduos sólidos dispostos em aterros sanitários em combinação com a sua umidade natural e com a percolação de água da chuva através dos resíduos. A composição química e microbiológica do lixiviado é muito complexa e variável, podendo conter, em geral, uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, tais como ácidos húmicos, nitrogênio amoniacal, xenobióticos, sais inorgânicos e metais pesados (TAŁAŁAJ; BIEDKA; BARTKOWSKA, 2019).

A composição do lixiviado pode variar de acordo com a qualidade dos resíduos sólidos e as características e idade do aterro sanitário (AHMAD *et al.*, 2018; PENG, 2017). A Tabela 2 apresenta a variação das características do lixiviado de acordo com a idade do aterro sanitário.

Tabela 2: Características gerais de lixiviados de aterros sanitários ao longo do tempo.

Parâmetro	Jovem	Intermediário	Estabilizado
Idade (anos)	<5	5-10	> 10
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
Demanda química de oxigênio (DQO) (mg.L ⁻¹)	>15.000	4.000-15.000	<4.000
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)/DQO	0,5-1	0,1-0,5	<0,1
NH ₃ -N (mg.L ⁻¹)	<400	-	>400
Carbono orgânico total (TOC)/DQO	<0,3	0,3-0,5	>0,5
Metais pesados (mg.L ⁻¹)	>2	<2	<2
Biodegradabilidade	Alta	Média	Baixa

Fonte: Adaptado de KURNIAWAN; LO; CHAN (2006).

Em geral, lixiviados jovens são caracterizados por altas demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (4.000 a 13.000 mg.L⁻¹) e demanda química de oxigênio (DQO) (30.000 a 60.000 mg.L⁻¹), quantidade moderada de nitrogênio amoniacal e constituição majoritária de ácidos graxos voláteis biodegradáveis (PENG, 2017). Ao longo do tempo, o índice DBO/DQO decai, pois a porção não-biodegradável da DQO mantém-se praticamente constante (TAŁAŁAJ; BIEDKA; BARTKOWSKA, 2019).

Um dos principais poluentes do lixiviado é o nitrogênio amoniacal, presente devido à desaminação de aminoácidos durante a destruição dos compostos orgânicos. Lixiviados mais antigos são ricos em nitrogênio amoniacal, devido à hidrólise e fermentação da fração nitrogenada dos substratos biodegradáveis (TAŁAŁAJ; BIEDKA; BARTKOWSKA, 2019). Além disso, ácidos húmicos e fúlvicos são produzidos em grande quantidade devido à degradação anaeróbia (AHMAD *et al.*, 2018).

O lixiviado é produzido nos aterros sanitários durante todos os seus anos de funcionamento e ainda por centenas de anos após o seu desligamento (BRENNAN *et al.*, 2017). O volume de lixiviado produzido varia de acordo com as características de cada aterro sanitário, mas, no geral, as temperaturas elevadas e o grande volume de precipitação resultantes do clima tropical brasileiro favorecem a formação de lixiviado (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). As características variáveis de biodegradabilidade e concentração de nitrogênio amoniacal, assim como a grande quantidade de diferentes contaminantes, tornam o lixiviado gerado em aterros sanitários um efluente de difícil tratamento. Desta forma, é essencial o desenvolvimento de tratamentos eficientes e economicamente viáveis para o tratamento de lixiviados em países em desenvolvimento, como o Brasil.

2.1.2 Tecnologias utilizadas no tratamento de lixiviado

A escolha do processo mais adequada para o tratamento de um determinado lixiviado é dependente de suas características, sendo em geral utilizadas tecnologias que combinam processos físicos, químicos e biológicos. De acordo com Torretta *et al.* (2016), os tratamentos mais utilizados geralmente estão classificados em três grupos, sendo estes:

- a) Processos biológicos aeróbios ou anaeróbios;
- b) Processos químicos e físicos;
- c) Combinação de processos físico-químicos e biológicos.

A Figura 2 apresenta os principais processos utilizados no tratamento de lixiviado. Além dos processos apresentados, é comum o tratamento combinado

de lixiviado em estações de tratamento de esgoto sanitário, sobretudo em países em desenvolvimento (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019; LIPPI *et al.*, 2018). Neste caso, é tratada a mistura do esgoto sanitário com o lixiviado, este normalmente em menores concentrações em relação ao esgoto. Este método diminui os custos de tratamento, mas pode ser prejudicial ao meio ambiente, pois o tratamento de esgoto sanitário não é adequado a todos os tipos de lixiviado.

Para aterros sanitários jovens e com alta concentração de DBO, o tratamento biológico é o mais utilizado, devido à sua simplicidade, confiabilidade e efetividade (AHMAD *et al.*, 2018; PENG, 2017). Os processos biológicos consistem na biodegradação dos compostos orgânicos por microrganismos e são categorizados como aeróbios ou anaeróbios, dependendo da necessidade de oxigênio dos microrganismos utilizados.

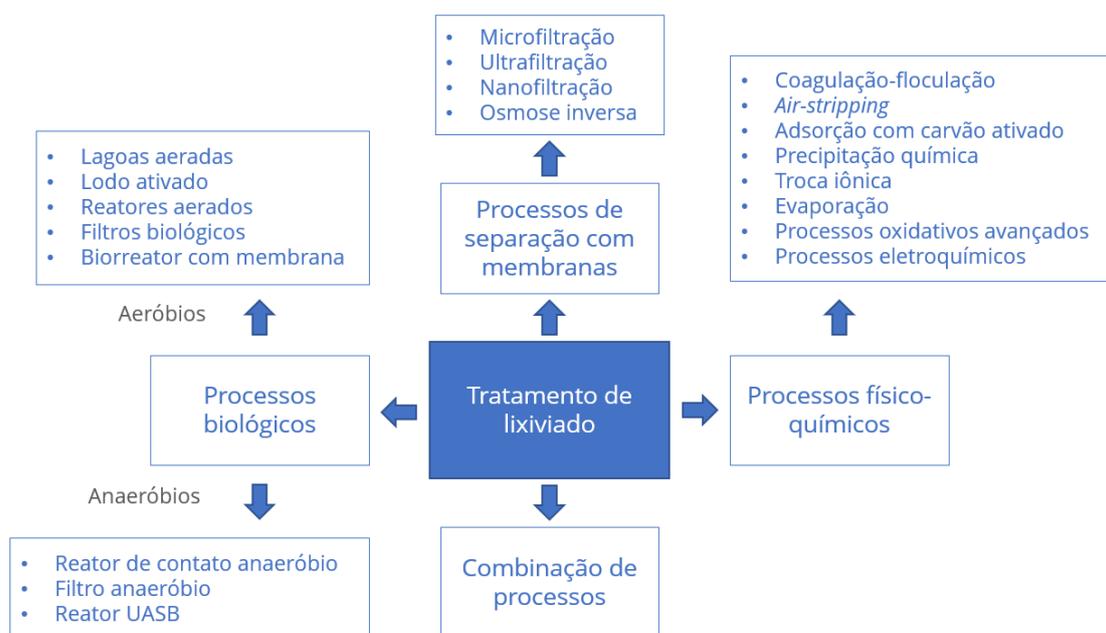


Figura 2: Principais tecnologias utilizadas no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Fonte: Elaboração própria.

De acordo com a concentração de amônia e dos compostos orgânicos refratários, o uso dos processos biológicos pode resultar em baixas remoções de compostos orgânicos, requerendo a utilização de tratamentos complementares (TORRETTA *et al.*, 2016). Da mesma forma, o processo torna-se mais ineficiente à medida que a biodegradabilidade decresce com a idade do aterro sanitário. Além disso, o tratamento pode vir a apresentar altos custos em situações

específicas, devido à necessidade de altos períodos de retenção hidráulica (LIPPI *et al.*, 2018).

A utilização de processos físico-químicos surgiu da necessidade de aumentar a eficiência dos processos biológicos. Geralmente, os processos físico-químicos são utilizados após o processo biológico, especialmente em lixiviados estabilizados (LIPPI *et al.*, 2018; TORRETTA *et al.*, 2016). Como apresentado na Figura 2, diversos tipos de tratamentos físico-químicos podem ser utilizados, cada um contendo características únicas e contribuindo de forma diferente na remoção de compostos específicos. A combinação de processos biológicos com processos físico-químicos pode ser altamente efetiva. Porém, dependendo dos processos requeridos e de suas condições de operação, muitas vezes a utilização pode ser inviável devido ao alto custo do tratamento.

Os processos físico-químicos mais utilizados são a coagulação-floculação, utilizado normalmente para remoção de turbidez e DQO; o *air stripping* para remoção de amônia; a troca-iônica, para remoção de íons e matéria orgânica; a adsorção em carvão ativado, para remoção de DQO, toxinas, cor, odor, cloro e fenóis; e os processos oxidativos avançados, que são capazes de remover matéria orgânica recalcitrante e compostos refratários (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019; LIPPI *et al.*, 2018; TORRETTA *et al.*, 2016).

Os processos de separação com membranas (PSM) muitas vezes são categorizados como processos físico-químicos, porém, como apresentam suas próprias peculiaridades, são frequentemente separados em uma categoria própria. Os PSM são muito eficientes, além de possuírem diversas vantagens tais como unidades compactas, flexibilidade e simplicidade de operação. Os principais PSM utilizados no tratamento de lixiviado são a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa.

A microfiltração e a ultrafiltração são comumente utilizadas como pré-tratamento de outros processos para a remoção de sólidos suspensos, colóides, microrganismos e matéria orgânica – este último com eficiência limitada (RENOU *et al.*, 2008). Os processos de UF e MF também são utilizados em biorreatores com membranas. A nanofiltração pode ser bastante efetiva na remoção de materiais pesados, devido à sua capacidade de remoção de íons multivalentes. A osmose inversa é capaz de remover uma grande variedade de compostos com alta eficiência de remoção (acima de 98%), e por isto é um dos

processos mais eficientes no tratamento de lixiviado (CINGOLANI, D *et al.*, 2018; CINGOLANI, Diego; EUSEBI; BATTISTONI, 2017; PENG, 2017; RAMASWAMI; BEHRENDT; OTTERPOHL, 2018).

A eficiência das tecnologias de acordo com a idade do lixiviado está apresentada na Tabela 3. É possível observar que nem todos os tratamentos são adequados para lixiviados em idades intermediárias e avançadas. São poucas as tecnologias eficientes no tratamento de lixiviados estabilizados, sendo estes os lixiviados de mais difícil tratamento. Dentre os métodos apresentados, o principal utilizado mundialmente no tratamento de lixiviado é o tratamento biológico aeróbio, associado à tratamentos físico-químicos tais como coagulação/floculação, carvão ativado, filtro de areia e os processos com membranas (AHMAD *et al.*, 2018).

Tabela 3: Eficiência de tratamento de lixiviado de acordo com a idade do lixiviado. Fonte: Adaptado de COSTA, ALFAIA e CAMPOS (2019).

Tratamento de lixiviado	Idade do lixiviado		
	Jovem (< 5 anos)	Intermediário (5-10 anos)	Estabilizado (>10 anos)
Cotratamento com esgoto doméstico	A	B	C
Reciclo	A	B	C
Processo biológico aeróbio	A	B	C
Processo biológico anaeróbio	A	B	C
Evaporação natural	A	A	A
Coagulação/floculação	C	B	B
Precipitação química	C	B	C
Adsorção em carvão	C	B	A
Oxidação	C	B	B
<i>Air stripping</i>	C	B	B
Troca iônica	A	A	A
Microfiltração	C	-	-
Ultrafiltração	C	-	-
Nanofiltração	A	A	A
Osiose inversa	A	A	A

Legenda: A – bom; B – regular; C – ruim.

No caso brasileiro, Costa *et al.* (2019) relatam que o tratamento biológico é o método mais comum, especialmente o tratamento em lagoas de estabilização. Além disso, utiliza-se com frequência outros métodos convencionais de tratamento biológico, tais como lodo ativado e filtros biológicos. É comum a utilização dos mesmos tratamentos que são aplicados em efluentes domésticos, ou simplesmente o lançamento em estações de tratamento de esgoto sanitário

para o cotratamento, mesmo para lixiviados estabilizados (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019).

Costa *et al.* (2019) afirmam que a utilização única de tratamentos biológicos e do cotratamento com esgoto doméstico ocorre devido à comum falta de conhecimento acerca das características específicas de lixiviados de aterros sanitários e por questões econômicas. Conseqüentemente, as plantas de tratamento existentes no Brasil, em geral, não apresentam eficiência satisfatória e assim o cotratamento acaba sendo utilizado com frequência, sobretudo em cidades pequenas onde há pouco investimento advindo das prefeituras municipais (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). Por isto, muitas vezes o efluente tratado é lançado na natureza ainda com parâmetros fora dos limites estabelecidos pela legislação, causando danos ambientais.

2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

Os processos de separação por membranas já são conhecidos há muito tempo, mas os elementos da ciência moderna de membranas foram desenvolvidos completamente apenas no início da década de 60, com o início da indústria de separação por membranas (BAKER, 2012). A membrana é a característica comum à todos os PSM, e é definida como uma barreira seletiva que existe entre duas fases (MULDER, 1996).

A aplicação de uma força motriz na alimentação é necessária para ocorrer a separação de compostos e o transporte através da membrana. A força motriz usualmente é um gradiente de potencial químico ou elétrico, produzido a partir de uma diferença de pressão ou concentração entre as duas fases (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006) (Figura 3). Devido às diferentes formas de se obter uma força motriz e dos mais diversos tipos de membranas existentes, há muitos diferentes processos de separação com membranas.

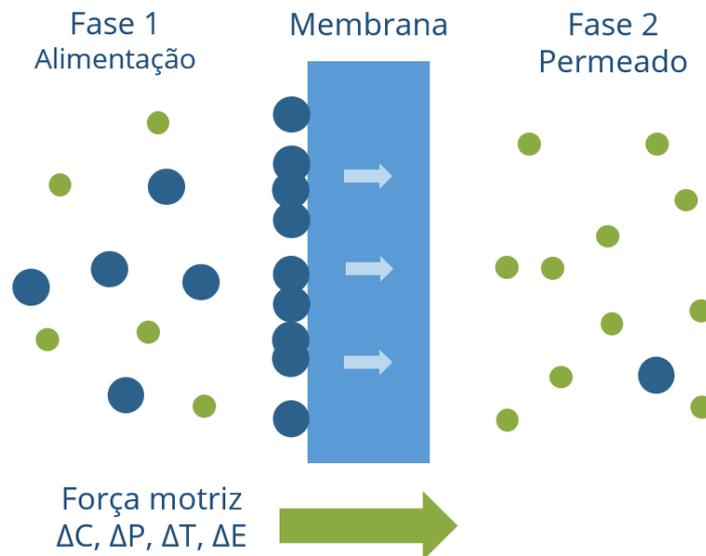
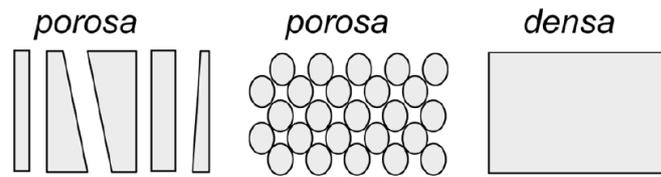


Figura 3: Representação esquemática de um processo de separação por membrana. Fonte: Elaboração própria.

Os processos mais comuns e estabelecidos comercialmente são a eletrodialise e os processos cuja força motriz é a diferença de pressão, tais como a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Nestes processos, o solvente é a fase contínua e as propriedades químicas e tamanho molecular do soluto determinam as características necessárias para que a membrana seja eficiente na separação (MULDER, 1996).

A maioria das membranas sintéticas comerciais são poliméricas; a utilização de membranas inorgânicas é menos comum devido ao seu alto preço (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Há diversos tipos de membranas, cujas características variam desde o tamanho do poro quanto à uniformidade em sua composição e estrutura. De uma maneira geral, pode-se classificar as membranas em densas ou porosas, podendo ambas serem anisotrópicas ou isotrópicas, conforme demonstrado na Figura 4 (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Para a operação industrial, as membranas são empacotadas em módulos de membranas concebidos para que uma grande área de separação seja atingida (BAKER, 2012).

Membranas Isotrópicas (simétricas)



Membranas Isotrópicas (assimétrica)

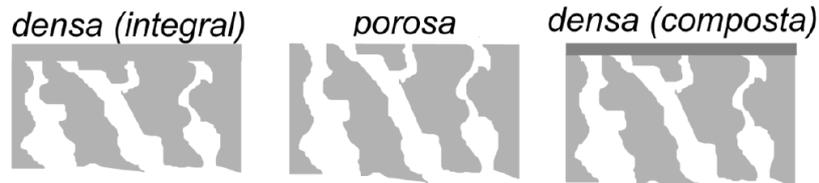


Figura 4: Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas. Fonte: HABERT, BORGES e NOBREGA, (2006).

Os PSM podem ser operados em escoamento tangencial (*crossflow*) ou de acordo com a operação convencional de filtração (*dead-end*), em que todo o fluido é pressionado contra a membrana e é ou retido ou permeado (NOBLE, 1996). No modo de escoamento tangencial, a alimentação escoia paralelamente à superfície da membrana, gerando uma corrente de permeado tratado e uma corrente de concentrado que contém os solutos retidos (BAKER, 2012). A Figura 5 ilustra os modos de operação dos PSM.

O modo de operação influencia altamente a eficiência de um PSM. Da mesma maneira que na filtração clássica, no modo *dead-end* ocorre a formação de uma torta e/ou aumento da concentração de soluto próximo à superfície da membrana. Por isso, há grande variação no fluxo de permeado ao longo do tempo de operação (SCHULZ, 2005). No escoamento tangencial a formação de torta é minimizada, devido ao arraste das partículas em suspensão.

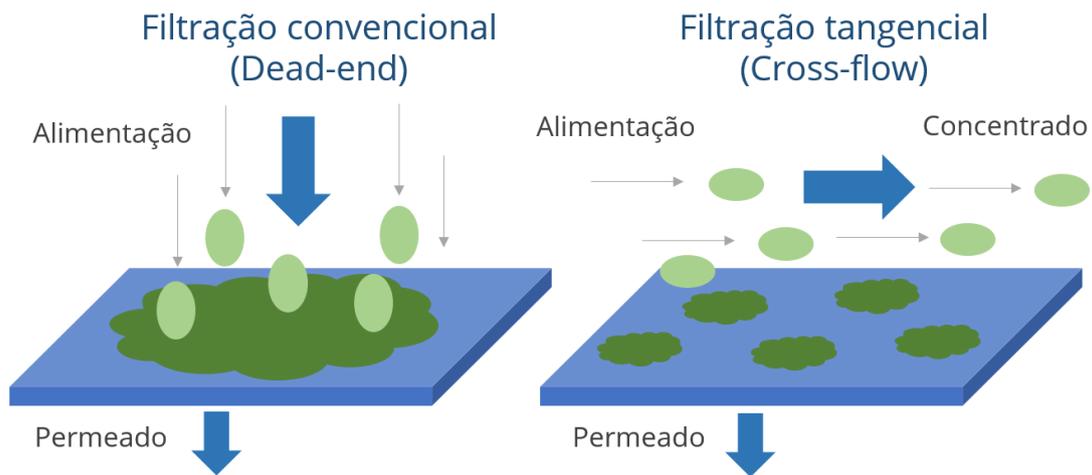


Figura 5: Comparação entre os modos de filtração. Fonte: Adaptado de HABERT, BORGES e NOBREGA, (2006).

Todos os PSM são afetados por fenômenos em comum. Quando uma solução permeia através de uma membrana, há um aumento da concentração de soluto na interface entre membrana e solução. Os componentes da alimentação podem permear em diferentes velocidades, o que acarreta na formação de gradientes de concentração no fluido em ambos os lados da membrana. Estes gradientes, por conseguinte, geram um aumento na pressão osmótica da solução na interface da membrana, o que diminui a força motriz da separação e a seletividade da membrana (BAKER, 2012). Este fenômeno é descrito como polarização de concentração.

Quando macromoléculas tais como proteínas ou enzimas são os solutos retidos, o aumento de concentração próximo à superfície da membrana intensifica a resistência à transferência de massa, reduzindo também o fluxo do solvente (MULDER, 1996). No modo de operação tangencial, a polarização de concentração é estabelecida rapidamente, sendo altamente afetada pela velocidade tangencial da alimentação. Quando a velocidade aumenta, a espessura (δ) da região polarizada diminui, e o fluxo permeado aumenta (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Este fenômeno é ilustrado esquematicamente na Figura 6.

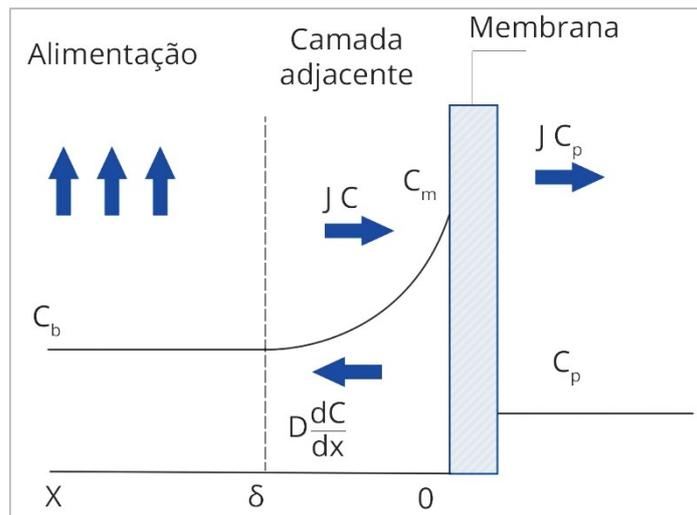


Figura 6: Fenômeno da polarização de concentração. Fonte: Adaptado de MULDER (1996).

Outro fenômeno inevitável que pode acarretar em declínio contínuo do fluxo permeado é a incrustação. A incrustação é a formação de depósitos de partículas ou soluções na superfície da membrana, e pode causar efeitos total ou parcialmente irreversíveis no desempenho da membrana (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A formação de incrustações é função de vários parâmetros, tais como as características da membrana, da alimentação, e das condições hidrodinâmicas do sistema.

Diversos fenômenos podem contribuir para a formação de incrustações, tais como o depósito do material em suspensão sobre a superfície da membrana; o entupimento de poros pelas moléculas ou partículas em suspensão; a adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior dos poros, entre outros (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). O controle da formação das incrustações é essencial para garantir a eficiência de operação devido à grande influência deste fenômeno no desempenho de um PSM. Este controle pode ser realizado de várias formas, como por exemplo pela adição de agentes químicos que minimizam os fenômenos responsáveis pela formação das incrustações e pela utilização de limpezas físicas e químicas.

O desempenho dos PSM é geralmente avaliado pela seletividade de separação e pelo fluxo permeado. As equações a seguir (Equações 1-4) são utilizadas para os cálculos destes parâmetros:

$$J = \frac{Q_p}{A} \quad (1)$$

$$L_p = \frac{J}{\Delta P} \quad (2)$$

$$R_j = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \times 100 \quad (3)$$

$$R_p = \frac{Q_p}{Q_a} \times 100 \quad (4)$$

J ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) é o fluxo permeado e mede a vazão que permeia pela membrana (Q_p) por área efetiva de filtração (A). L_p ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$) é a permeância da membrana, que é a razão entre o fluxo permeado e o gradiente de pressão aplicado (ΔP), descrita nesse trabalho pela denominação “permeabilidade”, que é mais comumente utilizada. R_j é a rejeição e mede a eficiência de seletividade a partir da razão entre as concentrações do soluto-alvo no permeado (C_p) e na alimentação (C_a). R_p é o grau de recuperação (%), calculado a partir da razão entre a vazão de permeado e a da alimentação (Q_f)¹.

Os PSM quando bem dimensionados e operados podem eficientemente substituir processos convencionais de separação com uma série de vantagens, tais como condições de operação mais brandas que acarretam em menor demanda energética, melhor eficiência de separação e seletividade, e a relativa facilidade de escalonamento devido à utilização de sistemas modulares.

2.2.1 PSM pressurizados

O mecanismo de separação dos PSM cuja força motriz de separação é o gradiente de pressão é, em geral, similar. Quando a pressão é aplicada do lado da alimentação, o solvente e alguns solutos permeiam através da membrana. Outros solutos são seletivamente rejeitados, de acordo com as características da membrana. A Tabela 4 mostra as principais características dos PSM pressurizados.

¹ As unidades descritas neste parágrafo não são parte do SI, mas são amplamente utilizadas na literatura para os cálculos dos PSM.

Tabela 4: Características dos processos com membranas cuja força motriz de separação é o gradiente de pressão.

Processo	ΔP (bar)	Diâmetro de poros das membranas (μm)	Materiais retidos	Materiais que permeiam
OI	15–80	< 0,001	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)
NF	4–25	0,001–0,005	Moléculas de massa molar média (500 < MM < 2.000 Da)	Água, sais, moléculas de baixa MM
UF	1–7	0,005–0,05	Coloides, macromoléculas (MM > 5.000 Da)	Água, moléculas de média MM
MF	0,5–2	0,05–10	Materiais em suspensão, bactérias (MM > 500 KDa)	Água, moléculas de alta MM

Fonte: Adaptado de BAKER (2012); HABERT, BORGES e NOBREGA (2006)

A microfiltração (MF) e a ultrafiltração (UF) são muito similares. A separação nestes processos ocorre pelo mecanismo da diferença de tamanho entre o soluto e os chamados poros das membranas (BAKER, 2012). Geralmente, a MF é utilizada para remoção de sólidos suspensos e emulsões. O material suspenso é retido e os materiais solúveis permeiam através da membrana. Como as membranas possuem tamanho de poro relativamente grande, a pressão aplicada como força motriz é baixa, e raramente excede 3 bar (BAKER, 2012). A utilização de baixas pressões acarreta em menor consumo energético e pode-se obter alto grau de recuperação.

A microfiltração é utilizada em diversos processos industriais, principalmente na esterilização de líquidos e purificação em aplicações biotecnológicas e médicas e na indústria alimentícia (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Devido à sua capacidade de remoção de sólidos suspensos, diversos estudos reportam que a MF pode ser utilizada eficientemente como pré-tratamento de processos de dessalinização como NF ou OI (CHAKRAVORTY; LAYSON, 1997; OLIVEIRA, DR 2007; DURHAM; WALTON, 1999).

A MF pode ser operada com escoamento tangencial ou *dead-end*, dependendo da aplicação (BAKER, 2012). Os sistemas de escoamento tangencial usualmente utilizam um tipo de limpeza física denominada retrolavagem para controle das incrustações ao longo da operação. A retrolavagem consiste em inverter a direção do fluxo permeado por um curto período de tempo a partir da aplicação da pressão do lado do permeado da membrana, o que força as partículas que se acumularam a serem removidas da superfície da membrana. Este

procedimento aumenta o tempo de operação antes que o sistema necessite de parada para limpeza química das membranas.

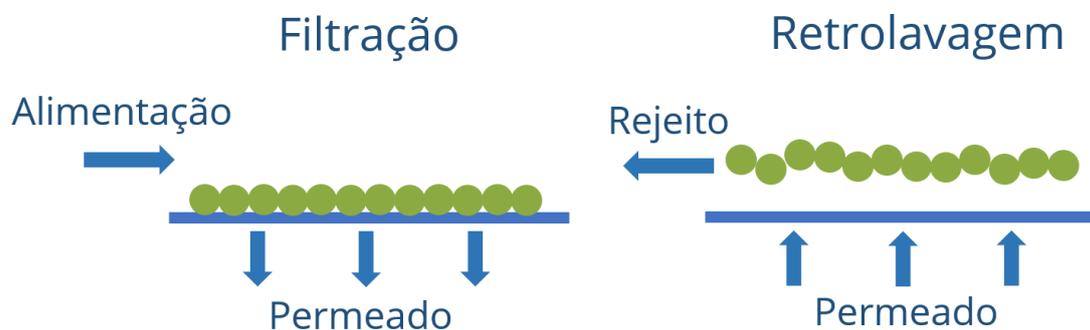


Figura 7: Remoção de incrustações em uma membrana da superfície de uma membrana porosa através da retrolavagem. Fonte: Elaboração própria.

Os mecanismos de separação da nanofiltração (NF) e da osmose inversa (OI) são diferentes dos mecanismos que ocorrem na MF e na UF. No caso da OI, isto ocorre por causa do diminuto tamanho de poro das membranas. Os poros das membranas podem ser tão pequenos a ponto de possuírem diâmetros que equivalem ao movimento das cadeias poliméricas que formam a membrana (BAKER, 2012). Assim, para todos os propósitos, as membranas de OI são consideradas densas, ou seja, não-porosas. O mecanismo de separação da osmose inversa é o modelo de sorção-difusão, em que o soluto permeia a membrana dissolvendo-se no seu material e difundindo através de um gradiente de concentração (BAKER, 2012).

A osmose inversa pode ser descrita como um processo para remoção de sais da água utilizando membranas permeáveis à água, mas essencialmente impermeáveis à sais. Quando a membrana separa duas soluções, sendo uma mais concentrada e uma mais diluída, normalmente há um fluxo de solvente no sentido da solução mais diluída para a mais concentrada. Porém, na osmose inversa, aplica-se pelo lado da solução concentrada uma diferença de pressão entre as duas soluções superior à diferença de pressão osmótica, invertendo-se o fluxo de solvente, que passa a escoar da solução mais concentrada para a mais diluída (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006) (Figura 8).

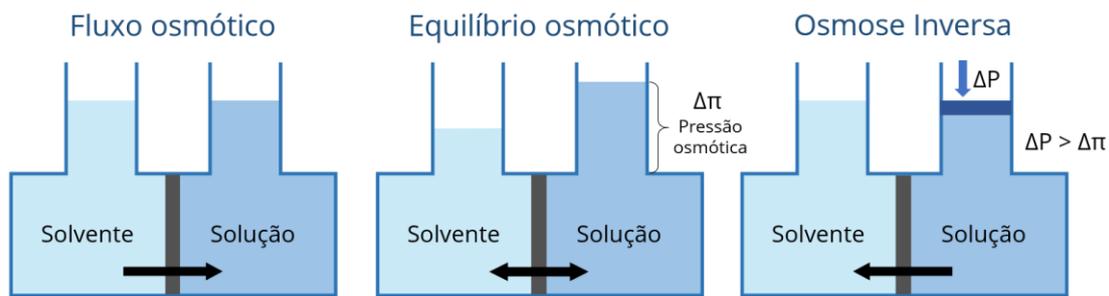


Figura 8: Processo de osmose e osmose inversa. Fonte: Adaptado de HABERT, BORGES e NOBREGA (2006)

As membranas de osmose inversa são tipicamente operadas no modo tangencial, sendo as mais comuns as membranas de módulo espiral, onde as folhas de membranas são enroladas em torno de um tubo interno que coleta o permeado (GREENLEE *et al.*, 2009). As aplicações da osmose inversa são extremamente variáveis, sendo as principais no ramo de purificação de água, principalmente na dessalinização de águas salobras e de água do mar para produção de água pura. O processo e o termo “osmose inversa” foram patenteados em 1931, e em 2012, mais de 10 milhões de metros cúbicos de água por dia eram dessalinizados por osmose inversa (BAKER, 2012). Mais recentemente, em 2019, esse número foi estimado em 95 milhões de metros cúbicos de água dessalinizada produzida diariamente, demonstrando o crescimento expressivo da tecnologia de dessalinização (JONES *et al.*, 2019).

A nanofiltração (NF) é um processo intermediário entre a ultrafiltração e a osmose inversa. A estrutura molecular das membranas de NF é mais “aberta” do que a das membranas de OI (MULDER, 1996). Porém, as membranas de NF possuem grupos funcionais ligados às cadeias poliméricas que geram um efeito na rejeição salina, denominado exclusão de Donnan (BAKER, 2012). A rejeição das membranas de nanofiltração é então um efeito combinado da exclusão de Donnan e da exclusão por tamanho.

De forma resumida, a exclusão de Donnan é o efeito causado pelos grupos iônicos ligados à cadeia polimérica, que tendem a excluir íons da mesma carga enquanto permitem a permeação de íons de carga oposta (BAKER, 2012). Nas membranas neutras, a exclusão é apenas pelo tamanho molecular. Este efeito é muito mais forte para íons multivalentes, por isto as membranas de NF possuem baixa rejeição para íons monovalentes enquanto rejeitam com eficácia íons multivalentes (BAKER, 2012). De acordo com Baker (2012), a rejeição salina das

membranas de NF varia de acordo com sua carga, conforme exemplo demonstrado na Figura 9:

	Ordem de rejeição
Membrana neutra	$\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$
Membrana aniônica (carga positiva)	$\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$
Membrana catiônica (carga negativa)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2$

Figura 9: Rejeição salina nas membranas de nanofiltração. Fonte: Elaboração própria.

A NF e a OI são utilizadas para remoção de compostos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas. As peculiaridades das membranas de NF acarretam em boa rejeição à íons divalentes e solutos orgânicos, mas baixas rejeições à íons monovalentes (20-80%) (BAKER, 2012). Os fatores mais importantes para a transferência das espécies nas membranas de NF são as interações eletrostáticas, o tamanho dos poros e a massa molar dos solutos e íons em solução (ROCHA, 2015).

A permeabilidade à água das membranas de NF é muito superior que a das membranas de OI, gerando maiores fluxos permeados com menores pressões de operação em comparação com a OI. As membranas de NF também são mais resistentes que as de MF e UF. Porém, devido à menor permeabilidade e tamanho de poros, a NF é operada com maiores pressões em comparação com estes processos. As características particulares das membranas de NF permitem que estas sejam utilizadas em aplicações bastante específicas, em diversas áreas (MOHAMMAD *et al.*, 2015).

2.2.2 PSM no tratamento de lixiviado

Como anteriormente relatado, os PSM pressurizados são utilizados com frequência no tratamento de lixiviado. A osmose inversa, tanto como sendo um pós-tratamento ou como etapa principal, é definida como um tratamento

essencial para que seja obtida alta purificação do lixiviado. Devido à sua grande capacidade de retenção, a OI é capaz de alcançar altas remoções de DQO, metais pesados, entre outros poluentes (acima de 98%) sendo, portanto, um dos processos mais eficientes (CINGOLANI, D *et al.*, 2018; PENG, 2017;).

O processo de osmose inversa começou a ser estudado no tratamento de lixiviado cerca de duas décadas após a sua descoberta, adentrando o mercado do tratamento de lixiviado no meio dos anos 80 (RAMASWAMI; BEHRENDT; OTTERPOHL, 2018). Em 1983, Slater *et al.* (1983a) relataram a efetividade do processo de osmose inversa no tratamento de lixiviado com diferentes membranas, obtendo rejeições de sólidos dissolvidos totais (TDS) de 85 a 99% e remoção de TOC de 56 a 94% e demonstraram que o tipo de membrana pode afetar o desempenho do processo, sendo a membrana tubular de acetato de celulose a mais efetiva.

O primeiro relato encontrado na literatura da utilização do processo de osmose inversa em uma planta data de 1986, no Japão. Lema *et al.* (1988) relataram a combinação de reator UASB com processo de osmose inversa com membranas tubulares, com remoções de DQO de 80 a 90%. A inovação no processo de osmose para tratamento de lixiviado ocorreu em 1988, com a criação do módulo do tipo placa-quadro (*disk tube*, DTRO) pela empresa alemã ROCHEM (PETERS, 1991, 1998) (Figura 10). Este módulo utilizava uma configuração inovadora permitia que a OI fosse capaz de operar efetivamente e economicamente em condições com elevados turbidez e índice de sedimentos (SDI, *silt density index*) (PETERS, 1991).

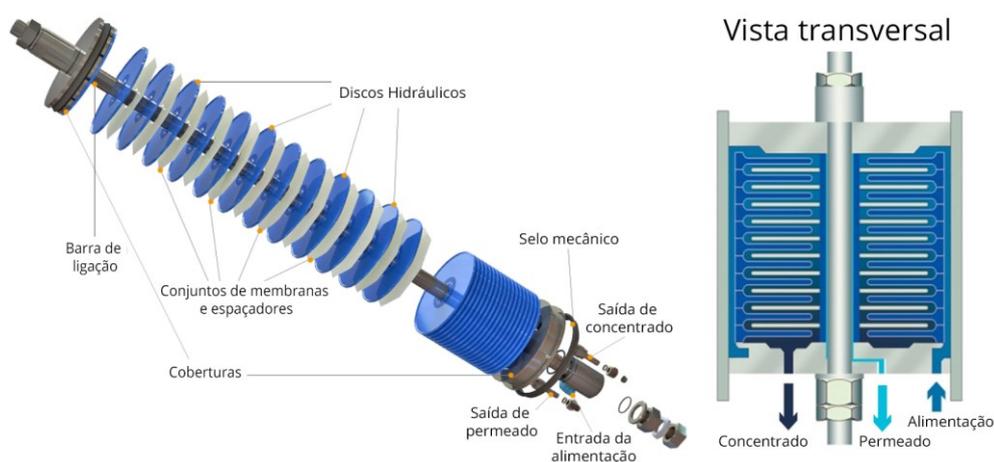


Figura 10: Estrutura de um módulo do tipo placa-quadro (DTRO). Fonte: Adaptado de NEWATER TECHNOLOGY, 2019.

Duas plantas alemãs passaram a operar com o recém-criado módulo, sendo, na época, as instalações mais modernas. Os resultados obtidos nestas plantas apresentaram remoções acima de 95% para os parâmetros de sulfato, cloreto, amônio, nitrato, DQO, carbono orgânico total (TOC), hidrocarbonetos, níquel, cromo e vanádio, e de 89% para cobre. Quando a planta operou com dois estágios de tratamento, as remoções foram superiores a 99% para todos os parâmetros, demonstrando a efetividade do novo módulo. Este módulo passou então a ser o mais utilizado nas instalações de osmose inversa para tratamento de lixiviado (PETERS, 1991).

Nos anos seguintes, diversas plantas foram instaladas no mundo. Em 1997, mais de 75% da capacidade total para purificação de lixiviado contava com sistemas de osmose inversa, com mais de 100 plantas com operação contínua na Europa, América do Norte e no Extremo Oriente (PETERS, 1998). O método de operação consistia em reduzir o volume do lixiviado de 75 a 80% e retornar o concentrado para o aterro por reinjeção controlada.

Em 2002, foi relatado uso do processo em combinação com o processo de biorreator com membranas (BRM) em uma planta na Coreia, devido à necessidade de melhora no tratamento com uma mudança na legislação ambiental, que passou a requerer maior remoção de compostos nitrogenados (AHN *et al.*, 2002). Foi utilizado tratamento em um BRM com etapas anaeróbias e aeróbias, com osmose inversa sendo aplicada em seguida. O processo como um todo apresentou boa eficiência de remoção, acima de 93% para todos os parâmetros estudados e sendo capaz de produzir um permeado com concentração de 10 a 47 mg.L⁻¹ (alimentação: 200 a 1400 mg.L⁻¹) de nitrogênio amoniacal (como NH₄⁺-N), que atendia ao critério de regulamentação coreano (<100 mg.L⁻¹).

Diversos outros tratamentos em plantas bem sucedidos foram estudados nos anos seguintes, com diferentes combinações de tratamentos e configurações de plantas (LI, Z.; ZHOU; QIU, 2007; THÖRNEBY *et al.*, 2003; USHIKOSHI *et al.*, 2002). Porém, apesar da experiência positiva com o módulo DTRO, Emamjomeh *et al.* (2009) relatam que o problema de incrustações nas membranas ainda impediam a implementação em muitos locais, devido à utilização frequente de limpezas químicas e conseqüentemente diminuição no tempo de vida das membranas, o que aumenta o custo operacional. Mesmo assim,

em 2008 mais de 200 plantas haviam sido implantadas em todo o mundo (LIU, Y. *et al.*, 2008).

Da última década até o presente momento, os estudos sobre o tratamento por osmose inversa, tanto em escala laboratorial quanto industrial, podem ser divididos em duas principais vertentes: combinação de processos e tratamento do concentrado. A combinação de outros processos com a osmose inversa visa, essencialmente, ao interesse de criação de novas plantas em locais que buscam atender à novos requerimentos de legislação ambiental; melhor qualidade do efluente tratado; diminuição dos custos de processo; ou melhora do pré-tratamento.

A maioria dos estudos relata a combinação de pré-tratamento por biorreatores com membrana ou coagulação/floculação, seguida por nanofiltração ou osmose inversa como sendo uma das mais eficientes e utilizadas em plantas nas últimas décadas (ALFAIA *et al.*, 2019; BAI *et al.*, 2010; DOLAR; KOŠUTIĆ; STRMECKY, 2016; HASAR *et al.*, 2009; INSEL *et al.*, 2013; KOŠUTIĆ; DOLAR; STRMECKY, 2015; SMOL; WŁODARCZYK-MAKUŁA, 2017; TAŁAŁAJ; BIEDKA; BARTKOWSKA, 2019; WU, 2018). A utilização de processos como a MF e a UF como pré-tratamento também é frequentemente relatada e tida como eficaz para minimizar o potencial incrustante do lixiviado.

Chang *et al.* (2015) estudaram diversos pré-tratamentos para processos com membranas (NF e OI) no tratamento de lixiviado após tratamento biológico. O lixiviado tratado biologicamente apresentava índice de incrustação (MFI – *modified fouling index*) ainda muito elevado (550.000 s.L^{-2}), que foi reduzido para $28,5 \text{ s.L}^{-2}$ após coagulação e floculação e MF/UF, indicando sua efetividade como pré-tratamento. A MF foi efetiva na eliminação de coloides e material suspenso, mas não apresenta rejeição significativa para sólidos dissolvidos totais, DQO e amônia (CHANG *et al.*, 2015). A NF e a OI utilizadas após estes tratamentos apresentaram remoções superiores a 97% para DQO e nitrogênio total (CHANG *et al.*, 2015). Resultados similares foram obtidos por Kurniawan e Lo (2009) em combinação de microfiltração e nanofiltração com lixiviado sintético.

Amaral *et al.* (2015) avaliaram o tratamento de lixiviado com uma combinação de precipitação química com cal, microfiltração e nanofiltração e alcançaram altas remoções de matéria orgânica (>94%) e inorgânica (98% para

condutividade, 90% de amônia). A utilização do pré-tratamento com precipitação e microfiltração garantiu um bom desempenho para as membranas de NF, indicando que os processos foram efetivos para diminuir o potencial de incrustação (AMARAL *et al.*, 2015).

Uma configuração completa de tratamento com *air stripping* para remoção de amônia, BRM e OI estudada por Hasar *et al.* (2009) foi capaz de gerar efluente contendo 0,02 mS.cm⁻¹ de condutividade e DQO de 3,5 mg.L⁻¹, com alimentação no processo de osmose inversa de 7,40 mS.cm⁻¹ e 440 mg.L⁻¹, respectivamente, após os pré-tratamentos. Bai *et al.* (2010) relataram que o processo de BRM com etapas anóxica/aeróbia é capaz de enquadrar efetivamente lixiviados com até 3.000 mg.L⁻¹ de DQO, 1.700 mg.L⁻¹ de amônia e 2.300 mg.L⁻¹ de nitrogênio total para alimentação de sistemas de osmose inversa.

Outro bem sucedido tratamento relatado por Insel *et al.* (2013) com a combinação de BRM com NF+OI foi capaz de atingir remoções acima de 99% para DQO e nitrogênio total e 94% para sais. Resultados similares com maior remoção salina (acima de 98%) foram relatados por Talałaj *et al.* (2019). Além de altas remoções, observa-se que a utilização do BRM como pré-tratamento da OI em pH adequado é capaz de diminuir a ocorrência de incrustações nas membranas de OI. Devido à grande eficiência, a combinação de BRM com NF+OI tem sido utilizada em grande escala em países como a China (WU, 2018).

Os estudos sobre o tratamento do concentrado surgiram do fato de que nem sempre pode ser viável recircular o concentrado gerado no tratamento por osmose inversa. Este é, na realidade, um tópico controverso e que requer mais estudos. Alguns autores consideram que a recirculação de concentrado gera pouco ou nenhum efeito em relação ao tratamento; outros, porém, acreditam que a recirculação do concentrado pode modificar a qualidade do lixiviado, causando um aumento na concentração de compostos orgânicos e inorgânicos que afeta a efetividade do processo de osmose e causa aumento de incrustações a longo prazo (HENDRYCH *et al.*, 2019; TALALAJ; BIEDKA, 2015). Assim, alguns estudos têm sido conduzidos no sentido de tratamento do concentrado gerado.

Tecnologias como coagulação/floculação, técnicas oxidativas, processos oxidativos avançados e evaporação tem sido descritas como efetivas para atenuar os contaminantes do concentrado gerado nos processos com membranas

(HENDRYCH *et al.*, 2019; KOC-JURCZYK; JURCZYK, 2019; LONG *et al.*, 2017; QIAO; ZHAO; WEI, 2018; ZHANG *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2016).

O interesse por estes temas revela que, apesar do processo de osmose inversa estar bem consolidado no tratamento de lixiviado, há dificuldades e barreiras do processo que ainda precisam ser vencidos. Estudos recentes relatam que o possível alto custo energético, os problemas com incrustações e o alto volume de concentrado ainda são fatores limitantes da adoção do processo em muitos locais, sobretudo em países em desenvolvimento (CHANG *et al.*, 2015; HENDRYCH *et al.*, 2019; TORRETTA *et al.*, 2016). As perspectivas atuais de estudos sobre o processo seguem na melhora dos pré-tratamentos atuais e configurações de processos, de forma a minimizar a formação de incrustações e reduzir custos.

Por causa dos problemas relativos ao custo energético, recentemente a nanofiltração tem sido utilizada com frequência como pós tratamento, muitas vezes sendo escolhida ao invés da OI. A vantagem de utilizar a NF advém da obtenção de baixas pressões operacionais e baixo custo de investimento e operação em comparação com a OI, muitas vezes com desempenhos muito similares, dependendo dos tratamentos preliminares (CHAUDHARI; MURTHY, 2010; KUUSIK *et al.*, 2014).

Chaudhari e Murthy (2010) estudaram a utilização de nanofiltração para tratamento de dois lixiviados com alta concentração de matéria orgânica (DQO > 60.000 mg.L⁻¹) e observaram altas remoções (>80%) de DQO, BOD, cor, sólidos dissolvidos totais (SDT) e amônio quando se utilizou maiores pressões (20 atm). O efeito foi bem inferior em 4 atm e o desempenho foi altamente afetado pela composição dos lixiviados (CHAUDHARI; MURTHY, 2010). Porém, em 20 atm as remoções foram similares as de observadas em processos de OI.

Kosutic *et al.* (2015) compararam a utilização de NF e OI em lixiviado após pré-tratamento com coagulação-floculação e alcançaram remoções superiores a 90% para DQO, turbidez, condutividade e TOC. Duas membranas comerciais de NF (NF90 e NF270) foram comparadas a uma membrana de OI (XLE), e observou-se que o desempenho foi muito diferente para cada tipo de membrana de NF. A membrana comercial NF90 apresentou remoções próximas à da membrana de OI, enquanto a NF270 apresentou remoções inferiores de ânions, TOC e amônia. Porém, todas as membranas foram fortemente afetadas por

incrustações. O fluxo não foi completamente recuperado após limpeza alcalina, indicando que pode ter havido incrustações irreversíveis (KOŠUTIĆ; DOLAR; STRMECKY, 2015). Resultados similares de desempenho do fluxo permeado e do desempenho na remoção de compostos orgânicos e nitrogenados foram obtidos por Smol *et al.* (2017), em tratamento similar, com coagulação/floculação seguida de NF ou OI.

Independente do processo adotado, o desempenho das membranas de NF ainda é altamente afetado por incrustações, o que também requer que um pré-tratamento adequado seja adotado (DE ALMEIDA *et al.*, 2020; KOŠUTIĆ; DOLAR; STRMECKY, 2015; KUUSIK *et al.*, 2014). Outro problema frequentemente observado é a baixa remoção de compostos nitrogenados, tanto para a NF quanto para a OI. (KOŠUTIĆ; DOLAR; STRMECKY, 2015; KUUSIK *et al.*, 2014; SMOL; WŁODARCZYK-MAKUŁA, 2017).

A combinação dos processos de NF e OI é pouco avaliada na literatura, uma vez que se opta por um dos processos na concepção de um tratamento integrado. Porém, Ramaswami *et al.* (2018) relatam que há vantagens na utilização da NF seguida da OI. O estudo do grupo demonstrou que a NF contribuiu no fracionamento de poluentes em uma corrente de permeado contendo principalmente íons monovalentes, e uma de concentrado enriquecido com matéria orgânica e metais pesados. Assim, a pressão osmótica na alimentação da OI diminuiu, gerando maiores fluxos permeados, e a corrente de concentrado pode ser recirculada ou tratada por outros processos (RAMASWAMI; BEHRENDT; OTTERPOHL, 2018).

A NF também gera a possibilidade de recuperar amônia em sais divalentes do concentrado, que pode ser utilizada na precipitação de estruvita como fertilizante. Como os poluentes são retidos pelos dois processos, a combinação requer menores pressões de operação, aumentando a eficiência energética do tratamento e diminuindo os custos de operação (RAMASWAMI; BEHRENDT; OTTERPOHL, 2018).

2.3 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um dos materiais mais utilizados no tratamento de efluentes, e é definido como um material com alta porosidade, preparado a partir

de um precursor rico em carbono, que passa por um processo de ativação. Sua grande porosidade e altíssima área específica conferem ao material uma alta capacidade adsortiva (ERABEE *et al.*, 2018). O carvão ativado é preparado a partir de materiais orgânicos expostos a altas temperaturas, sendo que as suas propriedades superficiais são funções tanto do material utilizado para o preparo quanto do procedimento do preparo em si (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

A ativação do carvão é realizada para aumentar a acessibilidade à estrutura porosa e, caso necessário, aumentar o tamanho e volume do poro (ROUQUEROL *et al.*, 2014). O preparo do carvão ativado é geralmente feito a partir das seguintes etapas: pré-tratamento do material, impregnação com um agente químico ativador, carbonização e remoção do ativador (SHEHZAD *et al.*, 2015).

De acordo com o material de origem e a forma de preparo, as propriedades dos carvões ativados podem ser muito variadas. A composição da superfície de um carvão ativado, por exemplo, pode resultar em propriedades ácidas e/ou básicas (ROUQUEROL *et al.*, 2014). A cinética e a capacidade adsortiva são, conseqüentemente, variáveis para cada tipo de carvão ativado, e devem ser avaliadas para cada caso e efluente específicos (METCALF; EDDY, 2016).

2.3.1 Princípios da adsorção

A remoção dos compostos no carvão ativado ocorre a partir do processo de adsorção. A adsorção acontece devido às interações entre o sólido e as moléculas na fase fluida. Dois tipos de forças estão envolvidas neste processo; a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção). Segundo Rouquerol *et al.* (2014), estas forças possuem diferentes aspectos, a seguir:

- a) Na quimissorção as moléculas se ligam às partes reativas da superfície do adsorvente, fazendo com que a adsorção ocorra em monocamada; já na fisissorção, em pressões relativamente altas a adsorção ocorre em multicamadas.
- b) Uma molécula adsorvida por fisissorção mantém a sua identidade, e na dessorção volta para a fase fluida na sua forma original; uma molécula quimissorvida pode perder sua identidade caso ocorra reação ou dissociação, não podendo ser recuperada na dessorção.

- c) A energia da quimissorção é comparável em magnitude à troca de energia em uma reação química; a fisissorção é exotérmica, e a energia envolvida geralmente não é muito superior à energia de condensação do adsorvente, embora seja bastante superior quando a fisissorção ocorre em poros muito pequenos.
- d) A quimissorção necessita de uma energia de ativação, e muitas vezes baixas temperaturas não produzem energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico; já na fisissorção o equilíbrio é atingido relativamente rápido (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

No tratamento com um adsorvente, diversas etapas ocorrem antes da adsorção propriamente dita. Segundo Metcalf e Eddy (2016), para o processo de adsorção no carvão ativado são consideradas quatro principais etapas (Figura 11):

- 1) Transporte na solução de alimentação (*bulk*);
- 2) transporte por difusão na camada limite, onde há uma diminuição da concentração do soluto ao longo da camada limite;
- 3) transporte por difusão na superfície e no poro;
- 4) adsorção, que envolve o aprisionamento do adsorvato no adsorvente em um ponto de adsorção disponível.

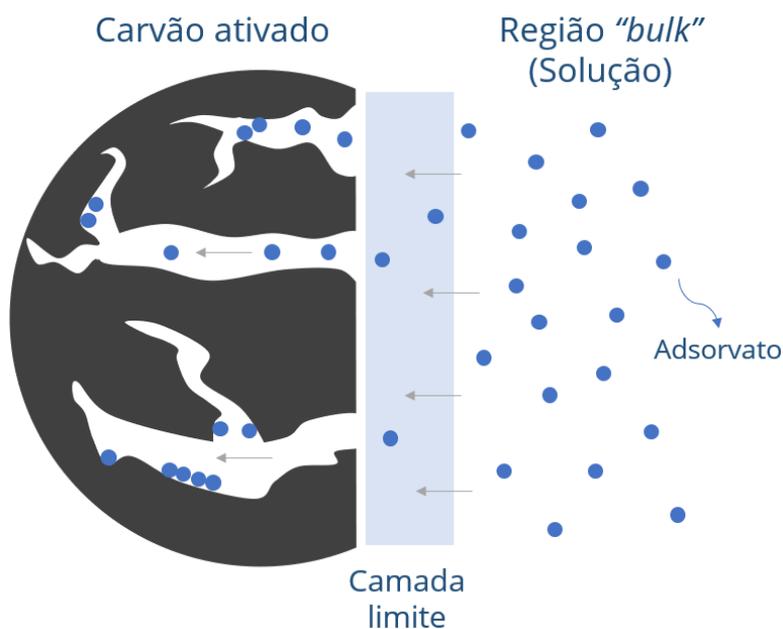


Figura 11: Representação do processo de adsorção em uma partícula de carvão ativado. Fonte: Elaboração própria.

Quando a taxa de adsorção do contaminante se iguala à taxa de dessorção em uma temperatura específica, atinge-se a condição de equilíbrio, indicando que a capacidade de remoção do adsorvente foi exaurida (CASSOL *et al.*, 2014; METCALF; EDDY, 2016). Assim, é essencial no processo de adsorção a avaliação da capacidade adsorvente do adsorvente, sendo que este parâmetro e a cinética de adsorção podem ser utilizados para prever o custo do tratamento pelo adsorvente de interesse.

2.3.1.1 Características dos adsorventes

Diversas características dos adsorventes são importantes para o processo de adsorção, tais como o tamanho de partícula, densidade do adsorvente, porosidade, tamanho dos poros, distribuição do tamanho de poros e área específica (TIEN, 2019). Para carvões ativados, todas estas características podem ser muito variadas. O tamanho de partículas pode ser utilizado como uma maneira de classificar os carvões ativados, sendo o carvão ativado granular (CAG) aquele com partículas maiores que 0,1 mm de diâmetro, e o carvão ativado em pó (CAP) aquele com partículas menores que 0,074 mm. Uma categoria mais moderna, chamada de carvão ativado em pó superfino, pode ter ainda partículas tão menores quanto 0,7 μm (MATSUI *et al.*, 2011). Geralmente, os carvões com menores tamanhos de partícula exibem cinética de adsorção mais rápida.

As características relacionadas à porosidade e tamanho dos poros dos carvões também variam, sendo que em geral os carvões ativados possuem para uma mesma amostra uma coleção com tamanhos de poros de diferentes tamanhos (TIEN, 2019). A maioria dos carvões ativados são microporosos (tamanho interno de poro < 2 nm), podendo também ter poros na escala dos mesoporos (tamanho interno de poro entre 2 e 50 nm) ou macroporos (tamanho interno de poro > 50 nm) (ROUQUEROL *et al.*, 2014). O tamanho de poro pode influenciar a capacidade adsorvente; porém, a relação direta entre essas propriedades ainda não é clara (TIEN, 2019).

A área específica é uma das propriedades mais importantes que influenciam a capacidade adsorvente de um adsorvente. A alta capacidade adsorvente dos carvões ativados é justamente fruto da grande área específica, que no geral pode variar entre 200 a 2000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (TIEN, 2019). A área específica pode

ser determinada por vários métodos, sendo o mais comum a adsorção de nitrogênio em temperatura de 77K, comumente denominada método BET.

O método BET consiste em acompanhar a adsorção física e a dessorção de nitrogênio à 77K sob condições controladas. A partir da quantidade de gás adsorvido e da pressão relativa constrói-se a isoterma BET, cujo formato pode prever importantes características da porosidade do adsorvente (ROUQUEROL *et al.*, 2014). Os dados da adsorção podem ser utilizados em modelos para o cálculo do tamanho e volume de poro e da área específica do adsorvente, sendo o modelo BET o mais comumente utilizado. A maioria dos formatos de isotermas de fisissorção de gás em adsorventes estão apresentados na Figura 12, conforme classificação da IUPAC.

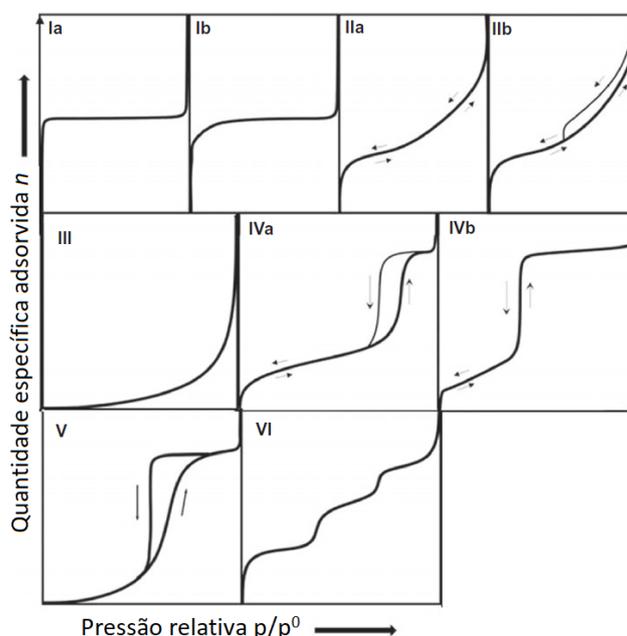


Figura 12: Classificação das isotermas de vapor. Fonte: Adaptado de Rouquerol *et al.* (2014)

2.3.1.2 Quantificação da capacidade adsortiva

Os ensaios com isotermas são a maneira mais convencionalmente utilizada para quantificar a capacidade adsortiva de carvões ativados. Eles baseiam-se em submeter um mesmo volume conhecido do efluente de interesse em diferentes massas do adsorvente, em temperatura constante controlada. A concentração do soluto que se deseja remover irá diminuir, devido à adsorção no adsorvente, até um ponto de equilíbrio onde a concentração restante no efluente se estabiliza.

Neste ponto, há um equilíbrio dinâmico, onde as taxas de adsorção e dessorção são iguais (FOO; HAMEED, 2010).

Por fim, o efluente é removido do carvão por sedimentação e filtração e a concentração de soluto é obtida pelos métodos de caracterização adequados ao tipo de soluto. A partir das concentrações obtidas, os dados são ajustados e estima-se a capacidade adsortiva pelos parâmetros definidos para o modelo utilizado no ajuste.

Geralmente, aplica-se um balanço de massa para representar o equilíbrio na adsorção, onde considera-se que a quantidade de adsorvato adsorvida é igual à diferença entre a quantidade inicial de adsorvato presente e a quantidade final de adsorvato presente. Este equilíbrio está apresentado na Figura 13 e pode ser representado na forma da Equação 5:

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

Onde C_e (mg.L^{-1}) é a concentração de adsorvato no equilíbrio, C_o é a concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1}), V é o volume de líquido no recipiente e m é a massa do adsorvente. Os valores de Q_e e C_e são utilizados então nas isotermas de adsorção, que geralmente apresentam-se no formato da Equação 6:

$$q_e = f(C_e) \quad (6)$$

Onde $f(C_e)$ é a equação associada à cada modelo desenvolvido para relacionar os dados de isotermas de adsorção.

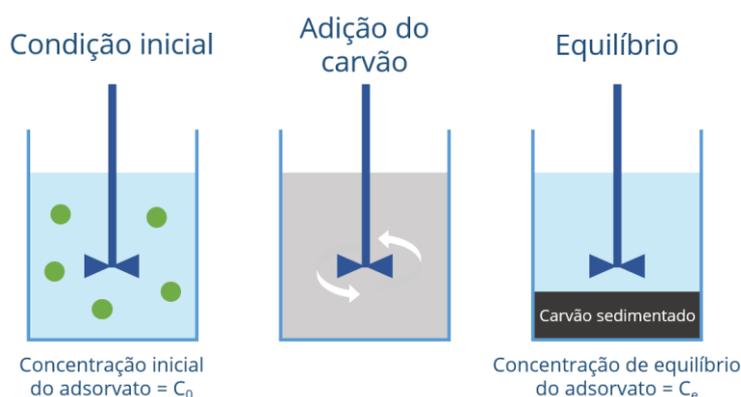


Figura 13: Representação do balanço de massa no processo de adsorção. Fonte: Adaptado de METCALF e EDDY (2004)

A partir dos dados de q_e e C_e , pode-se construir um gráfico que relaciona os valores de q_e versus C_e , cujo resultado é o gráfico de isoterma de adsorção. Assim, a isoterma mostra a variação da concentração de equilíbrio no adsorvente de acordo com a concentração da fase líquida para uma determinada temperatura, e o comportamento do gráfico pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Como existem diversos mecanismos envolvidos, uma isoterma de adsorção pode apresentar diversos formatos, como demonstrado na Figura 14.

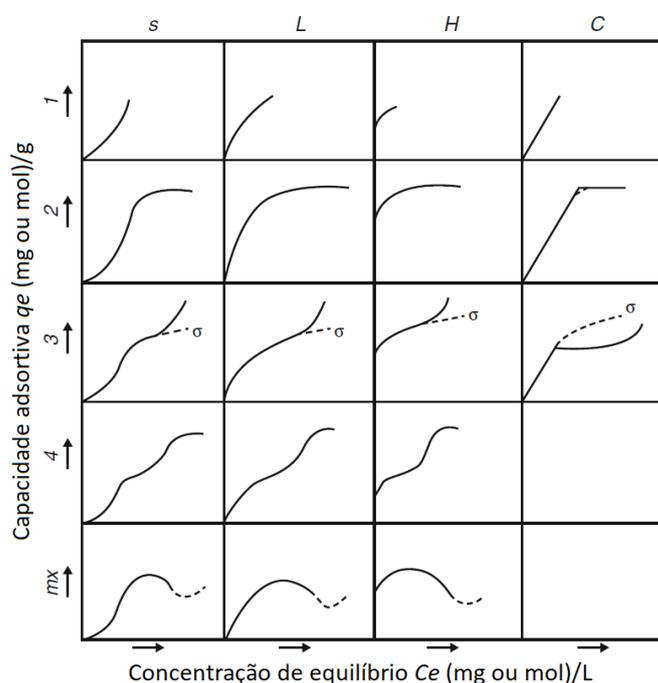


Figura 14: Formatos mais comuns de isotermas de adsorção. Fonte: Adaptado de BONILLA-PETRICIOLET *et al.* (2017)

O sistema de classificação apresentado na Figura 14 descreve formatos que podem dar informações acerca do mecanismo de adsorção. As curvas de equilíbrio são identificadas de acordo com a curvatura inicial para as 4 principais classes, e os subgrupos de cada classe descrevem o formato das partes superiores da curva e das mudanças de inclinação (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). As classes principais são as curvas S (isotermas de orientação vertical), as curvas L (isotermas de Langmuir), as curvas H (isotermas de alta afinidade) e as curvas C (isotermas de partição constante)(BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

A classe L é o tipo mais comum e possui uma região inicial côncava, que pode atingir um platô conforme a concentração de adsorvato aumenta (L2 e L4) (MYERS, 2000). O formato S pode apresentar uma inflexão que leva à forma característica de um S (S4). O formato H ocorre quando a adsorção é muito forte em baixas concentrações de adsorvato. O formato C refere-se à sistemas cuja partição do adsorvato entre a solução e o sólido são constantes, sendo mais comuns em sistemas com sólidos microporosos (MYERS, 2000).

Existe uma variedade de modelos que descrevem as isotermas (Freundlich, Langmuir, Brunauer-Emmet-Teller, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan, etc.), baseados em três fundamentais aspectos que seriam a cinética, a termodinâmica e as características da curva gerada (FOO; HAMEED, 2010). Costuma-se utilizar mais de uma abordagem, considerando as diferenças de interpretação para cada modelo. Para o caso da adsorção sólido-líquido de carvão ativado no tratamento de efluentes, os modelos mais utilizados são o de Langmuir e de Freundlich (METCALF; EDDY, 2016).

A maioria dos modelos de adsorção são representados por equações não lineares, mas é muito comum a manipulação dos modelos para que seja feita uma relação linear entre os dados experimentais e assim seja utilizada a regressão linear. Porém, diversos estudos indicam que a regressão não-linear pode prover melhores resultados (CASSOL *et al.*, 2014; OSMARI *et al.*, 2013; TOLAZZI *et al.*, 2018).

Outro fator importante na estimação da capacidade adsorptiva diz respeito à manipulação da variável C_e . A maioria dos procedimentos de estimação de parâmetros em adsorção seguem a Equação 6, onde C_e é a variável independente e q_e é a variável dependente, cujos desvios dos dados experimentais são minimizados para a estimação dos parâmetros do equilíbrio de adsorção. Este procedimento possui uma desvantagem, pois a variável independente C_e também possui desvios experimentais, já que é a variável normalmente mensurada (CASSOL *et al.*, 2014).

Segundo Cassol *et al.* (2014), uma maneira mais confiável de realizar a estimação dos parâmetros de adsorção seria então utilizando como variáveis independentes o volume de líquido a ser tratado (V), a massa de adsorvente (M) e a concentração inicial do adsorvato (C_0), e como variável dependente a concentração de adsorvente no equilíbrio (C_e).

O modelo de Langmuir é baseado no equilíbrio entre adsorção e dessorção. A ligação à superfície do adsorvente é considerada como sendo primariamente dada por forças físicas e é implícita na sua derivação a hipótese de que todos os sítios possuem igual afinidade pelo adsorvato (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006). Segundo Nascimento *et al.* (2014), o modelo segue os seguintes pressupostos:

- 1) Existe um número definido de sítios;
- 2) Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- 3) A adsorção ocorre em monocamada;
- 4) Cada sítio só comporta apenas uma molécula adsorvida.

O modelo de Langmuir é representado pela Equação 7:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot k_{ads} \cdot C_e}{1 + k_{ads} C_e} \quad (7)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1}), C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}), Q_{max} é a concentração máxima do soluto possível de ser adsorvida no adsorvente (mg.g^{-1}) e K_{ads} é a constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1}). A saturação da superfície sólida é atingida quando $Q_{max} = q_e$ com formação de monocamada do adsorvato em altas concentrações, e em baixas concentrações, a adsorção linear pode ser predita pela isoterma de Langmuir. Em geral, Q_{max} e K_{ads} são funções do pH, da força iônica e do meio iônico (REED; MATSUMOTO, 1993).

É possível neste modelo eliminar a variável q_e , utilizando como variável independente a variável C_e e obtendo-se uma solução analítica (TOLAZZI *et al.*, 2018). A equação de Langmuir neste caso transforma-se na Equação 8:

$$C_e = \frac{-(q_{max} K_{ads} \frac{M}{V} + 1 - K_{ads} C_o) + \sqrt{(q_{max} K_{ads} \frac{M}{V} + 1 - K_{ads} C_o)^2 + 4K_{ads} C_o}}{2K_{ads}} \quad (8)$$

O modelo de Freundlich é um modelo empírico de isoterma para adsorção não-ideal, que pode ser aplicado para hipóteses de adsorção multicamada, com

distribuição não uniforme do calor de adsorção e das afinidades sobre a superfície heterogênea (FOO; HAMEED, 2010). O modelo de Freundlich segue a Equação 9:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Onde q_e é a massa de adsorvato por massa de adsorvente (mg.g^{-1}), K_f é o fator de capacidade de Freundlich ($\text{mg adsorvato.g carvão ativado}^{-1} \cdot (\text{L água.mg adsorvato}^{-1})^{1/n}$) e $1/n$ é o fator de intensidade de Freundlich. K_f e n são constantes associadas à força da ligação de adsorção e da distribuição de ligações, respectivamente. Para $n > 1$, as energias de ligação diminuem com a densidade de superfície; para $n < 1$, as energias de ligação aumentam com a densidade de superfície. O K_f é equivalente ao K_{ads} da isoterma de Langmuir (REED; MATSUMOTO, 1993). Para o caso do modelo de Freundlich, não é possível obter soluções analíticas quando se remove o parâmetro q_e , sendo necessário então o cálculo de C_e por métodos numéricos.

2.3.1.3 Cinética de adsorção

Outro importante fator estudado nos tratamentos com adsorção é a cinética de adsorção. Na maioria dos estudos, utiliza-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, que costumam apresentar valores de R^2 satisfatórios. Estes modelos, porém, nem sempre são capazes de representar a natureza do processo de adsorção, apesar dos ajustes satisfatórios, o que acontece devido ao aspecto matemático dos modelos. Isto acaba levando a resultados que negligenciam o comportamento real adsorvato-adsorvente, o que acaba dificultando a escala do tratamento em laboratório para uma escala comercial (WONG *et al.*, 2018). A estimação dos parâmetros cinéticos é então de suma importância.

Para o caso da adsorção com carvão ativado, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem podem ser definidos pelas Equações 10 e 11, respectivamente, após integração nas condições de limite de $t=0$ até $t=t$ e de $q_t = 0$ até $q_t = q_t$. A equação para pseudo-primeira ordem foi derivada do modelo de Lagergren, representado pelas Equações 10 e 11 (ABECHI *et al.*, 2016).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \rightarrow \ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (10)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \rightarrow \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}), k_1 é a constante de taxa de adsorção (s^{-1}) para a cinética de pseudo-primeira ordem e k_2 é a constante de taxa de adsorção ($\text{g.mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$) para a cinética de pseudo-segunda ordem.

2.3.2 Tratamento de lixiviado com CAP

Inúmeros trabalhos citam a adsorção em carvão ativado como sendo eficaz em tratamentos de lixiviado. O método é altamente efetivo para remoção de compostos orgânicos não-biodegradáveis e com alta massa molar, como é o caso dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes sobretudo em lixiviados estabilizados, e de compostos inorgânicos, como metais pesados e nitrogênio amoniacal, este último com menor efetividade (FOO; LEE; HAMEED, 2013; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; OCAMPO-PÉREZ *et al.*, 2012; RIVAS *et al.*, 2006). Geralmente, o tratamento é utilizado em associação com outras etapas. Utiliza-se tratamento com CAG, em colunas, ou em CAP, em reatores.

Relata-se que a redução de poluentes orgânicos por adsorção em carvão ativado é maior do que a de outros tratamentos físico-químicos, o que torna ideal a sua utilização em lixiviados estabilizados que possuem maior quantidade de compostos orgânicos não-biodegradáveis (SHEHZAD *et al.*, 2015; TORRETTA *et al.*, 2016). Muitas vantagens advêm da combinação do carvão ativado com outros tipos de tratamento. A combinação com o tratamento biológico, por exemplo, possui diversas vantagens, tais como aumentar a eficiência de nitrificação e a sedimentabilidade do lodo (FOO; HAMEED, 2009).

Apesar de sua efetividade de tratamento, a adsorção com carvão ativado pode possuir fatores limitantes. A viabilidade econômica do processo pode ser altamente afetada pelo custo de compra do material, pela frequente necessidade de regeneração de colunas ou, similarmente, pela grande quantidade de

adsorvente necessário no caso da utilização do carvão ativado em pó (CAP) (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; SHEHZAD *et al.*, 2015). Entretanto, novos avanços que podem diminuir os custos do material têm sido relatados, especialmente no que diz respeito ao material precursor do carvão ativado.

Torretta *et al.* (2016) relatam que qualquer material que possua uma grande quantidade de material orgânico e pouca de material inorgânico pode ser utilizado como precursor, o que abre diversas possibilidades de utilização de materiais baratos e renováveis. Uma opção frequentemente relatada é a utilização de resíduos alimentícios como precursores, o que seria interessante tanto em termos ambientais quanto em termos econômicos (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; TORRETTA *et al.*, 2016).

A capacidade de adsorção do carvão ativado no tratamento de lixiviado pode ser afetada por diversos fatores, tais como a qualidade do lixiviado e o tipo de carvão. Por isso, desempenhos distintos podem ser obtidos em diferentes tipos de estudos. Os parâmetros mais avaliados são a demanda química de oxigênio (DQO), amônia e metais pesados. O desempenho de diferentes tipos de carvão ativado relatados na literatura, para diferentes tipos de adsorvato, está apresentado na Tabela 5.

É possível observar que há uma variação grande na capacidade máxima de adsorção encontrada, especialmente quando se compara os resultados para DQO, onde há valores entre 0,25 a 1460 mg/g. As porcentagens de remoção também são bem variadas, podendo atingir valores tão altos quanto 90% de remoção de DQO.

A capacidade de remoção de um carvão ativado é afetada por diversos fatores, principalmente pelos seus grupos funcionais e polaridade de superfície. Estas propriedades são afetadas pelo tipo de material precursor e da forma de ativação do carvão ativado. Os grupos funcionais podem estar carregados positivamente ou negativamente, o que modifica a hidrofobicidade e o caráter básico ou ácido do carvão ativado (ERABEE *et al.*, 2018). Em geral, os carvões ativados possuem superfícies não polares e hidrofóbicas, o que os tornam mais efetivos para adsorção de compostos orgânicos e reduzem sua efetividade na remoção de amônia (HALIM *et al.*, 2010)

Tabela 5: Desempenho de diferentes carvões ativados e adsorvatos relatados na literatura.
Fonte: Adaptado de FOO e HAMEED (2009).

Tipo de carvão ativado/Precursor	Adsorvato	Tipo de lixiviado	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)	% de remoção
Desotec	Orgânicos	Estabilizado	0,59	ND
	Halogênicos		ND	ND
Norit SA 4	DQO	Intermediário	268	ND
	DQO		ND	38
CAP comercial	DQO	Sintético	ND	87
	Amônia		ND	16
DARCO	DQO	Estabilizado	ND	38
	COD		ND	40
CAP comercial	Orgânicos hidrofóbicos	Intermediário	ND	89,2
	DQO		ND	24,6
CAG comercial	Orgânicos hidrofóbicos	ND	ND	73,4
	DQO		ND	19,1
CAG (tipo PHO 8/35 LBD)	DQO	Estabilizado	165,5	60
	Amônia		53,6	95
CAP comercial	DQO	Intermediário	ND	75
	Amônia		ND	44
	Fosfato		ND	44
Casca de palma	DQO	Estabilizado	1460	50
Norit 0.8	DQO	Intermediário	0,25	68
Chemviron AQ40	ND	ND	0,26	55
Picacarb 1240	ND	ND	0,148	48
CAG comercial	Benzeno	Sintético	0,23	ND
Carbotech	DQO	Intermediário	0,25	75
GACND40	DQO	Estabilizado	38,12	ND
CAP comercial	DQO	Intermediário	ND	49
	Amônia		ND	16
CAP comercial	DQO	Estabilizado	4300	38
CAP comercial	COD	Estabilizado	50	ND
Calgon Filtrasorb	DQO	Estabilizado	564	70
CAP comercial	DQO	Jovem	ND	49
	Amônia		ND	78
	Cor		ND	50
Casca de arroz	DQO	Jovem	ND	70
	Cor		ND	60
Norit 0.8	DQO	Estabilizado	88,8	90
CAP comercial	DQO	Estabilizado	6,5	ND

DQO – Demanda química de Oxigênio; COD – carbono orgânico dissolvido

A utilização de carbono ativado granular ou em pó também resulta em diferentes desempenhos. A maior parte dos estudos comparativos mostraram melhores desempenhos para o CAP, mas há casos em que o CAG apresentou melhor desempenho (AZIZ; AZIZ; YUSOFF, 2011; TRZCINSKI; OFOEGBU; STUCKEY, 2011; XING *et al.*, 2008). Xing (2008) e colaboradores estudaram

quatro tipos de carvão ativados na remoção de poluentes orgânicos, sendo dois CAG e dois CAP provenientes de carvão mineral e madeira, e observaram que a maior eficiência foi do CAP feito de carvão mineral, enquanto a pior eficiência foi para o CAP de madeira. O CAG de carvão mineral apresentou desempenho próximo ao do CAP de carvão mineral, sendo 50% para o primeiro e 54% para o segundo (XING *et al.*, 2008).

A capacidade de adsorção de cor costuma ser também maior do que a capacidade de adsorção de DQO ou amônia, geralmente atingindo valores superiores a 90%, o que sugere maior adsorção de ácidos fúlvicos e húmicos (AZIZ *et al.*, 2012; DENG *et al.*, 2018; FOO; LEE; HAMEED, 2013; KAWAHIGASHI *et al.*, 2014; MORAWE; RAMTEKE; VOGELPOHL, 1995). A capacidade de remoção de compostos orgânicos refratários costuma resultar em aumento da biodegradabilidade do lixiviado, auxiliando na efetividade de tratamentos biológicos.

Diversos estudos avaliaram a adsorção de componentes específicos presentes em lixiviados, em que foi demonstrada alta capacidade de remoção para compostos tais como: ácido ftálico, bisfenol A, ácido difenólico, ácido 2,4-diclorofenólico, orgânicos halogenados, e metais pesados (ABDEL DAIEM *et al.*, 2015; KULIKOWSKA *et al.*, 2016; MORAWE; RAMTEKE; VOGELPOHL, 1995). Observa-se grande efetividade na remoção de metais pesados, com valores superiores a 90% de remoção para Co, Cr, Cu, Fe Mn, Ni, Pb e Cd (MAHDAVI *et al.*, 2018; MODIN *et al.*, 2011).

A maioria dos estudos obtém a capacidade adsortiva por meio das isotermas de adsorção. Os modelos mais utilizados são as isotermas de Freundlich e de Langmuir (FOO; LEE; HAMEED, 2013; LEE; HUR, 2016; PEYRAVI *et al.*, 2016). Porém, raramente são mencionados ajustes com outros modelos de adsorção ou estudos completos com adequada estimação de parâmetros. Rivas *et al.* (2006) avaliou diferentes modelos da literatura e funções de erros para adequar os dados experimentais, e obteve melhor ajuste para modelos tri-paramétricos de Redlich-Peterson e Sips. Um resultado similar foi obtido por Mahdavi *et al.* (2018), com melhor ajuste para o modelo de Redlich-Peterson.

Em relação à cinética de adsorção, observa-se na literatura um bom ajuste dos dados pelo modelo de pseudo-segunda-ordem para compostos orgânicos

(DENG *et al.*, 2018; FOO; LEE; HAMEED, 2013; KULIKOWSKA, 2016; KULIKOWSKA *et al.*, 2016; MAHDAVI *et al.*, 2018). Porém, Rivas *et al.* (2006) obtiveram um bom ajuste dos dados ao modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren quando avaliada a adsorção de lixiviado em quatro diferentes tipos de carvão ativado comercial.

2.3.3 Processos combinados

O tratamento de lixiviado com carvão ativado é normalmente aplicado em conjunto com outros processos. Muitos estudos relatam uma boa sinergia entre a combinação do tratamento biológico com o carvão ativado. Devido à alta concentração de matéria orgânica, amônia e metais pesados, que resulta em alta toxicidade, muitas vezes a aplicação direta da biodegradação aeróbia em lixiviados é dificultada (AZIZ; AZIZ; YUSOFF, 2011; GOTVAJN; TIŠLER; ZAGORC-KONČAN, 2009; JAAFARZADEH *et al.*, 2010).

A adição do carvão ativado ao reator biológico na forma de CAP é capaz de aumentar a efetividade do tratamento biológico, aumentando o grau de nitrificação e remoção de DQO e diminuindo os custos do tratamento, quando em comparação com os custos de ambos os tratamentos caso aplicados separadamente (AGHAMOHAMMADI *et al.*, 2007; AZIZ; AZIZ; YUSOFF, 2011; IMAI *et al.*, 1993; YING; BONK; SOJKA, 1987).

Os processos de separação com membranas também podem ser altamente beneficiados pela combinação com o tratamento com carvão ativado. Ince *et al.* (2010) estudaram o uso de um sistema de microfiltração com adição de carvão ativado em pó e verificaram um aumento do fluxo permeado de acordo com o aumento na adição de CAP. Isto se deve ao aumento da difusão contrária de matéria orgânica solúvel da superfície da membrana para a alimentação, além da formação de uma camada de torta mais porosa e a troca de partículas de CAP da torta com novas partículas da alimentação (INCE *et al.*, 2010). Resultados similares do benefício da utilização do CAP na adsorção como pré-tratamento de sistemas de microfiltração e ultrafiltração foram obtidos por Zielińska *et al.* (2020), Dolar *et al.* (2016), Peyravi *et al.* (2016) e Pirbarizari *et al.* (1996).

Visvanathan *et al.* (1994) afirmam que, apesar do aumento de sólidos suspensos na alimentação com o aumento da adição de CAP, o fluxo permeado

não é afetado negativamente porque as partículas de CAP eram maiores que o tamanho de poro das membranas, e assim eram removidas devido à velocidade tangencial da corrente de alimentação. Isto indica que o uso de carvão ativado com membranas de microfiltração deve ser avaliado para obter-se uma relação ideal entre tamanho de poro e tamanho de partícula, para que o processo com membranas não acabe sendo negativamente afetado pela adição do CAP.

Aftab *et al.* (2019) relatam também um efeito positivo na utilização de carvão ativado com osmose direta. A adição de carvão ativado permitiu um aumento da recuperação do fluxo permeado e no volume filtrado quando em comparação com a operação sem carvão ativado. Além dos efeitos positivos na redução da incrustação, a combinação do carvão ativado com os processos com membranas permite também aumentar a eficiência de remoção de poluentes orgânicos de ambos os processos quando em comparação com os processos utilizados separadamente, especialmente no caso da microfiltração e nanofiltração (PEYRAVI *et al.*, 2016).

Diversos estudos comprovam também resultados eficazes com a combinação do carvão ativado com outros tratamentos físico-químicos. A utilização de adsorventes gerados a partir da mistura de carvão ativado e outros adsorventes de menor custo tem sido relatada como uma boa estratégia para minimizar os custos com o carvão ativado e aumentar a eficiência de remoção de compostos como nitrogênio amoniacal. Foul *et al.* (2009) obtiveram remoção de 86% de cor e DQO, 95% de ferro e 48% de nitrogênio amoniacal com uma mistura de carvão ativado e calcário (15:25). Resultados similares foram obtidos com uma mistura de carvão ativado e calcário 5:35, com remoção de 40% do nitrogênio amoniacal de uma concentração inicial de 1000 mg.L⁻¹ por Abdul *et al.* (2004).

A combinação de carvão ativado com coagulação/floculação e processos oxidativos avançados também pode ser eficiente para aumentar a remoção de DQO (GAO *et al.*, 2015; LI, W. *et al.*, 2010; PAPASTAVROU; MANTZAVINOS; DIAMADOPOULOS, 2009). A utilização de processos oxidativos antes do processo de adsorção pode resultar em formação de espécies mais facilmente adsorvíveis (RIVAS *et al.*, 2006). Além disso, pode aumentar a biodegradabilidade do lixiviado, permitindo a utilização de tratamento biológico para complementar a degradação de compostos orgânicos (KURNIAWAN; LO, 2009).

2.4 PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA EM EFLUENTES

A remoção de compostos químicos por precipitação é uma das estratégias utilizadas no tratamento de efluentes. Uma das maneiras mais efetivas de precipitação química para remoção de nitrogênio amoniacal é na forma de fosfato de amônia e magnésio hexahidratado ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), também conhecido como MAP, ou estruvita. A estruvita é um cristal branco, com estrutura ortorrômbica, que possui magnésio (Mg^{2+}), fosfato (PO_4^{3-}) e amônio (NH_4^+) em quantidades equimolares (SICILIANO, 2016). A precipitação de estruvita pode ser uma maneira simples, sustentável e efetiva para a remoção de amônia de efluentes, além de apresentar valor econômico por ser uma fonte de fósforo e pela possibilidade da utilização do produto formado como fertilizante.

Como lixiviados de aterros sanitários podem possuir altas concentrações de nitrogênio, a precipitação de estruvita se apresenta como um tratamento em potencial para a remoção de nitrogênio amoniacal, sobretudo em lixiviados estabilizados. Segundo Tonetti *et al.* (2016), estudos demonstram que a precipitação de estruvita a partir de lixiviados é tecnicamente possível e pode ser economicamente favorável.

A cristalização de estruvita é uma reação reversível e espontânea, que acontece quando as concentrações de magnésio, amônio e fosfato ultrapassam o produto de solubilidade da estruvita (K_{ps}) (LIU *et al.*, 2013; METCALF; EDDY, 2016). Porém, é um processo complexo, que envolve diversos mecanismos, tais como a supersaturação, a proporção entre os íons, pH, temperatura e outros íons presentes no sistema (CRUTCHIK; GARRIDO, 2016; DARWISH *et al.*, 2019; LIU, Y. *et al.*, 2013). Devido à variedade de mecanismos envolvidos, os cristais de estruvita podem conter outros cristais e também materiais análogos à estruvita, formados devido à substituição de outros íons na matriz dos cristais (TANSEL; LUNN; MONJE, 2018).

A reação de formação de estruvita é comumente descrita pela Equação 12, em uma relação molar de 1:1:1 de Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} .



Outra reação possível para a formação da estruvita pode ocorrer conforme a Equação 13 (LIU *et al.*, 2013; TANSEL; LUNN; MONJE, 2018). Essa reação foi sugerida devido ao fato de que há um decréscimo do pH após a formação da estruvita, assim, o íon HPO_4^{2-} poderia estar participando da reação ao invés do íon PO_4^{3-} . O mecanismo de redução do pH após a formação da estruvita poderia ser descrito pela Equação 14 (TANSEL; LUNN; MONJE, 2018).



A precipitação de estruvita geralmente ocorre em meios alcalinos, mas o pH ótimo de precipitação pode ser muito variável dependendo do sistema, em uma faixa que pode ir de 7 a 11 (RAMASWAMI *et al.*, 2016). Isto ocorre porque com o aumento do pH, a concentração de íons PO_4^{3-} aumenta, enquanto que as concentrações dos íons Mg_2^+ e NH_4^+ diminuem (LIU *et al.*, 2013). Em baixas quantidades de magnésio e altas quantidades de fosfato e amônio, a precipitação pode ainda ocorrer em pHs levemente ácidos (até um limite de 5,3) (TANSEL; LUNN; MONJE, 2018). Assim, existe um pH ótimo de precipitação para cada caso.

De acordo com Metcalf & Eddy (2004), porém, o pH é, em geral, mantido entre 8,0 e 8,8, mesmo que seja diferente do pH ótimo de precipitação. Esta faixa é utilizada por minimizar a dosagem de produtos químicos e limitar o potencial de precipitação de outros compostos que diminuem a pureza da estruvita formada (METCALF; EDDY, 2016). A Figura 15 apresenta os diagramas de mudança no estado dos íons envolvidos na precipitação da estruvita com o pH, com a faixa teórica de pH ótimo assinalada em vermelho.

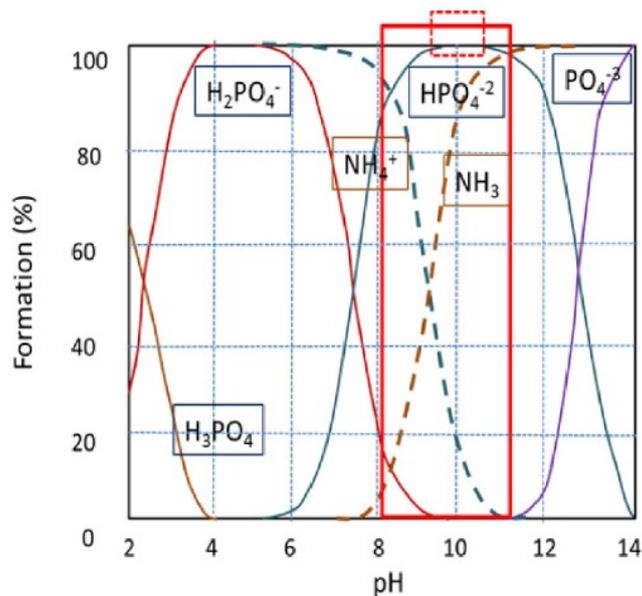


Figura 15: Distribuição iônica do ácido fosfórico (H_3PO_4) e da amônia (NH_3) em diferentes pHs. Fonte: TANSEL, LUNN e MONJE (2018)

Usualmente, utiliza-se hidróxido de sódio (NaOH) para o ajuste do pH nos efluentes, pois apesar de caro em relação a outros alcalinizantes, é o composto mais eficiente (LIU *et al.*, 2013). Uma outra alternativa para o aumento do pH é a aeração para liberação de CO_2 , que, apesar de aumentar o tempo de residência, também atua como agitação (LIU *et al.* 2013).

Além do ajuste de pH, para que o rendimento da reação de obtenção da estruvita seja alto, costuma-se adicionar nos efluentes fontes de magnésio, tais como cloreto, sulfato, hidróxido ou óxido de magnésio (LIU, *et al.*, 2013; METCALF; EDDY, 2016). Isto ocorre porque na maioria dos efluentes, a quantidade de magnésio é pequena em relação às quantidades de fosfato e amônio. O óxido de magnésio se transforma em hidróxido quando reage com a água, e o hidróxido de magnésio pode ser útil para também aumentar a alcalinidade do meio. Porém, estes compostos são poucos solúveis em água, e a precipitação da estruvita acaba sendo controlada pela taxa de solubilização desses compostos (LIU *et al.*, 2013).

A precipitação pode ser acelerada também com a utilização de sementes, geralmente areia ou cristais de estruvita, pois uma quantidade inferior a 1000 mg.L^{-1} de sólidos suspensos pode aumentar a precipitação (LIU *et al.*, 2013; METCALF; EDDY, 2016). A formação dos cristais de estruvita acontece a partir de um estágio de nucleação, seguido por um estágio de crescimento dos cristais.

Geralmente, a nucleação ocorre em minutos, e o crescimento demanda mais tempo. O aumento dos cristais é útil para a etapa da separação do produto formado (LIU *et al.*, 2013). A morfologia dos cristais pode ser bem diferenciada, devido aos diversos possíveis mecanismos de precipitação. Relata-se formatos tais como cristais prismáticos, piramidais, estelares, retangulares, dendríticos, entre outros (TANSEL; LUNN; MONJE, 2018).

Um dos principais problemas na precipitação da estruvita em efluentes é a presença de outros íons, que pode afetar negativamente o rendimento da reação, o crescimento dos cristais e a pureza do produto formado. Efluentes que contêm quantidades significativas de cálcio estão entre os mais problemáticos, pois o cálcio precipita como fosfato quando o pH está em torno de 8,5, competindo com o magnésio (METCALF; EDDY, 2016; TANSEL; LUNN; MONJE, 2018). A presença de potássio também pode acarretar na precipitação de $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, diminuindo a remoção de amônio (DARWISH *et al.*, 2019).

No caso do lixiviado, estudos relatam que a estruvita formada pode conter impurezas tais como compostos orgânicos, cálcio, potássio e metais pesados (DARWISH *et al.*, 2019; RAMASWAMI *et al.*, 2016; TONETTI; DE CAMARGO; GUIMARÃES, 2016). Porém, relata-se que a quantidade de metais pesados é, em geral, inferior aos limites legais permitidos para o uso em fertilizantes, não comprometendo assim a utilização da estruvita (LIU *et al.*, 2013; METCALF; EDDY, 2016; TONETTI; DE CAMARGO; GUIMARÃES, 2016).

Em geral, estudos demonstram que é possível uma remoção eficaz de nitrogênio amoniacal do lixiviado pela precipitação de estruvita. Tonetti *et al.* (2016) conseguiram remoções superiores a 99% de remoção em lixiviado bruto, com precipitado contendo baixa concentração de orgânicos e metais pesados (0,6%). Siciliano (2016) atingiu resultados muito similares, com remoção de 98%, utilizando água do mar e farinha de ossos como fontes de baixo-custo de magnésio e fósforo. Outros autores relatam também remoções similares, cujos valores costumam ser superiores a 80% (CAMARGO; GUIMARÃES; TONETTI, 2014; DARWISH *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2014; RAMASWAMI *et al.*, 2016).

Apesar de também ser uma maneira de recuperar fósforo de efluentes, o principal uso da estruvita é como fertilizante. Como fertilizante, é conhecida pelo nome MAP. O MAP é considerado um fertilizante de baixa taxa de liberação, por ser pouco solúvel em água (METCALF; EDDY, 2016). Apesar de ter uma

participação limitada no mercado, o MAP é descrito como um fertilizante de excelente qualidade e possui a vantagem de ter menos perda evaporativa de nitrogênio comparado com outros fertilizantes ricos em nitrogênio (LIU *et al.*, 2013).

Para alguns vegetais que necessitam de potássio, porém, a utilização de MAP é evitada em detrimento de outros fertilizantes que já possuem potássio na composição, evitando assim a necessidade de complementação (SICILIANO, 2016). O grau de pureza exigido varia entre regiões, mas segundo Metcalf e Eddy (2016), a pureza não limita sua introdução em mercados regionais. Considerando as mudanças globais que requerem cada vez mais o uso de materiais sustentáveis, a precipitação de estruvita em efluentes torna-se uma interessante maneira para monetizar os tratamentos de efluentes, além de produzir fertilizantes ecologicamente corretos.

CAPÍTULO 3. TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

O objetivo deste capítulo consistiu em avaliar a combinação de processos de separação por membranas para aplicação em lixiviados estabilizados, em que os tratamentos biológicos já não são mais efetivos. Assim, foram avaliadas duas rotas de tratamento, que envolveram os processos de microfiltração e nanofiltração como pré-tratamento para o processo de osmose inversa. Em uma das rotas uma etapa de acidificação foi adicionada no início do tratamento, a fim de aumentar a remoção de nitrogênio amoniacal na etapa de nanofiltração ao convertê-lo em sulfato de amônio. Os resultados demonstraram que a combinação de diferentes processos foi capaz de tratar dois lixiviados com diferentes composições. Esta etapa inicial foi importante para que fossem definidas as limitações do tratamento proposto, que originaram as investigações exploradas nos capítulos seguintes.

3.1 INTRODUÇÃO

O lixiviado gerado em aterros sanitários é um líquido potencialmente tóxico, originado da chuva e da degradação da matéria orgânica. Por causa de sua composição complexa, é um efluente muito desafiador de tratar, especialmente em aterros antigos, quando sua biodegradabilidade costuma ser muito baixa. Além disso, lixiviados mais antigos são ricos em nitrogênio amoniacal, um poluente de difícil remoção. Por causa destes aspectos, o tratamento biológico, considerado um dos tratamentos de menor custo e mais utilizados, não é eficaz o para tratar lixiviados estabilizados.

A osmose inversa (OI) é um método eficaz de tratamento de lixiviados de aterro, sendo capaz de remover mais de 98% dos contaminantes orgânicos e inorgânicos (CINGOLANI, D *et al.*, 2018; PENG, 2017). Os maiores problemas relacionados a este tratamento são intrínsecos aos processos com membranas, como a redução do fluxo permeado, que acarreta em maior custo operacional devido à necessidade de limpeza ou troca de membranas e da maior aplicação de pressão ao longo do processo, que aumenta a demanda energética. No caso do tratamento de lixiviado, estes problemas podem ser ainda mais relevantes (CHANG *et al.*, 2015; EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009). Além disso, em alguns casos a remoção de nitrogênio amoniacal por OI pode não ser suficiente para enquadrar o efluente para o descarte (TAŁAŁAJ; BIEDKA; BARTKOWSKA, 2019).

A integração da osmose inversa com outros tratamentos tem o potencial de melhorar o desempenho do tratamento do lixiviado, aumentando a viabilidade econômica do processo e a qualidade do efluente final. Outros processos com membranas também são relatados como eficientes no tratamento de lixiviado. Assim, este estudo tem como objetivo desenvolver um tratamento para lixiviados baseado em processos de separação com membranas, visando especialmente lixiviados já estabilizados. O tratamento se baseia na combinação dos processos de microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI).

A MF é eficaz na eliminação de coloides e material suspenso, atuando assim como pré-tratamento a fim de minimizar o potencial incrustante do lixiviado nas etapas seguintes (CHANG *et al.*, 2015). A combinação da NF e OI pode possuir vantagens, com a NF minimizando a concentração de íons

divalentes, matéria orgânica e metais pesados. Assim, a pressão osmótica na alimentação da OI diminui, gerando maiores fluxos permeados (RAMASWAMI; BEHRENDT; OTTERPOHL, 2018). Como os poluentes são retidos pelos dois processos, a combinação pode requerer menores pressões de operação, aumentando a eficiência energética do tratamento e diminuindo os custos de operação (RAMASWAMI; BEHRENDT; OTTERPOHL, 2018).

Foram avaliadas duas rotas para o tratamento de duas amostras de lixiviado brutos, com diferentes características, coletadas em diferentes aterros sanitários. A composição dos lixiviados diferiu principalmente na quantidade de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, tendo um deles maiores concentrações destes parâmetros. A Rota 1 consistiu no pré-tratamento do lixiviado bruto com microfiltração e nanofiltração, seguido pela aplicação de OI em dois estágios. A aplicação da OI em dois estágios busca aumentar a qualidade do efluente tratado e simula uma operação mais próxima da utilizada em escala industrial.

A Rota 2 é similar à Rota 1, porém foi adicionada uma etapa de acidificação até pH 5 com ácido sulfúrico (H_2SO_4) no lixiviado bruto, anteriormente à microfiltração. Esta etapa buscou aumentar a remoção de nitrogênio amoniacal na nanofiltração. Em uma solução aquosa, o nitrogênio amoniacal pode estar presente tanto como íon amônio (NH_4^+) ou na forma de amônia (NH_3), conforme o equilíbrio descrito pela Equação 15 (METCALF; EDDY, 2016). Este equilíbrio muda com o pH da solução, de acordo com o gráfico mostrado na Figura 16.

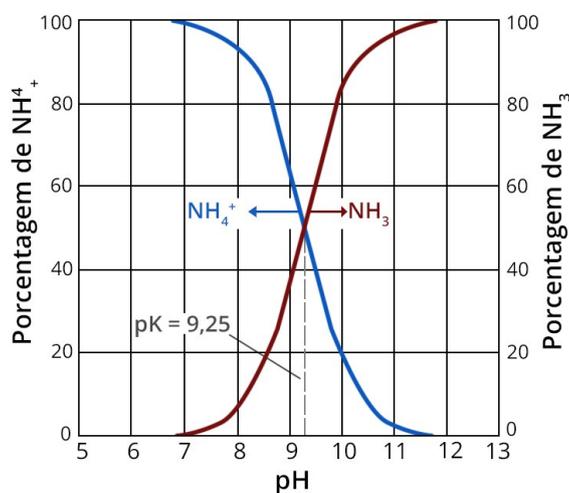


Figura 16: Equilíbrio do nitrogênio amoniacal em função do pH da solução à 25°C. Fonte: Adaptado de METCALF e EDDY (2016)

Desta forma, ajustando-se o pH para 5, todo o nitrogênio amoniacal estará na forma de amônio. Devido à adição do ácido sulfúrico, espera-se que o amônio e o sulfato interajam para gerar sulfato de amônio, que seria rejeitado pela membrana de NF. Além disso, alguns compostos orgânicos presentes no lixiviado podem precipitar em menores pHs, facilitando a sua remoção por filtração na MF, como é o caso dos ácidos húmicos (BAGLIERI *et al.*, 2014).

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Amostragem e metodologia analítica

As amostras de lixiviado utilizadas para os experimentos foram coletadas diretamente em dois aterros sanitários municipais, localizados no estado do Rio de Janeiro, com tratamento prévio em filtro de areia. O aterro sanitário A está em operação há cerca de 20 anos, e o aterro sanitário B opera há cerca de 8 anos. As amostras foram armazenadas a $\pm 4^{\circ}\text{C}$ para preservação das características físico-químicas e biológicas. As amostras geradas durante os experimentos foram coletadas ao fim de cada processo e também armazenadas a $\pm 4^{\circ}\text{C}$ em geladeira para análises posteriores.

Foram analisados os parâmetros que em geral são associados aos principais poluentes presentes em aterros sanitários, dentro de 24h após a coleta. Os parâmetros analisados foram turbidez, condutividade elétrica, pH, alcalinidade (pH 4,5 em $\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$), nitrogênio amoniacal (N-NH_3) e demanda química de oxigênio (DQO). As análises foram realizadas de acordo com as metodologias descritas no *Standard Methods* (APHA, 2017). A turbidez foi medida pelo método nefelométrico utilizando um turbidímetro (*Policontrol AP2000*), cujo limite inferior de detecção é de 0,02 NTU. A condutividade elétrica foi medida por um condutivímetro (Quimis Q405M) e o pH pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro (Quimis Q400MT).

A alcalinidade foi medida pelo método titulométrico para o pH de 4,5. Uma curva de titulação foi construída para padronização dos reagentes, conforme especificado no *Standard Methods* (APHA, 2017). Padrões de ácido sulfúrico foram preparados a partir da diluição de ácido sulfúrico P.A. (*Sigma Aldrich*, 98%) diluído em água ultrapura (destilada/microfiltrada/deionizada) nas

concentrações de 1N, 0,1 N e 0,02N, e utilizados de acordo com as características das amostras.

A concentração de nitrogênio amoniacal (N-NH₃) foi determinada pela metodologia do eletrodo seletivo à amônia, utilizando-se um medidor de bancada (*Thermo Scientific Orion Star A214*). Utilizou-se uma solução comercial de NaOH/EDTA (Orion 951211 A) para ajuste da força iônica. A demanda química de oxigênio (DQO) foi analisada pelo método colorimétrico após digestão de 2h em um reator, de acordo com a metodologia de digestão com dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇).

Dois padrões de dicromato de potássio foram preparados para DQO alta (100 mg.L⁻¹ a 1000 mg.L⁻¹) e baixa (5 mg.L⁻¹ a 100 mg.L⁻¹) e foram previamente padronizados com um padrão de biftalato de potássio (KHP) de 1000 mg.L⁻¹. As amostras digeridas foram analisadas em espectrofotômetro (*Hach Dr 2800*) em 600 nm para DQO alta e 420 nm para DQO baixa. Algumas amostras foram diluídas em água ultrapura para que o valor da DQO atingisse as faixas determinadas e para minimizar a interferência do cloreto, no caso das amostras com alta salinidade.

3.2.2 Tratamento com PSM

Uma série de tratamentos com membranas consecutivos foi utilizada neste estudo para investigar a efetividade da combinação dos processos propostos e seus parâmetros de operação no tratamento de lixiviado. Duas principais rotas foram avaliadas; a Rota 1 consistiu no pré-tratamento do lixiviado bruto com microfiltração e nanofiltração, seguido pela aplicação de osmose inversa em dois estágios. A Rota 2 é similar à Rota 1, porém foi adicionada uma etapa de acidificação até pH 5 com ácido sulfúrico (H₂SO₄) no lixiviado bruto, anteriormente à microfiltração.

Os processos foram aplicados em modo batelada, com exceção da microfiltração. O efeito da acidificação na alimentação também foi avaliado para a alimentação da OI-I (Rota 3), ou seja, acidificando o permeado da NF, e para a alimentação da OI-II (Rota 4), ou seja, acidificando o permeado da OI-I. Para as Rotas 3 e 4 avaliou-se principalmente a remoção de nitrogênio amoniacal. A

Figura 17 apresenta um esquema descrevendo as rotas aplicadas no tratamento das amostras de lixiviado.

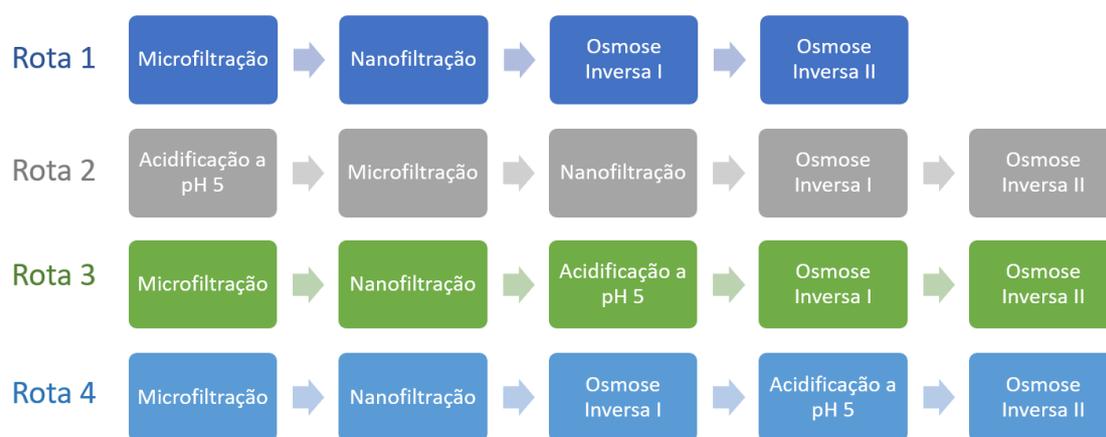


Figura 17: Rotas aplicadas no tratamento das amostras de lixiviado.

O ajuste de pH nas rotas com acidificação foi realizado com adição de uma solução de H_2SO_4 com concentração de 2N. A solução foi lentamente gotejada em bécheres contendo as amostras, a fim de evitar a intensa formação de espuma. As soluções foram homogeneizadas com agitação magnética durante o gotejamento, até estabilização do pH em 5. A amostra bruta foi mantida em repouso até que a espuma formada se desfizesse antes da alimentação no sistema de microfiltração.

Uma unidade de bancada de microfiltração com retrolavagem automatizada foi utilizada para o pré-tratamento. A filtração é realizada pela aplicação de vácuo do lado do permeado, a partir de uma bomba de diafragma e pelo ajuste da vazão de permeado com uma válvula agulha. Uma pressão negativa constante de 0,5 bar monitorada por um manômetro foi aplicada durante toda a filtração.

A retrolavagem foi aplicada automaticamente pela mudança na direção do fluxo permeado por válvulas solenoides, a uma pressão constante positiva de 0,5 bar também ajustada por uma válvula agulha. O controlador das válvulas solenoides foi ajustado para que válvulas necessárias fossem ativadas a cada 15 minutos, para retrolavagem do módulo durante 30 segundos. O tanque de alimentação foi manualmente alimentado para um volume constante de 1L, sempre que o nível do tanque se aproximava do início do módulo de microfiltração, a fim de manter a operação contínua. A vazão de permeado foi

medida manualmente a cada 7,5 minutos para o cálculo do fluxo permeado. O diagrama da unidade de MF está apresentado na Figura 18.

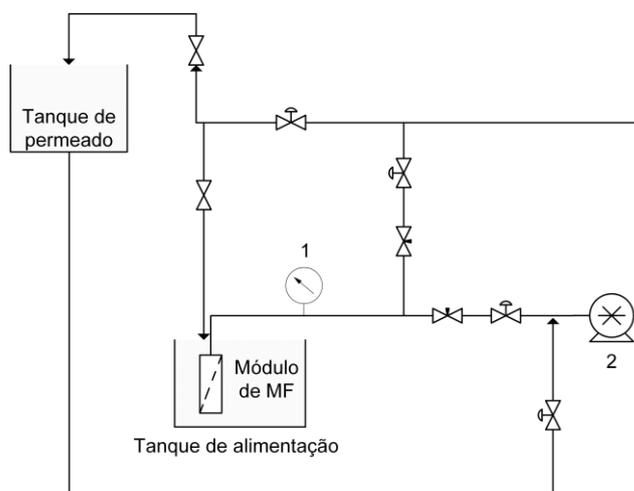


Figura 18: Diagrama esquemático da unidade de bancada de microfiltração. 1- manômetro; 2- bomba de diafragma.

As membranas de MF foram fibras-ocas de polimida com tamanho médio de poro de $0,4 \mu\text{m}$ (PAM Membranas Ltda.). De acordo com o fabricante, a membrana possui rejeição superior a 99% para microrganismos e sólidos suspensos e é capaz de operar até 5 bar e temperatura de 50°C . Um módulo do tipo submerso foi preparado com 50 fibras-ocas com comprimento útil de 26 cm. A área útil de filtração do módulo é de 410 cm^2 . As fibras foram fixadas em um dos lados de uma união de PVC de $\frac{3}{4}$ polegadas com o auxílio de uma resina do tipo epóxi. O outro lado da união é conectado diretamente na unidade piloto. O módulo de MF está apresentado na Figura 19.



Figura 19: Fotografia do módulo de microfiltração utilizado nos experimentos.

Anteriormente à microfiltração das amostras, o módulo foi submetido à compactação com água pura à pressão de 0,5 bar por 2 horas e caracterizado. Após cada operação, o módulo foi submetido à limpeza com solução de hipoclorito de sódio a 0,1% por 12h e novamente compactado e caracterizado antes de ser submetido a uma nova operação.

A nanofiltração e a osmose inversa foram aplicadas de forma similar, utilizando um sistema de bancada com membrana plana e filtração convencional (*dead-end*), conforme Figura 20. A célula de filtração é feita de aço inoxidável com área útil de filtração de 36 cm², e foi alimentada com 500 mL do lixiviado pré-tratado. Um cilindro de gás nitrogênio (N₂) conectado à célula foi utilizado para pressurizá-la, de forma a garantir um fluxo permeado constante de 20 L.h⁻¹.m⁻² para a NF e de 25 L.h⁻¹.m⁻² para a OI.

Uma barra magnética foi colocada na solução e um agitador magnético a 300 RPM foi utilizado para minimizar o efeito da polarização de concentração. A vazão de permeado foi medida com uma balança semi-analítica (*Gehaka Bk5000*) conectada a um computador para coleta dos dados, e a condutividade elétrica do permeado foi continuamente monitorada com um condutivímetro (*Quimis Q405M*).

As membranas comerciais utilizadas foram a SR90-440i para a NF e a BW30 para a OI, ambas produzidas pela empresa Dupont. A membrana de NF SR90 foi escolhida pela sua capacidade de remoção de compostos orgânicos e sulfato, sendo comumente utilizada para remoção de sulfato no tratamento de água do mar para injeção em reservatórios de petróleo.

As membranas foram compactadas com água pura por pelo menos 1 hora a 10 bar e caracterizadas antes dos experimentos. Os experimentos foram conduzidos até que 60 a 80% de grau de recuperação fossem atingidos, e a pressão de filtração foi continuamente ajustada a partir da vazão de gás N₂ para que a vazão de permeado se mantivesse constante. O permeado gerado na NF foi utilizado para a primeira OI (denominada OI-I), e o permeado gerado na OI-I foi utilizado para a segunda OI (denominada OI-II), de forma a simular um segundo estágio de OI. Para cada experimento, um novo pedaço de membrana foi caracterizado e utilizado.

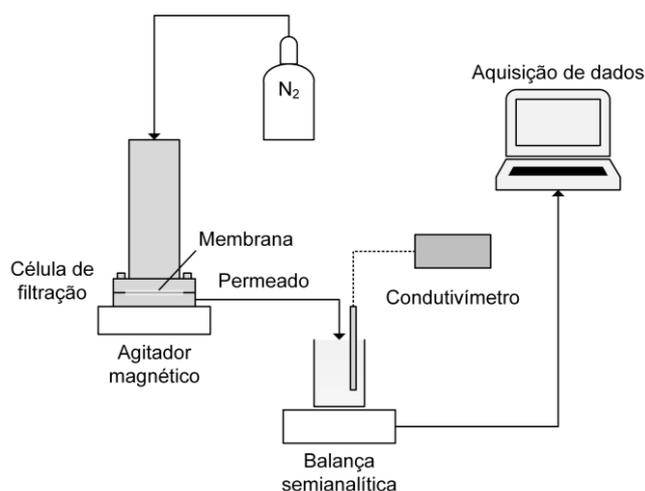


Figura 20: Diagrama do sistema de bancada utilizado nos processos de nanofiltração e osmose inversa.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização das amostras brutas

A Tabela 6 mostra a composição média dos parâmetros analisados para ambas as amostras A e B de lixiviado bruto, coletadas nos aterros sanitários A e B, respectivamente. Uma análise mais completa do lixiviado bruto A é apresentada nos resultados do Capítulo 3.

Tabela 6: Composição média dos parâmetros físico-químicos analisados para amostras de lixiviado bruto A e B.

Amostra	Turbidez (NTU)	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	pH	Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)
A	2,5	21,8	8,0	8.950	565	2.399
B	21,7	29,8	8,3	9.889	1.148	5.390

As análises mostram uma variação na composição dos lixiviados brutos entre as amostras A e B. De acordo com Tałaj *et al.* (2019), a média do pH, nitrogênio amoniacal e DQO da amostra A estão condizentes com os valores apresentados para um lixiviado estabilizado, o que já era esperado devido ao local de coleta ser um aterro sanitário com um longo período de operação. A amostra B, entretanto, apresentou uma grande concentração de nitrogênio amoniacal e pH > 8, típicos de um lixiviado estabilizado, mas uma grande quantidade de matéria orgânica, de acordo com o valor da DQO. Como a amostra B foi originada

de um aterro com cerca de 8 anos de operação, estes parâmetros podem indicar que o lixiviado está iniciando o processo de estabilização, possivelmente na fase metanogênica (KJELDSEN *et al.*, 2002).

Ambas as amostras brutas apresentaram alta concentração de matéria orgânica. Esta é uma característica que está de acordo com outros lixiviados brasileiros, o que é um reflexo do perfil de consumo dos brasileiros, que gera uma grande quantidade de resíduos municipais de origem orgânica (ALFAIA *et al.*, 2019). Ambas as amostras apresentaram alto pH e alcalinidade, o que pode representar um obstáculo para o pré-tratamento ácido, visto que o decréscimo do pH até 5 representa uma adição substancial de ácido sulfúrico.

3.3.2 Desempenho da nanofiltração e da microfiltração

Para pré-tratamento inicial, na Rota 1, a microfiltração foi aplicada nas amostras de lixiviado bruto. Na Rota 2, inicialmente foi aplicado o tratamento ácido. Durante a adição do ácido, houve intensa formação de espuma devido à liberação de CO₂, sendo necessária a remoção da espuma formada enquanto o ácido era adicionado para evitar transbordamentos. Houve também a formação de um sólido de cor marrom escura, provavelmente devido à precipitação de ácidos húmicos. Por causa da presença destes sólidos, na Rota 2 optou-se por realizar a acidificação antes da MF, a fim de evitar a presença de sólidos que prejudicassem o desempenho das membranas de NF.

A partir do volume de ácido sulfúrico utilizado para cada amostra, foi possível calcular a quantidade de ácido necessária por litro de lixiviado para diminuir o pH até 5. Para a amostra A, foram necessários 8,49 g de H₂SO₄/L de lixiviado, e para a amostra B foram necessários 8,83 g de H₂SO₄/L de lixiviado.

Para a Rota 1 e após a acidificação na Rota 2, foi realizada a MF das amostras até que a permeabilidade se mantivesse estável. Antes da MF, o módulo foi compactado com água pura e caracterizado. A permeabilidade inicial do módulo foi de 280 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. Após cada operação e limpeza com hipoclorito de sódio, a permeabilidade do módulo retornou para valores próximos ao do original, demonstrando que as incrustações não foram irreversíveis. A Figura 21 apresenta a permeabilidade ao longo do tempo de MF para ambas as amostras e Rotas aplicadas.

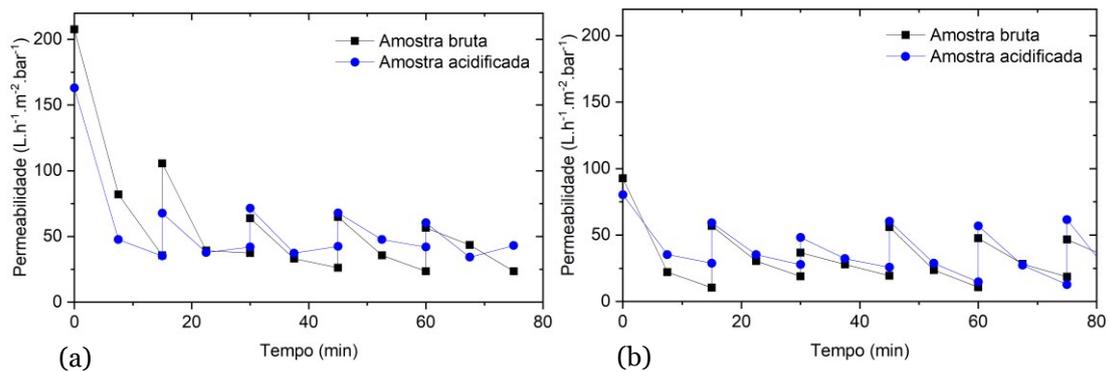


Figura 21: Permeabilidade das membranas ao longo do tempo de MF das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) à pressão negativa de 0,5 bar e retrolavagem a 30s/15 min.

É possível observar que em todos os casos, a permeabilidade diminui drasticamente e se torna estável logo após o início da operação. A acidificação não afetou o desempenho da MF para nenhuma das duas amostras, mesmo com a presença dos precipitados formados após a acidificação. Para a amostra A, a permeabilidade média foi de cerca de $48 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ para ambas as rotas, e para a amostra B foi cerca de $35 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ para ambas as rotas. A grande queda da permeabilidade das membranas de MF pode ser atribuída à incrustação por sólidos e pela adsorção de compostos orgânicos na superfície das membranas (PERTILE *et al.*, 2018).

Considerando a baixa concentração de sólidos suspensos da amostra A, indicada pelo seu valor de turbidez, a adsorção de compostos orgânicos pode ser a principal causa do impacto na permeabilidade da MF. Para a amostra B, a maior turbidez e concentração de matéria orgânica resultaram ainda em menores fluxos permeados, quando em comparação com o desempenho da MF da amostra A.

Após a microfiltração, foi realizada a nanofiltração das amostras brutas e acidificadas. Inicialmente, as membranas planas foram compactadas e caracterizadas com água pura para cada experimento. A permeabilidade das membranas à água pura variou entre 10 a $13 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$. Foi realizada também caracterização com solução de $MgSO_4$ a $2.000 mg \cdot L^{-1}$, conforme orientações do fabricante, a fim de avaliar a permeabilidade e rejeição à solução salina. A permeabilidade média das membranas analisadas foi de 8 a $9 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$, valor próximo ao disponibilizado pela fabricante ($8,4 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$), devido ao aumento da pressão osmótica causada pela adição do $MgSO_4$. A rejeição salina média à solução de sulfato foi em torno de 97%. Estes resultados confirmam a integridade das membranas utilizadas nos experimentos.

Os resultados de permeabilidade hidráulica estão apresentados na Figura 22, e a Figura 23 apresenta a relação entre a permeabilidade hidráulica ao longo do tempo de NF das membranas e o grau de recuperação do permeado.

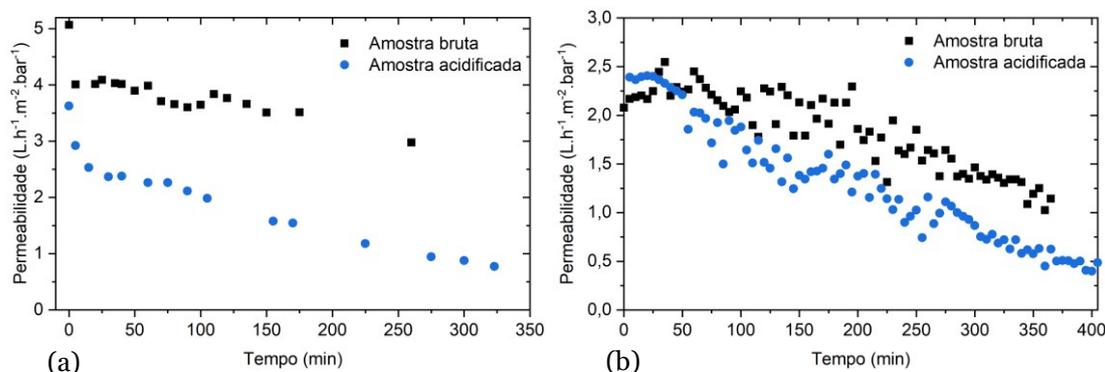


Figura 22: Permeabilidade das membranas ao longo do tempo de NF das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 20 LHM.

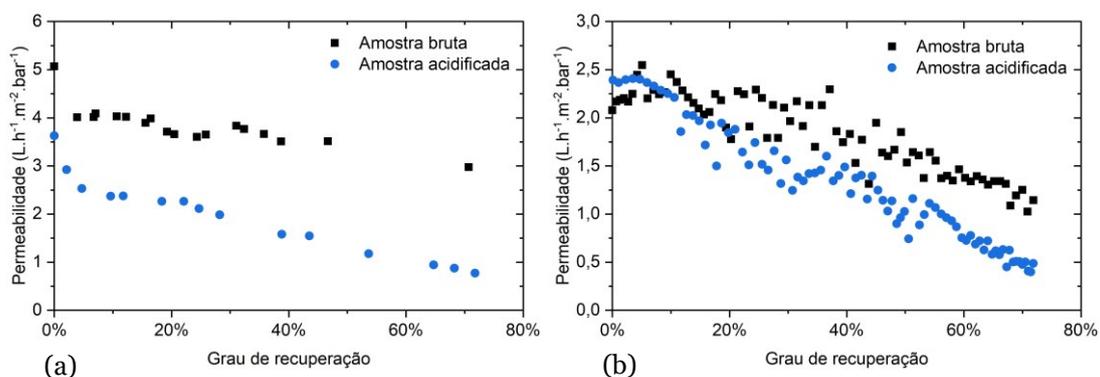


Figura 23: Relação entre a permeabilidade e o grau de recuperação ao longo do tempo de NF das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 20 LHM.

Observa-se que para as amostras não acidificadas, há uma menor queda da permeabilidade ao longo do tempo e do grau de recuperação. Houve um melhor desempenho no geral para a amostra A, devido à sua menor concentração de íons (representada pela condutividade iônica) e matéria orgânica. Foi possível alcançar um grau de recuperação de quase 80% com permeabilidade em torno de 3 a 4 L.h⁻¹.m².bar⁻¹. Porém, o desempenho foi fortemente afetado com a acidificação das amostras, estando a permeabilidade inferior à 1 L.h⁻¹.m².bar⁻¹ ao final do experimento.

A amostra B apresentou desempenho inferior, mesmo sem a acidificação. Este resultado demonstra a alta influência da concentração de matéria orgânica no desempenho da NF e estão de acordo com os resultados obtidos por Almeida

et al. (2020), que relatam que a incrustação causada pelos compostos orgânicos causa o maior impacto no desempenho de membranas no tratamento de lixiviado.

A amostra acidificada apresentou desempenho próximo ao da amostra A acidificada, o que demonstra que sendo aplicada a Rota 2, a influência da acidificação acaba causando um impacto superior no desempenho da NF de forma que a composição da amostra original acaba tendo menor influência. Além disso, a alta concentração de nitrogênio amoniacal da amostra B não causou um grande impacto no desempenho das membranas após a acidificação.

A rejeição salina mensurada ao final dos experimentos a partir da condutividade elétrica das amostras está apresentada na Tabela 7. A rejeição foi muito superior para a Rota 2, o que demonstra a efetividade da acidificação em aumentar a remoção de compostos iônicos. A maior rejeição obtida pra a amostra B demonstra que a composição salina desta amostra possivelmente é maior em compostos multivalentes, quando comparada à amostra A.

Tabela 7: Rejeição salina obtida após o final dos experimentos de NF.

Amostra	Rejeição salina (%)	
	Rota 1	Rota 2
A	18,0	52,4
B	29,6	56,1

3.3.3 Desempenho da osmose inversa

Assim como na nanofiltração, as membranas utilizadas nos experimentos de OI foram inicialmente compactadas e caracterizadas com água pura. As amostras de membranas não apresentaram grande variação de permeabilidade, cujos valores foram entre 2,1 a 2,7 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. A rejeição salina das membranas foi avaliada com uma solução salina de NaCl com concentração de 2.000 mg.L⁻¹, conforme indicação do *datasheet*, e os valores de rejeição variaram entre 97 a 99%. Os resultados de permeabilidade hidráulica e grau de recuperação da primeira osmose inversa (OI-I) aplicada nas amostras após a nanofiltração e realizadas à um fluxo constante de 25 L.h⁻¹.m⁻² estão apresentados nas Figuras 19 e 20.

O desempenho da OI-I foi muito similar ao desempenho da nanofiltração, sendo as amostras acidificadas e a amostra B as que apresentaram maior queda da permeabilidade ao longo do tempo de filtração. Foi possível atingir recuperações próximas aos 60% em ambos os casos. Porém, a amostra A apresentou menor queda da permeabilidade em comparação com a amostra B, sendo atingido maior grau de recuperação com menor perda de desempenho. A amostra A apresentou permeabilidade quase constante em torno de $1,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ até cerca de 50% de recuperação para a amostra acidificada, e em torno de $1 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ até cerca de 40% de recuperação para a amostra bruta.

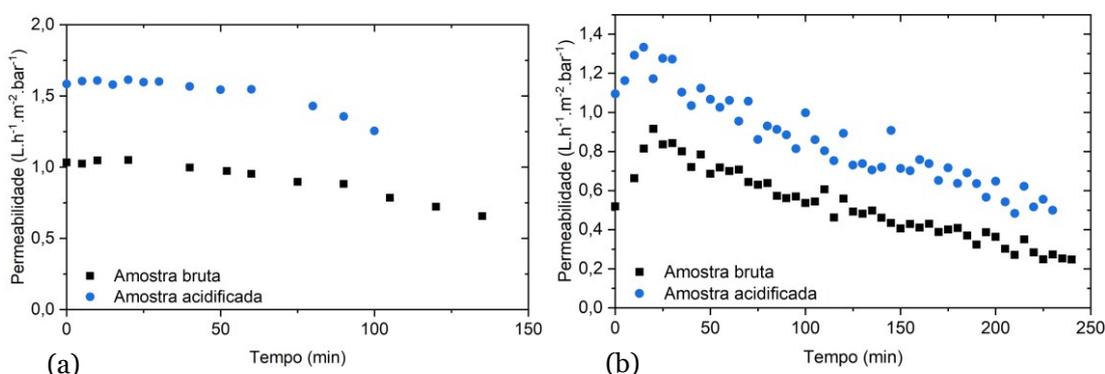


Figura 24: Permeabilidade das membranas ao longo do tempo de OI-I das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 25 LHM.

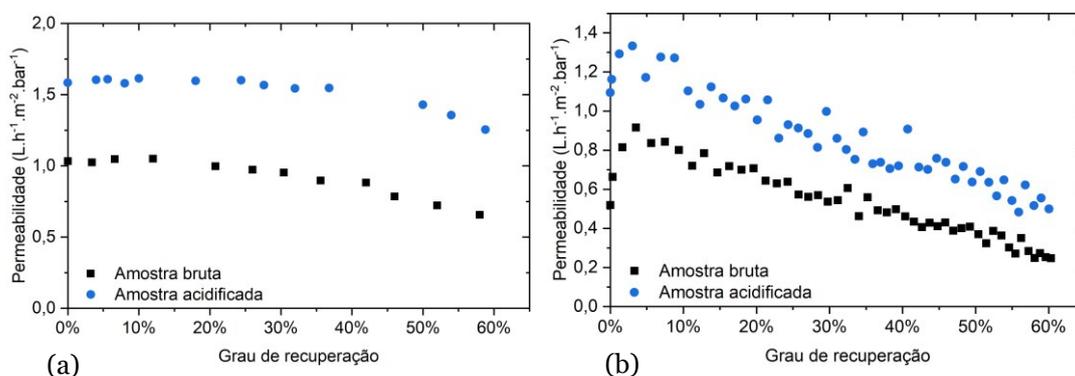


Figura 25: Relação entre a permeabilidade e o grau de recuperação ao longo do tempo de OI-I das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 25 LHM.

A redução da permeabilidade com o tempo ou grau de recuperação de água é esperada pelo aumento da pressão osmótica da solução de alimentação. Resultados similares foram obtidos por Ramaswami *et al.* (2018) em combinação de NF e OI para o tratamento de lixiviado. Entretanto, estes resultados demonstram que a aplicação da acidificação e NF antes da OI-I permitiram amenizar o impacto na permeabilidade das membranas de OI, visto que o

desempenho foi superior para ambas as amostras acidificadas. As maiores concentrações de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica da amostra B podem novamente ter contribuído para este feito, visto que a NF não remove completamente estes dois parâmetros.

Os resultados demonstraram a importância de um pré-tratamento que aumente a remoção da matéria orgânica antes da OI. Cabe mencionar também que como a acidificação aumenta a retenção de íons amônio e reduz a presença de íons carbonato e bicarbonato, a pressão osmótica do permeado da NF é reduzida, e como consequência há um aumento da permeabilidade efetiva da osmose inversa. Em seguida, foi aplicada uma segunda OI com novas membranas nas amostras após OI-I. Os resultados de permeabilidade hidráulica e grau de recuperação da segunda osmose inversa (OI-II) aplicada nas amostras após a OI-I estão apresentados nas Figuras 23 e 24.

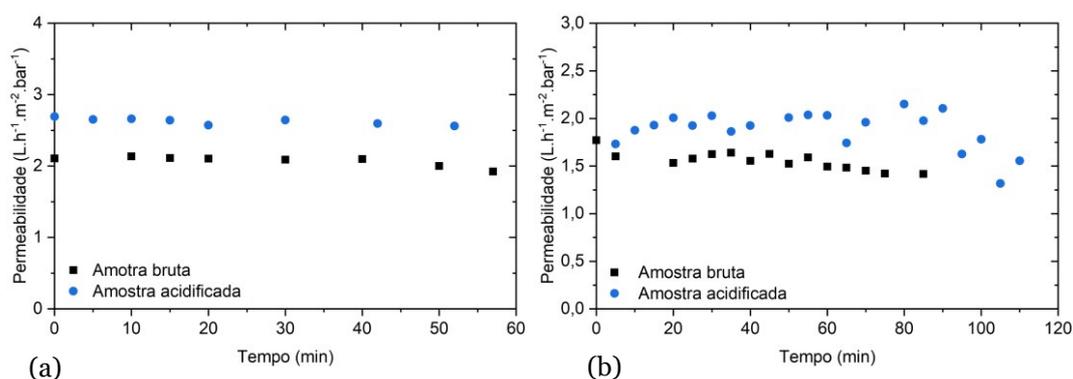


Figura 26: Permeabilidade das membranas ao longo do tempo de OI-II das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 25 LHM.

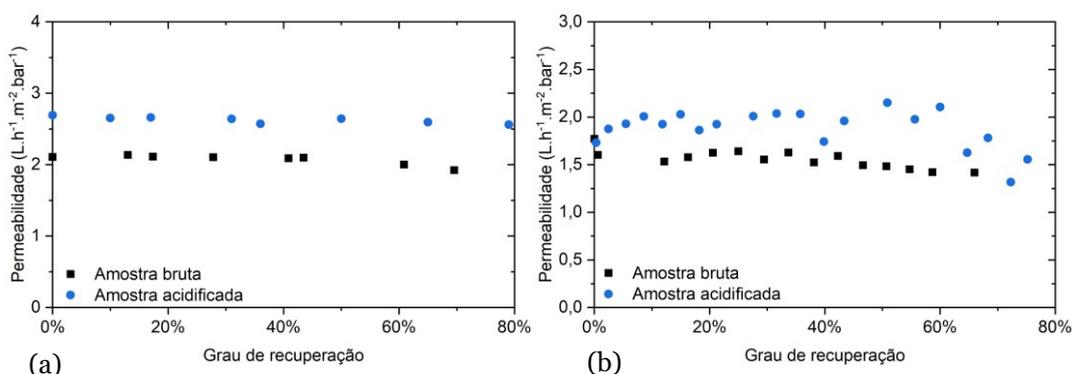


Figura 27: Relação entre a permeabilidade e o grau de recuperação ao longo do tempo de OI-II das amostras A (a) e B (b) para as Rotas 1 (amostra bruta) e 2 (amostra acidificada) a um fluxo constante de 25 LHM.

O desempenho da OI-II foi muito menos afetado do que o da OI-I, já que a maioria dos poluentes já foram removidos nos processos anteriores. Este é um resultado positivo, visto que a aplicação de um segundo estágio de OI serve para aumentar a qualidade do efluente tratado. Foi possível alcançar altos graus de recuperação (~80%) para todos os casos avaliados, mesmo para a amostra B.

Novamente, observa-se permeabilidades maiores para as amostras acidificadas. No caso da amostra A, o fluxo permeado manteve-se praticamente constante, próximo aos valores obtidos na caracterização para água pura. Estes resultados demonstram que apesar da permeabilidade ter sido inferior na NF com as amostras acidificadas, esse efeito é compensado pelas maiores permeabilidades em ambas as OIs. Como a permeabilidade das membranas de NF é maior, é possível ajustar o grau de recuperação dos três processos de forma a garantir o melhor desempenho com baixas perdas da permeabilidade. Por fim, a Tabela 8 mostra os valores de rejeição salina calculados para os experimentos de OI.

Tabela 8: Rejeição salina obtida após o final dos experimentos de OI.

Amostra	Rejeição salina (%)	
	Rota 1	Rota 2
	OI-I	
A	90,3	83,5
B	89,6	85,4
	OI-II	
A	86,7	84,6
B	90,0	88,9

As rejeições salinas atingidas para as amostras A e B foram muito similares em todos os casos, mostrando que a qualidade das amostras não afetou o desempenho da OI na remoção dos poluentes. As rejeições levemente menores atingidas para a Rota 2 podem ter sido causadas devido à uma parte dos poluentes já terem sido removidos no processo anterior da NF, devido à acidificação das amostras.

3.3.4 Caracterização das amostras tratadas

As caracterizações das amostras geradas após cada tratamento, comparadas com o lixiviado bruto, estão apresentados na Tabela 9 para o lixiviado A, e na Tabela 10 para o lixiviado B.

Tabela 9: Composição média dos parâmetros físico-químicos analisados para o lixiviado A bruto e após cada tratamento aplicado.

Amostra	Turbidez (NTU)	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	pH	Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)
Lixiviado bruto	2,5	21,8	8,0	8.950	565	2.399
Rota 1						
MF	<0,02	18,9	8,1	8.900	557	2.385
NF	<0,02	15,5	8,6	5.515	552	309
OI-I	<0,02	1,5	8,8	784	197	64
OI-II	<0,02	0,2	9,1	216	63	13,9
Rota 2						
pH 5 + MF	<0,02	16,4	5,0	23	515	2.135
NF	<0,02	7,9	5,8	23	275	149
OI-I	<0,02	1,3	6,7	23	95	21,4
OI-II	<0,02	0,2	6,7	15	18	12,8

Tabela 10: Composição média dos parâmetros físico-químicos analisados para o lixiviado B bruto e após cada tratamento aplicado.

Amostra	Turbidez (NTU)	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	pH	Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)
Lixiviado bruto	21,7	29,8	8,3	9.889	1.148	5.390
Rota 1						
MF	<0,02	27,4	8,5	9.306	1.148	4.363
NF	<0,02	19,3	8,8	6.759	844	925
OI-I	<0,02	2,0	9,4	950	211	407
OI-II	<0,02	0,2	10,2	359	89,5	273
Rota 2						
pH 5 + MF	<0,02	28,0	5,6	400	1.112	4.039
NF	<0,02	12,3	5,7	304	578	945
OI-I	<0,02	1,8	6,0	55	86,1	93,8
OI-II	<0,02	0,2	5,9	10,8	13,1	29,4

Observa-se que o pré-tratamento com a microfiltração foi eficaz na remoção de sólidos suspensos, visto que os valores de turbidez das amostras microfiltradas foram inferiores ao limite mínimo de detecção do turbidímetro. A queda na concentração de DQO no caso do lixiviado B após a MF indica que uma parcela da matéria orgânica está na forma de sólidos suspensos. Os outros parâmetros, com exceção da condutividade elétrica, não foram modificados com a microfiltração. Isto já era esperado devido as características das membranas de microfiltração, cujo comportamento observado foi similar aos resultados obtidos por Chang *et al.* (2015), que não observaram remoção de sólidos dissolvidos totais, DQO e amônia ao aplicar MF em lixiviado.

O pequeno decréscimo da condutividade elétrica pode ser atribuído à possível precipitação de sais na alimentação, ou descarbonatação pela utilização de pressão negativa no lado da corrente de permeado. Observa-se também que para a Rota 2, o pré-tratamento ácido foi capaz de remover grande parte da alcalinidade das amostras, especialmente para a Amostra A.

A NF foi capaz de remover uma grande parte da matéria orgânica para ambos os lixiviados nas duas rotas, com valores de rejeição superiores à 78%. Este desempenho foi superior ao observado por Chaudhari e Murthy (2010) quando utilizaram NF em pressões próximas (4 atm). Para a Rota 1, houve uma diminuição da condutividade elétrica após a NF para ambos os lixiviados, provavelmente devido à remoção dos compostos multivalentes. Para a amostra A não houve remoção de nitrogênio amoniacal na NF, e houve uma pequena remoção para a amostra B.

Na Rota 2 a remoção de condutividade elétrica e nitrogênio amoniacal na NF foi superior. Em pH 5, todo o nitrogênio amoniacal é transformado em NH_4^+ , o que leva à formação de sulfato de amônio devido à grande quantidade de íons SO_4^{2-} presentes com a adição do ácido sulfúrico no lixiviado. Como a NF remove eficazmente íons divalentes, era esperado que o pré-tratamento ácido aumentasse a remoção de nitrogênio amoniacal na etapa da NF.

É possível observar que o aumento da remoção de nitrogênio amoniacal na etapa da NF resultou em uma concentração final de nitrogênio amoniacal após o tratamento completo inferior a 20 mg.L^{-1} , o que está de acordo com a legislação CONAMA nº 430/2011. A Rota 1, portanto, não gerou efluente enquadrado para descarte em corpos hídricos devido à concentração superior de nitrogênio

amoniacal, para ambas as amostras. A baixa remoção de compostos nitrogenados por PSM já havia sido relatada em literatura (KOŠUTIĆ; DOLAR; STRMECKY, 2015; KUUSIK et al., 2014; SMOL; WŁODARCZYK-MAKUŁA, 2017). Os resultados demonstraram que mesmo a combinação dos processos de NF e OI foi ineficiente para atingir o limite definido na legislação, sem a aplicação de etapas adicionais de tratamento.

O tratamento completo foi capaz de reduzir eficientemente a condutividade elétrica e a DQO da amostra A em ambas as rotas, o que confirma a eficiência da OI para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. A amostra B ainda apresentou uma concentração relativamente alta de DQO ao fim da Rota 1, indicando que o tratamento ácido pode ser necessário para lixiviados com maior concentração de matéria orgânica. O segundo estágio de OI foi necessário para atingir uma remoção superior dos parâmetros estudados para todas as rotas.

As amostras obtidas após cada tratamento da Rota 2 para a amostra B são mostradas na Figura 28. Ao final do tratamento, obteve-se um líquido límpido e incolor, sem odores. A aparência das amostras obtidas para o lixiviado A e a Rota 1 foram muito similares após cada tratamento.

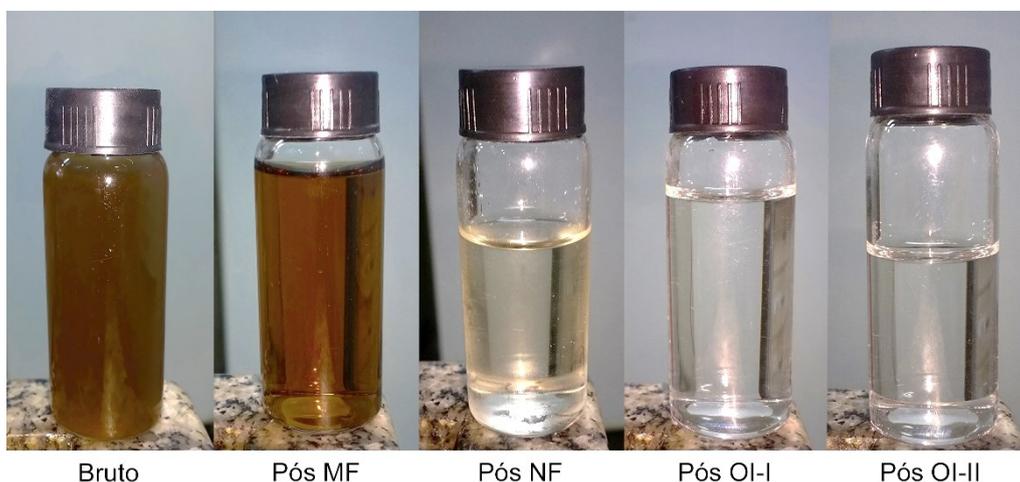


Figura 28: Fotografias das amostras obtidas após cada etapa do tratamento da Rota 2 para a Amostra B.

A remoção média dos parâmetros estudados em relação ao lixiviado bruto ao final dos tratamentos está apresentada na Tabela 11. Observa-se que todas as remoções foram superiores à 88% para a Rota 1 e superiores à 96% para a Rota 2, para ambas as amostras. Estes valores estão em concordância com os

encontrados em outros estudos com aplicação de osmose inversa (CINGOLANI, D et al., 2018; PENG, 2017; RAMASWAMI et al., 2018). As altas remoções obtidas na Rota 2 ocorreram independente da maior carga de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal da amostra B, indicando que este tratamento pode ser eficaz para outros lixiviados estabilizados e com maiores concentrações destes poluentes.

Tabela 11: Eficiência de remoção média dos parâmetros analisados ao fim do tratamento completo para ambas as amostras de lixiviado e Rotas 1 e 2 em relação ao lixiviado bruto.

Amostra	Turbidez	Condutividade	Alcalinidade	Nitrogênio amoniacal	DQO
Rota 1					
A	>99,2%	99,3%	97,6%	88,9%	99,4%
B	>99,9%	99,4%	96,4%	92,2%	94,9%
Rota 2					
A	>99,2%	99,2%	99,8%	96,8%	99,5%
B	>99,9%	99,4%	99,9%	98,9%	99,5%

3.3.5 Efeito da acidificação

A acidificação das amostras garantiu maiores fluxos permeados nos processos de OI e maior remoção de nitrogênio amoniacal ao final do tratamento completo. Porém, há aspectos negativos, tais como a grande quantidade necessária de ácido para diminuir o pH dos lixiviados devido à alta alcalinidade, e a queda de desempenho observada na NF. Assim, avaliou-se também o efeito da acidificação quando aplicada em diferentes etapas do processo.

Como a acidificação após a MF não é recomendada devido à quantidade de precipitado gerada, que piora ainda mais o desempenho da NF, avaliou-se como Rota 3 a acidificação da amostra A após a MF e NF (antes da OI-I), seguida da OI-I e OI-II normalmente, e a Rota 4 com a acidificação realizada após a MF, NF e OI-I, seguida da OI-II normalmente (Figura 17).

A quantidade de ácido necessária por litro de lixiviado para diminuir o pH até 5 foi de 5 g de H₂SO₄/L de lixiviado para o permeado da NF e de 0,97 g de H₂SO₄/L de lixiviado para o permeado da OI-I. Para avaliação das Rotas 3 e 4, comparou-se o desempenho das membranas com a Rota 2, a fim de avaliar o efeito da acidificação em diferentes etapas.

Os gráficos mostram apenas a relação entre a permeabilidade e o grau de recuperação para as comparações pois o tempo de filtração foi muito diferente, devido à quantidade de amostra alimentada ter sido diferente. A Figura 29 mostra o desempenho da OI-I e OI-II para a Rota 3, ou seja, com a acidificação após a NF, e a Figura 30 mostra o desempenho da OI-II para a Rota 4, com a acidificação após a OI-I. As concentrações de nitrogênio amoniacal após cada processo estão apresentadas na Tabela 12.

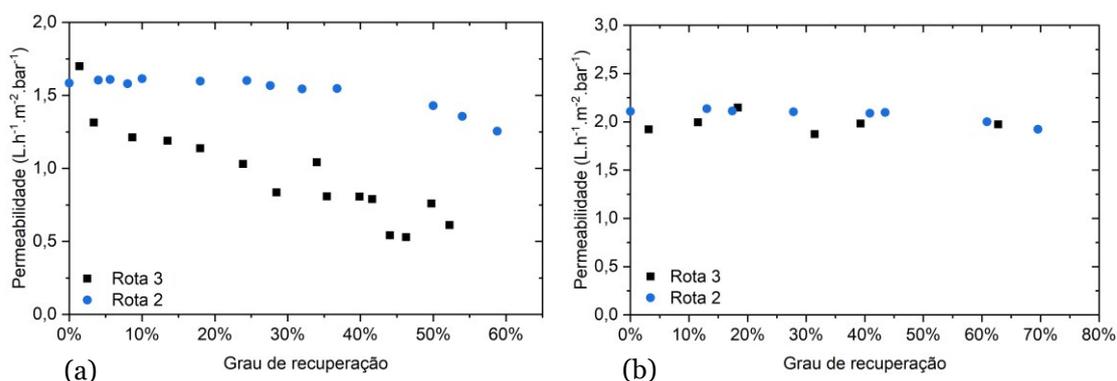


Figura 29: Relação entre a permeabilidade e o grau de recuperação ao longo do tempo de OI-I (a) e OI-II (b) da amostra A para as Rotas 2 e 3 a um fluxo constante de 25 LHM.

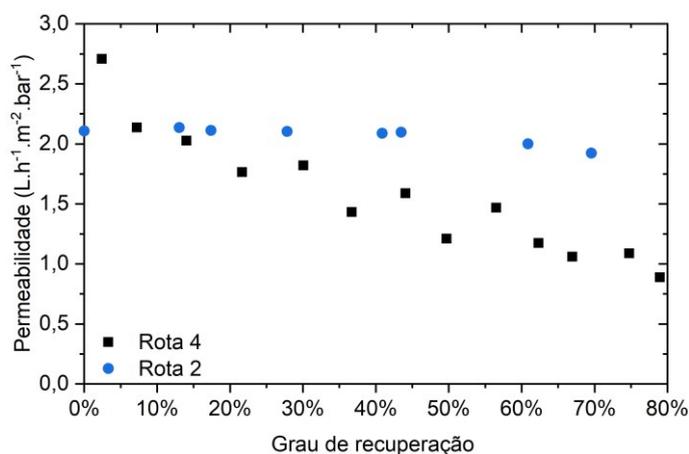


Figura 30: Relação entre a permeabilidade e o grau de recuperação ao longo do tempo de OI-II da amostra A para as Rotas 2 e 4 a um fluxo constante de 25 LHM.

A acidificação afetou o desempenho da OI em ambas as rotas. Tanto a OI-I na Rota 3 quanto a OI-II na Rota 4 apresentaram piores desempenhos, em comparação com a Rota 2. Porém, para a Rota 3, a OI-II apresentou permeabilidades similares e foi possível obter valor final de nitrogênio amoniacal inferior ao obtido na Rota 2. No caso da Rota 4, não foi possível diminuir a concentração de nitrogênio amoniacal abaixo do limite de $20 \text{ mg} \cdot L^{-1}$. O nitrogênio

amoniacoal pode ter permeado, e a rejeição da OI-II não foi suficiente para removê-lo até o limite de 20 mg.L⁻¹.

Apesar do desempenho da OI-I ter sido inferior para a Rota 3, acidificar o permeado da NF apresenta a vantagem de diminuir a quantidade de ácido necessária para atingir o pH 5, já que a alcalinidade do permeado da NF foi de 5.515,0 mg.L⁻¹, em comparação com os 8.900,0 mg.L⁻¹ da amostra microfiltrada. Também seria possível operar a NF com maiores graus de recuperação.

Tabela 12: Concentração de nitrogênio amoniacoal (mg.L⁻¹) para cada rota avaliada.

Rota	Permeado da NF	Permeado da OI-I	Permeado da OI-II
1	552	197	62,8
2	276	94,6	18,0
3	-	88,2	14,7
4	-	-	51,3

3.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo, foi investigada a combinação de processos com membranas para o tratamento de duas amostras de lixiviados de aterros sanitários com diferentes características. Os resultados mostraram que a combinação de processos foi capaz de reduzir significativamente a maioria dos parâmetros analisados (turbidez, DQO, alcalinidade e nitrogênio amoniacoal), com rejeições finais superiores a 90%. O desempenho das membranas foi afetado principalmente na MF, onde observou-se uma alta queda do fluxo permeado.

Porém, somente os processos com membranas não foram capazes de remover o nitrogênio amoniacoal de forma a enquadrar o efluente final na concentração máxima exigida pela legislação brasileira para o descarte. A etapa de acidificação foi essencial para aumentar a remoção de nitrogênio amoniacoal e DQO para ambos os lixiviados. A acidificação, entretanto, afetou o desempenho das membranas de NF, ao mesmo tempo que melhorou o desempenho das membranas de OI devido à maior remoção de compostos na etapa de NF.

O tratamento foi eficaz mesmo para a amostra com maior concentração dos poluentes analisados. Os estudos demonstraram ainda que é possível trabalhar em diferentes graus de recuperação, a fim de minimizar o prejuízo no desempenho da etapa de NF, reduzindo o gasto energético do tratamento

completo. Além disso, destaca-se que os experimentos foram realizados em modo de filtração convencional (*dead-end*), que pode exibir desempenho inferior ao modo de operação em filtração tangencial. Assim, em operação em maior escala, o desempenho dos PSM poderia ser superior.

Alguns aspectos podem, porém, limitar a utilização do tratamento em escala industrial. Estes seriam a intensa formação de espuma durante a etapa de acidificação, a queda do fluxo permeado na microfiltração e da nanofiltração quando aplicada a acidificação, e a alta quantidade necessária de ácido para neutralizar a alcalinidade dos lixiviados – mesmo quando o ácido é aplicado em outras etapas, como no permeado da NF. Assim, identificou-se como necessária a aplicação de outros processos, a fim de minimizar as desvantagens dos tratamentos propostos.

CAPÍTULO 4. ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Neste capítulo foram avaliados o tratamento com adsorção em carvão ativado em pó e a precipitação de estruvita. O CAP foi caracterizado e uma estimativa de parâmetros foi realizada para avaliar a sua capacidade adsorptiva. A precipitação de estruvita foi avaliada como uma etapa induzida pela utilização do CAP, após aumento do pH da amostra tratada. Foram avaliadas as características do lixiviado após adsorção e precipitação, assim como as características do precipitado gerado. Esta etapa definiu os parâmetros ótimos dos tratamentos selecionados, a fim de aplicá-los em conjunto com os processos com membranas, em experimentos que serão explorados no capítulo 5.

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, foram selecionadas novas técnicas para serem introduzidas aos PSM, a fim de minimizar as desvantagens discutidas no Capítulo 3. Considerando que a maior causa de incrustação e subsequente perda da permeabilidade nas membranas durante o tratamento de lixiviado ocorre pela alta concentração de matéria orgânica, o tratamento com carvão ativado foi selecionado como pré-tratamento dos processos com membranas.

Inúmeros trabalhos citam a adsorção em carvão ativado como sendo eficaz em tratamentos de lixiviado. O método é altamente efetivo para remoção de compostos orgânicos não-biodegradáveis e com alta massa molar, como é o caso dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes sobretudo em lixiviados estabilizados, e de compostos inorgânicos, como metais pesados e nitrogênio amoniacal, este último com menor efetividade (FOO; LEE; HAMEED, 2013; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; OCAMPO-PÉREZ *et al.*, 2012; RIVAS *et al.*, 2006).

A redução de poluentes orgânicos por adsorção em carvão ativado é maior do que a de outros tratamentos físico-químicos, o que torna ideal a sua utilização em lixiviados estabilizados que possuem maior quantidade de compostos orgânicos não-biodegradáveis (SHEHZAD *et al.*, 2015; TORRETTA *et al.*, 2016). Os processos de separação com membranas também podem ser altamente beneficiados pela combinação com o tratamento com carvão ativado. Estudos relatam que melhores fluxos permeados e qualidade final do efluente quanto carvão ativado foi utilizado em conjunto com processos como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (DOLAR; KOŠUTIĆ; STRMECKY, 2016; INCE *et al.*, 2010; PEYRAVI *et al.*, 2016; PIRBAZARI *et al.*, 1996; ZIELIŃSKA; KULIKOWSKA; STAŃCZAK, 2020).

Para esta etapa, um carvão ativado em pó disponível comercialmente foi avaliado na adsorção de uma amostra de lixiviado coletada do aterro sanitário A (Capítulo 3). Durante os experimentos com o carvão ativado, verificou-se que havia uma precipitação espontânea de um material de cor branca. Este precipitado foi identificado como sendo estruvita, um mineral que possui magnésio (Mg^{2+}), fosfato (PO_4^{3-}) e amônio (NH_4^+) em quantidades equimolares, cuja fórmula química é $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$.

A estruvita pode ser utilizada como fertilizante e também é uma fonte de fósforo, e por isso possui valor econômico. A precipitação de estruvita é uma estratégia geralmente utilizada para remoção de amônia de efluentes, e é uma reação reversível e espontânea, que acontece quando as concentrações de magnésio, amônio e fosfato ultrapassam o produto de solubilidade da estruvita.

A reação de precipitação é governada por uma série de fatores, sendo um dos mais importantes o pH do meio. Para que a reação ocorra e possua alto rendimento, costuma-se ajustar o pH num ponto ótimo e adicionar fontes de magnésio, já que na maioria dos efluentes sua baixa concentração frente à de fosfato e amônio limita a reação (LIU *et al.*, 2013; METCALF; EDDY, 2016). Também pode ser necessária a adição de fontes de fosfato. Porém, a quantidade necessária de reagentes muitas vezes acaba tornando a precipitação economicamente inviável. Assim, se a aplicação do carvão ativado pode causar a precipitação espontânea de estruvita em lixiviados, este torna-se um interessante aspecto do tratamento.

O efeito da utilização de carvão ativado em lixiviados brutos, sem nenhum pré-tratamento, não é bem estabelecido na literatura. Normalmente, utiliza-se o CAP após outras etapas de tratamento. Portanto, não foram encontrados estudos que relatem comportamentos similares ao observado, ou um mecanismo que possa explicar a precipitação espontânea da estruvita. Considerando o potencial econômico da estruvita e a capacidade de remoção de amônia por este meio, decidiu-se avaliar uma etapa de precipitação após o tratamento com CAP. Esta etapa buscou investigar se era possível aumentar o rendimento da formação espontânea de estruvita, apenas pelo ajuste de pH após a adsorção em carvão ativado, sem adição de fontes de magnésio.

Este capítulo busca então explorar as características e os parâmetros ideais dos tratamentos de lixiviado por adsorção em carvão ativado e pela precipitação espontânea de estruvita. A partir destes resultados, foram adotadas as condições para combinação destas etapas com os processos com membranas já adotados anteriormente, em estudos que serão explorados no Capítulo 5.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Carvão ativado

O carvão ativado selecionado foi o carvão comercial em pó Carbomafra 118-50/80, ou C118. Segundo o fabricante, o C118 é um carbono ativado pulverizado, produzido a partir de matéria prima vegetal (madeira de eucaliptos), obtido pelo processo físico de ativação. A Tabela 13 apresenta algumas especificações do C118 fornecidas pela fabricante. O pH mostra que o C118 possui um caráter levemente ácido a neutro. O número de iodo indica uma alta capacidade adsortiva.

Tabela 13: Especificações do C118 fornecidas pela fabricante.

Nº. de Iodo ($\text{mg I}_2\text{g}^{-1}$ carvão)	>800
Eficiência Relativa ao Melaço (%)	>100
Cinzas (%)	<10
Umidade (%)	<10
pH	5-7
Granulometria (% passante em #325 mesh)	50-80

O C118 foi escolhido após experimentos anteriores realizados no laboratório, que demonstraram maior efetividade e cinética para carvões ativados em pó em comparação com carvões ativados granulados no tratamento de amostras de lixiviado. Dentre diversos tipos de CAP disponíveis no laboratório, o C118 apresentou a maior redução da cor verdadeira do lixiviado após ensaios comparativos em 100 g.L^{-1} de concentração, em 24h de testes de adsorção. Enquanto que o C118 reduziu em cerca de 99% a cor verdadeira da amostra de lixiviado, o carvão granulado mais eficiente analisado reduziu em apenas 30%, quando aplicado na mesma concentração.

4.2.1.1 Caracterização do CAP

A caracterização do CAP foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, *TESCAN Vega 3*), termogravimetria (TGA *Q500*), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, *Frontier FTIR Perkin Elmer*), tamanho de partícula, realizada no Laboratório de

Fluidodinâmica Computacional (LabCFD – EQ/UFRJ), e análise BET, realizada no Núcleo de Catálise (NUCAT – PEQ/COPPE/UFRJ).

A análise de MEV buscou avaliar a morfologia das partículas. O CAP foi previamente recoberto com um filme de ouro por *sputtering*. A análise de FTIR foi realizada para identificar os principais grupos presentes na superfície do CAP. O CAP foi previamente seco à 100°C em atmosfera de nitrogênio por 24h, a fim de remover a umidade residual, macerado e misturado com KBR em grau analítico a uma proporção de cerca de 1/100 p/p em um cadinho inerte de ágata. A mistura foi prensada em preparador de pastilhas e foram realizadas 20 varreduras, em comprimentos de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com cerca de 5 mg de amostra e taxa de aquecimento de 5°C/min, na faixa de 25 a 900°C, e atmosfera inerte de nitrogênio. A distribuição do tamanho de partícula foi realizada em equipamento analisador de tamanho de partículas por difração a laser, na faixa de 0,04 a 3500 μm (*Beckman Coulter LS 13 320*). Uma pequena quantidade da amostra de CAP (~1g) foi homogeneizada e dispersa em água para inserção no equipamento.

A análise BET foi realizada no equipamento *Micrometrics ASAP-2020*. A umidade residual da amostra foi removida com secagem à 300°C por 2 horas para pesagem, e, em seguida, degaseificação com vácuo à 300°C foi realizada por cerca de 16 horas antes da adsorção de nitrogênio. Os dados de pressão relativa, quantidade adsorvida e parâmetros dos modelos foram obtidos e calculados pelo equipamento ao fim dos experimentos de adsorção e dessorção.

4.2.1.2 Ensaios de adsorção

O procedimento experimental utilizado nos ensaios de adsorção seguiu como base a norma padrão ASTM D 3860-98 para determinação da capacidade adsortiva do carvão pela técnica isotérmica em fase aquosa. A amostra de lixiviado utilizada nestes ensaios foi coletada do aterro sanitário A (Capítulo 3) e previamente filtrada à vácuo em papel de filtro, para remoção de sólidos suspensos grosseiros.

O parâmetro analisado no equilíbrio para ser utilizado nos ensaios de cinética e adsorção – representado pela variável C_e (Equação 5) – foi a cor verdadeira, medida em unidades Pt-Co mg.L^{-1} . Embora seja mais comum a utilização da DQO para medição da cinética de adsorção, a cor verdadeira é um parâmetro de mais simples e rápida medição, e em lixiviados está associada à presença de matéria orgânica e substâncias húmicas (ácidos húmico e fúlvico) recalcitrantes, sendo ideal para avaliar indiretamente a remoção destes parâmetros (BOU *et al.*, 2018).

Para a análise da cor verdadeira após os ensaios, os efluentes tratados foram filtrados em membrana comercial com tamanho médio de poro de $0,45 \mu\text{m}$ (*Millipore HAWPO 4700 Type HA*) em aparato de filtração a vácuo, e analisados em espectrofotômetro *Hach DR 3900*. Além da cor verdadeira, as amostras filtradas também foram analisadas por carbono orgânico total (COT, *Shimadzu TOC-Vcpn*) e absorvância no comprimento de onda de 254 nm , por espectrofotometria na faixa do UV (*Shimadzu UV-1800*).

A análise de COT é realizada de forma indireta, onde o analisador mede a quantidade de carbono total (CT) e de carbono inorgânico total (CIT) na amostra, pela conversão do carbono em CO_2 . A concentração de COT é calculada pela diferença entre CT e CIT, e a análise gera resultados para os três tipos de carbono. A absorção UV no comprimento de onda de 254 nm está correlacionada à concentração de carbono orgânico dissolvido em águas, especialmente ao carbono presente em compostos aromáticos, associado à matéria orgânica natural. As análises de COT e Abs_{254} permitiram avaliar a capacidade adsortiva do CAP em relação a diferentes tipos de compostos orgânicos.

4.2.1.3 Preparo do carvão

Cerca de 400g de carvão foram pesados e peneirados em conjunto de peneiras *U.S. mesh 325x400*, por 10 minutos. Neste conjunto de peneiras, o carvão passa pela peneira de $0,044\text{mm}$, e fica retido na peneira de $0,037\text{mm}$. O tempo de 10 minutos foi selecionado por não se verificar diferença na massa coletada na peneira de 400 mesh após os tempos de 15 e 20 minutos de peneiramento.

As frações coletadas na peneira de 400 *mesh* a cada batelada foram misturadas, e a mistura foi lavada diversas vezes em bécheres com água ultrapura (destilada/deionizada/desmineralizada). Após cada lavagem, o CAP era filtrado à vácuo em papel de filtro de 80 g.m⁻² e tamanho de poros médio de 28 µm. Por fim, o carvão lavado foi seco em estufa à 120°C, por cerca de 12h.

4.2.1.4 Medição da cinética de adsorção

Para medição da cinética de adsorção, foi selecionada a concentração de 100g de carvão ativado/litro de amostra, por ser a maior concentração a ser utilizada no ensaio para obtenção das isotermas de adsorção. Uma quantidade de 2g do carvão ativado tratado foram pesados em balança analítica e adicionados à erlenmeyers de 100 mL. Diversos tempos de contato do lixiviado no carvão foram analisados, até que não se observasse mais diferença na cor verdadeira do efluente tratado, momento em que é atingido o equilíbrio. Para cada tempo, os ensaios foram realizados em triplicata, com diferentes erlenmeyers e alíquotas de carvão ativado e amostra.

A agitação foi realizada em incubadora do tipo *shaker*, com temperatura controlada em 25 °C e rotação de 180 rpm. No início de cada ensaio, 20 mL de amostra eram adicionados com o auxílio de uma proveta em cada erlenmeyer contendo o CAP, e imediatamente acionava-se a agitação no *shaker* e um cronômetro para acompanhamento do tempo de contato. Ao final do tempo selecionado, a agitação era cessada e as amostras eram imediatamente filtradas na membrana de 0,45 µm.

Após a filtração inicial para remoção da maior parte do carvão, as amostras foram filtradas novamente por cerca de 8 vezes nas mesmas membranas. Este procedimento foi necessário pois observou-se passagem do carvão ativado através da membrana com apenas uma filtração, sendo necessário um acúmulo de torta na superfície da membrana para que a remoção fosse mais efetiva. Isto acontece devido à presença de partículas muito finas de carvão, menores que o diâmetro médio de poro da membrana utilizada, que acabam afetando a análise de cor. Membranas com menor tamanho de poro não podem ser utilizadas por também serem capazes de remover compostos que geram cor.

O número de filtrações necessárias foi obtido em ensaio anterior, onde não foi verificada mais mudança na cor do lixiviado após cerca de 6 filtrações. Aplicou-se então 8 filtrações como margem de segurança para que a remoção do carvão ativado fosse completa e sua presença não afetasse a resposta de cor. Por fim, foi analisada a cor verdadeira do efluente filtrado conforme item 4.2.1.2.

4.2.1.5 Ensaio das isotermas de adsorção

Os ensaios das isotermas de adsorção foram realizados de forma similar aos ensaios de cinética, com pesagem de carvão ativado em erlenmeyers de 250 mL, e adição de 50 mL de lixiviado. Os erlenmeyers foram submetidos à agitação em *shaker* com rotação de 180 rpm e temperatura controlada em 25 °C. Os ensaios foram realizados até o tempo onde foi verificado o equilíbrio de adsorção na etapa de análise cinética. Após este tempo, a agitação era cessada e as amostras eram imediatamente filtradas e refiltradas 8 vezes na membrana de 0,45 µm.

Foram realizados 8 ensaios em triplicata, sendo cada ensaio relativo à uma diferente concentração de CAP. As réplicas foram realizadas em conjunto. Foram avaliadas concentrações entre 0,5 a 100 gramas de carvão ativado/litro de lixiviado tratado. Após a filtração, a cor verdadeira das amostras foi analisada em triplicata. Um erlenmeyer contendo apenas o lixiviado – sem adição de carvão – também foi submetido à agitação pelo mesmo tempo e filtração em membrana de 0,45 µm, e a amostra resultante foi utilizada como controle.

4.2.1.6 Análise estatística dos dados

A partir das réplicas dos resultados, foram realizados os cálculos estatísticos, utilizando os softwares Excel e MATLAB como ferramentas computacionais. A análise estatística dos dados foi efetuada admitindo-se uma distribuição normal de probabilidades, com intervalo de confiança de 95%, e considerando a hipótese do experimento bem feito. Foram calculados os parâmetros de média amostral (\bar{X}), variância amostral (s_x^2) e desvio padrão amostral (s_x), de acordo com as Equações 16,17 e 18, respectivamente:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad (16)$$

$$s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N} \quad (17)$$

$$s_x = \sqrt{s_x^2} \quad (18)$$

Onde x_i é a variável aleatória e N é o número de experimentos realizados. Foram efetuados o teste T de *Student*, o teste F de *Fisher* e o teste de Chi-Quadrado na análise dos dados. O teste T de *Student* permite definir os limites sobre a região de confiança onde deve estar a média verdadeira, a partir dos valores amostrados (SCHWAAB; PINTO, 2007). Define-se a variável normalizada “ t ” conforme a Equação 19:

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_x}{\frac{s_x}{\sqrt{N}}} \quad (19)$$

Onde μ_x é a média verdadeira. O teste t permite distinguir o intervalo de confiança da média amostral e comparar os valores obtidos, a partir da interseção dos intervalos. Assim, o intervalo em que se encontra a média verdadeira é dado pela Equação 20:

$$\bar{X} - \frac{ts_x}{\sqrt{N}} < \mu_x < \bar{X} + \frac{ts_x}{\sqrt{N}} \quad (20)$$

A distribuição chi-quadrado (χ^2) permite impor limites sobre a região de confiança onde deve estar a média verdadeira, a partir dos valores amostrados (SCHWAAB; PINTO, 2007). Define-se a variável “ χ^2 ” conforme a Equação 21::

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{X_i - \bar{X}}{\sigma_x} \right)^2 = (N-1) \frac{s_x^2}{\sigma_x^2} \quad (21)$$

Onde σ_x é a variância verdadeira. O valor (N-1) também é chamado de grau de liberdade do problema. Logo, a variância real se encontra no intervalo definido na Equação 22:

$$\frac{(N-1)}{\chi_1^2} s^2 < \sigma^2 < \frac{(N-1)}{\chi_2^2} s^2 \quad (22)$$

Já o teste F de *Fisher* permite comparar diferentes variâncias amostrais e verificar se duas variâncias entre dois conjuntos são iguais, além de verificar a independência entre diferentes conjuntos de valores. A variável normalizada F é definida pela Equação 23:

$$F = \frac{s_x^2 / \sigma_x^2}{s_y^2 / \sigma_y^2} \quad (23)$$

Se as variâncias reais dos dois conjuntos de dados analisados são estatisticamente iguais, então a Equação 23 resume-se à Equação 24:

$$F = \frac{s_x^2}{s_y^2} \quad (24)$$

4.2.1.7 Estimação dos parâmetros

O problema de estimação de parâmetros consiste em aproximar os dados experimentais através da formulação de uma função objetivo, minimização da função objetivo e interpretação dos resultados finais (SCHWAAB; PINTO, 2007). Para a formulação da função objetivo foi aplicada a metodologia da máxima verossimilhança, que propõe que os erros de modelagem sejam utilizados como amostras dos erros experimentais, o que está em concordância com as hipóteses da existência de bons modelos e dados experimentais.

Os modelos propostos para estimação da capacidade adsorptiva através dos ensaios de adsorção foram os modelos de Langmuir e de Freundlich, de acordo com as Equações 8 e 9, respectivamente. Para o modelo de Langmuir, foram

estimados os parâmetros de q_{\max} , k_{ads} e k_{ads} . Para o modelo de Freundlich, foram estimados os parâmetros n e K_f . Foi utilizado o código computacional ESTIMA para estimação dos parâmetros. Os parâmetros foram estimados a partir do método híbrido de Gauss-Newton com enxame de partículas, com a função objetivo (F_{obj}) obtida pelo método dos mínimos quadrados ponderados, de acordo com a Equação 25:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{\left(y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{mod}(x_i^{exp}, \alpha) \right)^2}{\sigma_{yij}^2} \quad (25)$$

Onde y_{ij}^{exp} é a variável dependente experimental, y_{ij}^{mod} é a variável dependente calculada pelo modelo, x_i^{exp} é a variável independente experimental e σ_{yij}^2 a variância da variável dependente. A função objetivo resultante tem interpretação de chi-quadrado, com $v=NE \cdot NY - NP$ graus de liberdade, sendo NE o número de experimentos, NY o número de variáveis independentes e NP o número de parâmetros. Assim, se o modelo consegue representar os dados experimentais, a função objetivo deve estar entre χ^2_{\min} e χ^2_{\max} (SCHWAAB; PINTO, 2007).

4.2.2 Precipitação da estruvita

Durante os experimentos com o carvão ativado, verificou-se a presença de um precipitado de cor branca, que aparecia espontaneamente quando maiores concentrações de CAP eram aplicadas. Este precipitado aparecia tanto durante a adsorção quanto após a remoção do CAP, no permeado microfiltrado, e foi recuperado por centrifugação para identificação. O pó recuperado possui aparência de prismas translúcidos, esbranquiçados a olho nu (Figura 31). Este precipitado foi identificado por difração de raio X como sendo estruvita.

Assim, a precipitação espontânea de estruvita após aplicação do CAP foi investigada. Os ensaios de precipitação de estruvita foram realizados em diferentes pHs, após tratamento da amostra bruta com o carvão ativado, na concentração ótima definida na etapa dos ensaios de adsorção. A precipitação foi acompanhada pela queda na concentração de fósforo ao longo do tempo.

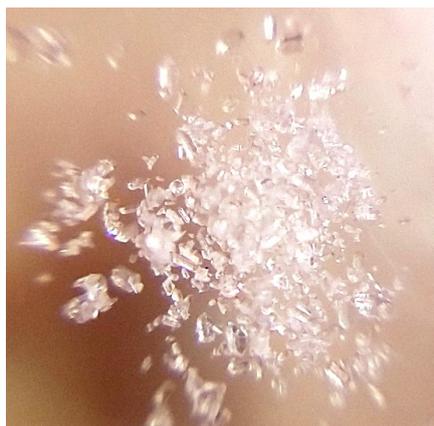


Figura 31: Sal precipitado espontaneamente no lixiviado após tratamento com CAP.

Primeiramente, a amostra bruta foi submetida ao tratamento com o carvão ativado, em uma concentração de 50 g.L^{-1} . Cerca de 500 mL foram adicionados a um bécher de 1L, e após a adição do CAP, a amostra foi homogeneizada com o auxílio de um agitador mecânico a uma rotação de 100 RPM por cerca de 2 horas. Ao final deste tempo, uma solução de HCl 10% v/v foi utilizada para ajustar o pH da amostra até 3, a fim de solubilizar qualquer precipitado de estruvita que pudesse ter se formado espontaneamente. Esta etapa se provou necessária, uma vez que foi observada a presença dos cristais de estruvita durante a remoção do carvão ativado quando o pH não era modificado. Assim, a quantidade de fosfato removida apenas pela etapa de precipitação pelo aumento do pH seria subquantificada.

Em seguida, o CAP foi retirado da amostra por uma série de filtrações à vácuo, para garantir a sua completa remoção. A maior fração do CAP foi removida com filtração em papel de filtro ($80 \text{ g.m}^{-2}/28 \text{ mesh}$). A seguir, a amostra foi filtrada em duas membranas comerciais; primeiro em uma membrana com tamanho médio de poros de $5 \mu\text{m}$ (SMWP29325, *Millipore*) e por fim na membrana com tamanho médio de poros de $0,45 \mu\text{m}$ (*Millipore* HAWPO 4700 *Type* HA), para garantir a total remoção do CAP.

A amostra filtrada foi submetida ao ensaio de precipitação, realizado em duplicata. Para cada pH, um novo tratamento com CAP foi realizado em 500 mL de amostra. Duas alíquotas de 150 mL dos 500mL tratados foram inseridos em bécheres de 250 mL, submetidos à agitação mecânica a 100 RPM, e o pH foi ajustado para o valor desejado com solução de NaOH 1M. Foi avaliada uma faixa de pH de 8,5 a 10,5. O pH foi continuamente monitorado com pHmetro (Quimis

Q400MT), e de tempos em tempos, alíquotas de cerca de 5mL das amostras eram coletadas para medição da concentração de fósforo. As alíquotas foram filtradas imediatamente em filtro seringa (*Chromafil XTRA*, 0,45 μm) para remoção do precipitado formado, e acidificadas até pH 3 para interromper a precipitação. A quantidade necessária de ácido para o ajuste do pH foi previamente definida, a fim de não afetar o tempo dos ensaios.

A concentração de fósforo foi medida pelo método do vanadato-molibdato, conforme metodologia descrita no *Standard Methods* (APHA, 2017). Este método se baseia na conversão do fósforo total presente na amostra em ortofosfato, que quando reage com molibdato em meio ácido e presença de vanadato gera o ácido molibdovanadofosfórico, de coloração amarela (APHA, 2017). A intensidade da cor, medida em comprimento de onda de 420 nm, é proporcional à concentração de fosfato.

A solução de vanadato-molibdato previamente preparada foi adicionada nas alíquotas e a absorção em 420 nm foi medida em espectrofotômetro (*Hach DR3900*). A concentração de fósforo total foi obtida por meio de curva padrão, previamente preparada a partir de uma solução de fosfato de potássio.

A agitação foi mantida até que a concentração de fósforo permanecesse constante. Ao fim dos ensaios, as amostras foram filtradas na membrana de 0,45 μm e acidificadas até pH 3, para interromper a precipitação. Os permeados e os sólidos retidos foram armazenados para análises posteriores. A Figura 32 mostra um resumo das etapas adotadas nos ensaios de precipitação da estruvita no lixiviado tratado por CAP.

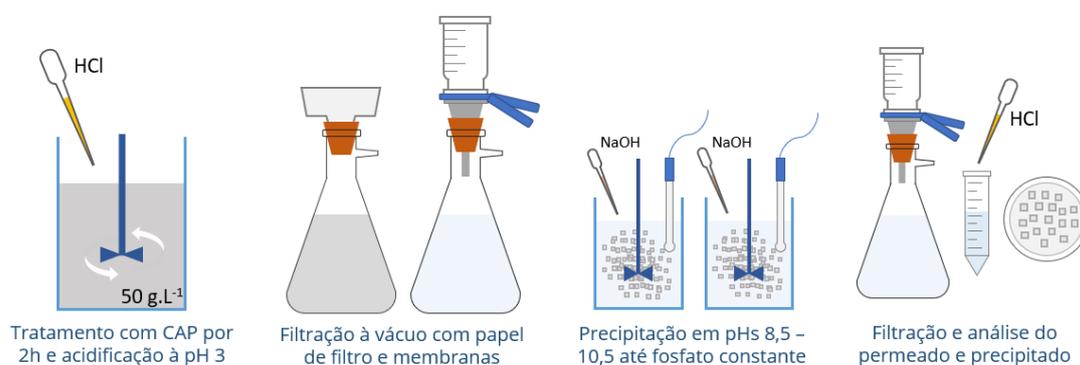


Figura 32: Resumo dos ensaios de precipitação de estruvita realizados em diferentes pHs.

Os permeados foram caracterizados por cromatografia iônica para avaliar a concentração dos íons nas amostras antes e após a precipitação, permitindo

obter as concentrações de magnésio, fosfato e amônio removidas em cada ensaio. Os precipitados foram previamente secos em estufa a 40°C por 48h em atmosfera de nitrogênio, e caracterizados por FTIR (*Shimadzu IRSpirit*), difração de raio X (DRX, *Miniflex II Rigaku*) e microscopia eletrônica com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS, *Fei Quanta 250*). A caracterização por FTIR e DRX permite avaliar a composição de cada precipitado. A análise de MEV-EDS foi realizada para avaliar a morfologia das partículas e avaliar qualitativamente as suas composições. As partículas foram previamente recobertas com um filme de ouro por *sputtering*.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Caracterização da amostra de lixiviado bruto

A amostra de lixiviado utilizada nos experimentos de adsorção e precipitação foi coletada do aterro sanitário A e caracterizada quanto a diversos parâmetros, cujas concentrações estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14: Composição da amostra de lixiviado bruto coletada no aterro sanitário A.

Turbidez (NTU)	1,87
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	10,6
pH	8,42
Cor verdadeira (mg.L ⁻¹ Pt-Co)	8.187
COT (mg.L ⁻¹)	645
CT (mg.L ⁻¹)	1.223
CIT (mg.L ⁻¹)	578
Abs ₂₅₄	16,2
Nitrato (mg.L ⁻¹ NO ₃ ⁻)	10,4
Fosfato (mg.L ⁻¹ PO ₄ ³⁻)	33,6
Sulfato (mg.L ⁻¹ SO ₄ ²⁻)	122
Cloreto (mg.L ⁻¹ Cl ⁻)	1.880
Brometo (mg.L ⁻¹ Br ⁻)	5,5
Sódio (mg.L ⁻¹ Na ⁺)	1.166
Amônio (mg.L ⁻¹ NH ₄ ⁺)	831
Potássio (mg.L ⁻¹ K ⁺)	1.396
Cálcio (mg.L ⁻¹ Ca ²⁺)	64,4
Magnésio (mg.L ⁻¹ Mg ²⁺)	29,5
Dureza (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	109,9

A amostra apresentou caráter alcalino, com pH 8,42. A baixa turbidez indicou uma baixa concentração de sólidos suspensos. A alta concentração de matéria orgânica (COT) acarretou também em altas concentrações de cor verdadeira e absorção em A_{254} . A alta absorção em 254 nm indicou que há uma grande concentração de compostos orgânicos aromáticos, provavelmente ácidos húmicos e fúlvicos, de comum presença em lixiviados.

A concentração de CIT mostra que há uma grande concentração de carbono inorgânico, ou seja, carbono na forma de CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} . Os resultados de cromatografia iônica mostram que há uma grande diversidade de íons presentes na amostra, com maior quantidade de cloreto, sódio e potássio. A maioria dos valores dos parâmetros analisados está dentro da faixa observada para lixiviados de origem brasileira, conforme Gomes *et al.* (2009) e Lange *et al.* (2009).

4.3.2 Caracterização do CAP

O CAP C118, selecionado para o tratamento do lixiviado, foi caracterizado quanto à diferentes propriedades. A distribuição do tamanho de partículas foi representada em termos de porcentagem de volumes, como demonstrado no histograma da Figura 33. A Tabela 15 mostra os valores de média, mediana (d_{50}), d_{10} e d_{90} calculados a partir dos dados coletados. A mediana ou d_{50} corresponde ao tamanho médio de partícula, e d_{10} e d_{90} são os diâmetros de corte associados a 10% e 90% da curva de distribuição acumulada, respectivamente.

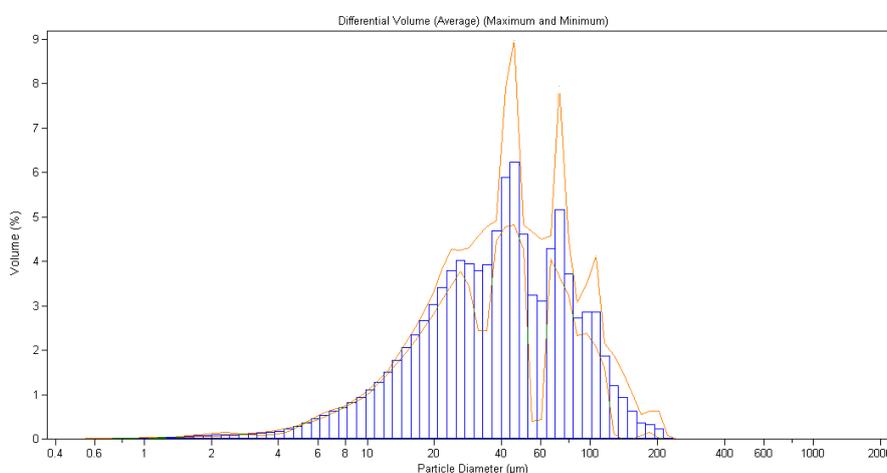


Figura 33: Histograma da distribuição do tamanho de partícula do C118 apresentada como porcentagem de volume.

Tabela 15: Valores dos parâmetros calculados a partir da curva de distribuição granulométrica do carvão C118.

Média (μm)	47,81
Mediana ou d_{50} (μm)	39,97
Desvio padrão (μm)	34,22
d_{10} (μm)	12,79
d_{90} (μm)	96,16

Os resultados mostram que o C118 possui partículas que variam de tamanho entre cerca de 0,6 e 200 μm , e tamanho médio de 39,97 μm . Os diâmetros de corte mostram que 10% das partículas correspondem a tamanhos inferiores à 12,79 μm , e 90% das partículas a tamanhos inferiores à 96,16 μm . Estes resultados estão de acordo com a informação providenciada pelo fabricante (Tabela 13), cuja granulometria especificada foi de 50 a 80% passante em 325 *mesh*, ou seja, em diâmetros inferiores a 44 μm .

O tamanho de partícula é um parâmetro que possui influência na cinética de adsorção. Em teoria, menores tamanhos de partículas seriam desejáveis. Os carvões ativados em pó superfinos, com D_{50} inferiores a 0,7 μm , normalmente exibem cinética mais rápida de adsorção do que os CAP (MATSUI *et al.*, 2011). De acordo com Pan *et al.* (2017), isto aconteceria pois a adsorção ocorre principalmente no exterior das partículas devido à limitação da profundidade de penetração da difusão; a diminuição do tamanho de partículas aumenta contribuição da área externa, e assim a acessibilidade aos sítios de adsorção (PAN *et al.*, 2017).

Esta hipótese pode explicar porque para a amostra de lixiviado em questão o C118 foi mais eficaz do que os carvões ativados granulados. Porém, deve-se considerar que o lixiviado estabilizado possui normalmente moléculas orgânicas com altas massa molares, significando que a utilização de CAPs com tamanhos de partículas inferiores não necessariamente será mais efetiva.

A adsorção e dessorção de nitrogênio em 77K é essencial para obter informações quanto à porosidade de um material adsorvente. A Figura 34 mostra a isoterma BET do carvão ativado C118 e a Tabela 16 a área específica, volume de poro e tamanho de poro calculados a partir dos dados da análise BET.

O formato da isoterma BET é mais próximo do formato IUPAC I-b (Figura 12), apresentando também certa semelhança com o formato II-b, devido à maior inclinação da curva. O formato I-b corresponde a um material microporoso, com

forte interação adsorvente-adsorvato, e microporos mais largos do que para o formato I-a (ROUQUEROL *et al.*, 2014). Segundo Myers (2000), isotermas do tipo II correspondem à adsorção física em materiais não porosos ou macroporosos, com forte energia de adsorção e formação de multicamada. Myers (2000) define que isotermas do tipo II podem ocorrer também para materiais microporosos, quando ocorre total recobrimento da monocamada e condensação capilar nos microporos, no início da sessão quase-linear da curva.

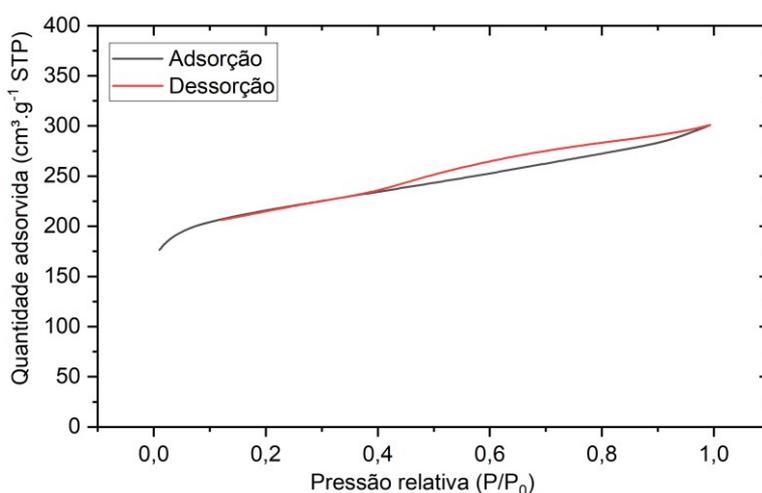


Figura 34: Isotherma BET do carvão ativado com adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K.

Tabela 16: Área específica, volume de poro e tamanho de poro calculados a partir da isoterma BET e modelos BET, Langmuir, t-plot e BJH.

Área específica	
BET (m ² .g ⁻¹)	726,8
Langmuir (m ² .g ⁻¹)	985,4
Área microporosa t-Plot (m ² .g ⁻¹)	464,8
Área específica externa t-Plot (m ² .g ⁻¹)	262,0
Volume de poro	
Volume microporoso t-Plot (cm ³ .g ⁻¹)	0,2192
Volume de poros por adsorção BJH (cm ³ .g ⁻¹)	0,2012
Volume de poros por dessorção BJH (cm ³ .g ⁻¹)	0,2208
Tamanho de poro	
Tamanho médio de poro BET (Å)	25,36
Tamanho médio de poro BJH por adsorção (Å)	43,98
Tamanho médio de poro BJH por dessorção (Å)	37,82

Observa-se que o tamanho médio de poro BET foi de 2,5 nm, o que corresponde a um material mesoporoso. Conforme a área microporosa calculada

pelo modelo *t-plot*, o C118 também possui quantidade expressiva de microporos. A presença da histerese na dessorção indica que há a presença de mesoporos pequenos. Pode-se concluir que o C118 é um material que possui poros de tamanhos variados, com áreas de superfície interna e externa expressivas, e com presença de poros principalmente nas escalas micro e meso. Os valores das áreas calculadas mostram que a área referente aos microporos foi de 464,8 m².g⁻¹ (64% da área total) e área externa de 262,0 m².g⁻¹ (36% da área total). No geral, o C118 apresentou uma grande área superficial (726,8 m².g⁻¹).

A Figura 35 mostra as fotomicrografias do CAP em diversas magnificações. A Figura 32 (a), em magnificação de 500 vezes, mostra o tamanho de algumas partículas.

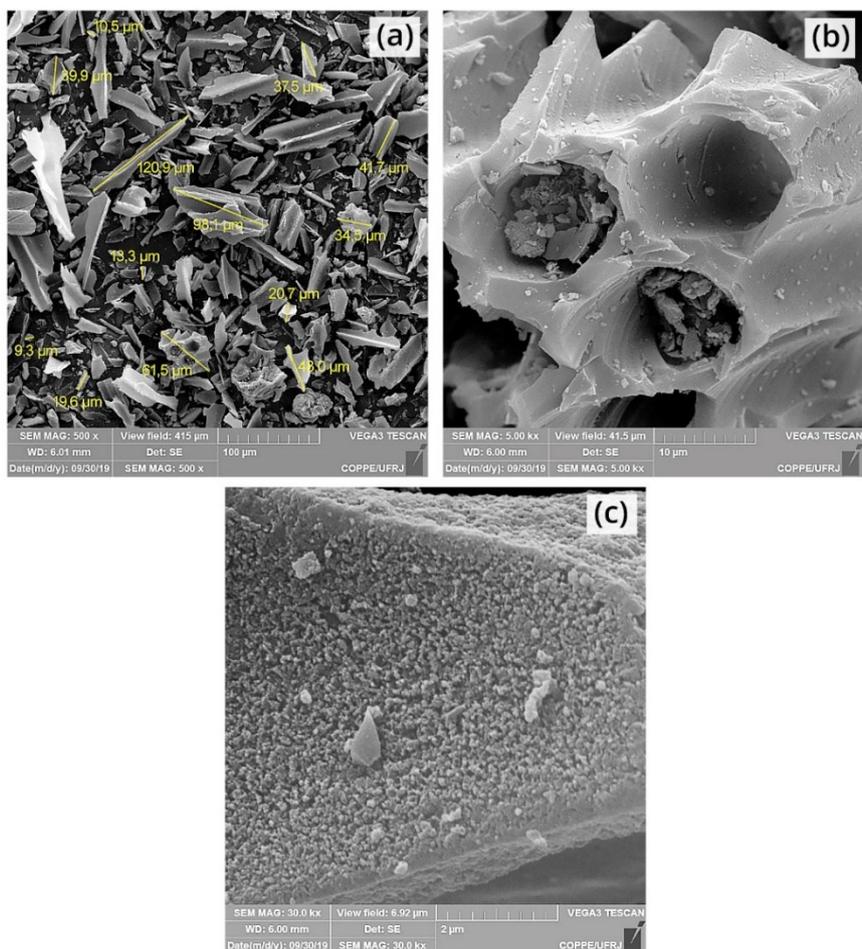


Figura 35: Fotomicrografias do carvão ativado C118 nas magnificações de 500x (a), 5.000 (b) e 30.000 (x).

As fotomicrografias mostram estruturas que corroboram as análises obtidas pelos experimentos anteriores. A Figura 35 (a) mostra partículas com

formatos e tamanhos variados, entre 9 e 120 μm . Já na figura (b), é possível observar uma estrutura com macroporos. Na figura 33 (c), com magnificação de 30.000, a partícula apresenta uma morfologia similar a uma esponja, possivelmente devido à microporosidade.

Foram analisadas também algumas propriedades físico-químicas do C118. A curva termogravimétrica mostra a perda de massa da amostra em função da temperatura (Figura 36), e a partir desta foi calculada a derivada, a fim de verificar os pontos onde ocorreram os picos de perda de massa. A curva da derivada permite definir com precisão o início e o final dos eventos de perda de massa, e está representada junto com a curva termogravimétrica.

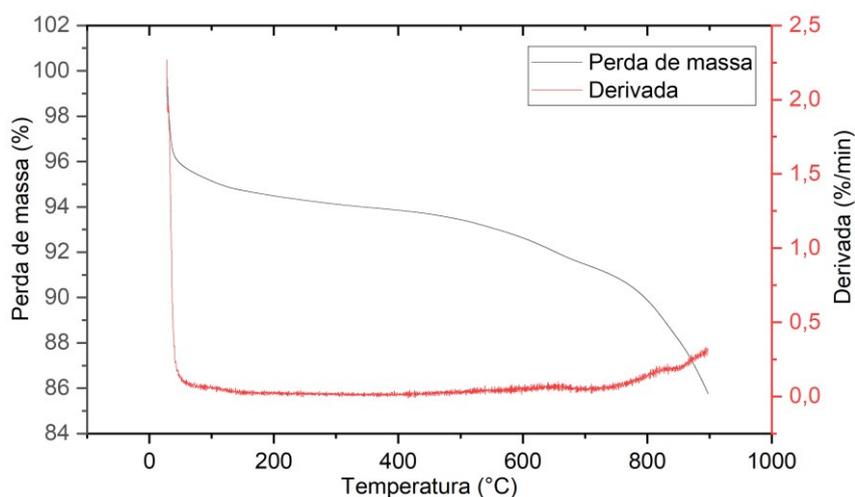


Figura 36: Curva de perda de massa e da derivada obtidas na análise de TGA para o C118.

O primeiro pico ocorre até os 100°C, proveniente da perda de água por evaporação. Este pico mostra que cerca de 5% da massa corresponde à água, indicando que o material possui caráter hidrofílico. A perda de massa mantém-se praticamente constante até cerca de 600°C, onde a curva torna-se mais inclinada. Porém, a curva da derivada mostra que até a temperatura analisada há apenas o início de um pico. Logo, este carvão ativado possui alta resistência térmica, uma vez que a maior degradação ocorre em temperaturas fora da faixa analisada, superiores aos 900°C. Desconsiderando a massa de água, houve perda de apenas 9,2% da massa de amostra até os 900°C. Por fim, foi realizada análise de FTIR a fim de investigar a composição dos grupos funcionais da superfície do carvão ativado, cujo espectro resultante pode ser observado na Figura 37.

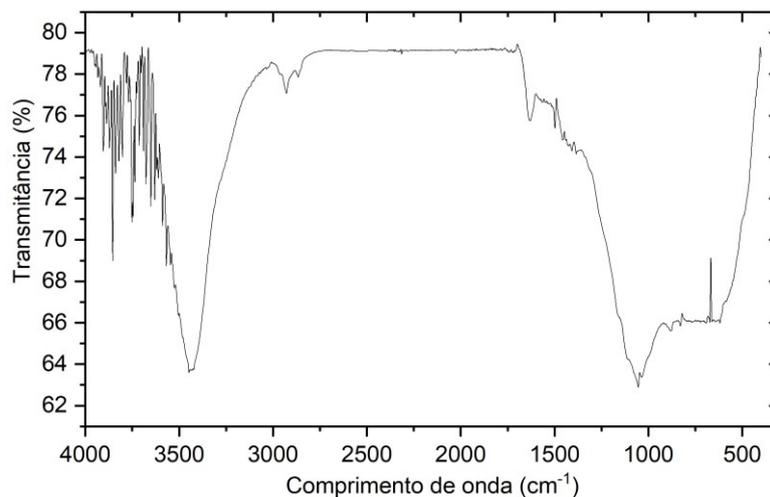


Figura 37: Espectro de FTIR em transmitância para o carvão C118.

As bandas intensas próximas a 3500 cm^{-1} estão associadas à hidroxilas, indicando que na superfície do C118 há grupamentos fenólicos e ácidos carboxílicos (ALLWAR, 2012; DE OLIVEIRA *et al.*, 2017). Mesmo após a secagem, esta banda também pode estar associada à água adsorvida na superfície do carvão ativado. Entre 2928 e 2865 cm^{-1} estão presentes bandas de baixa intensidade, características do estiramento C-H. Há uma banda em 1630 cm^{-1} de menor intensidade que pode ser atribuída ao estiramento C=C, vibrações típicas de anéis aromáticos.

Há uma grande sobreposição de bandas de absorbância entre 1500 e 500 cm^{-1} , com uma banda mais definida em 1054 cm^{-1} . Esta banda pode ser associada ao estiramento R-OH de grupos alcoólicos ou fenólicos (ZAWAWI *et al.*, 2017). Na região de 1300 a 1000 cm^{-1} , estão presentes bandas associadas aos estiramentos C-O típicos de álcoois, fenóis, éteres e lactonas (ALLWAR, 2012; DE OLIVEIRA *et al.*, 2017). Entre 1000 e 500 cm^{-1} estão presentes bandas sobrepostas, que podem ser associadas à deformações C-H e C=H de anéis aromáticos (AL-QODAH; SHAWABKAH, 2009; ALLWAR, 2012). Pela intensidade das bandas próximas à 3500 e 1000 cm^{-1} , conclui-se que o C118 é um carvão ativado com grande presença de grupos funcionais contendo oxigênio.

4.3.3 Cinética de adsorção

Para avaliar a cinética de adsorção do C118, realizou-se medidas nos tempos de 15 a 7.200 segundos, onde não se observou mais diferenças

significativas na mudança de cor verdadeira do efluente tratado. Os resultados das réplicas estão descritos na Tabela 17. Apesar da maioria da cor verdadeira ter sido reduzida nos primeiros 15 segundos de experimento, foram necessários cerca de 3.600 segundos (1 hora) para que se atingisse o equilíbrio de adsorção.

Tabela 17: Resultados experimentais obtidos no experimento de cinética de adsorção.

Tempo (s)	Cor verdadeira (mg.L ⁻¹ Pt-Co)
Amostra bruta	7.907 ± 110
15	174 ± 0
300	167 ± 3
900	142 ± 2,5
1800	133 ± 4
3600	113 ± 1,2
7200	116 ± 2,6

Não foi possível verificar toda a faixa de diminuição da cor verdadeira ao longo do experimento, visto que a maior redução ocorreu nos primeiros segundos de contato e, portanto, não é possível com os métodos analíticos disponíveis verificar os valores em toda a faixa. Mesmo com tempos inferiores de contato (~5 segundos), a cor verdadeira já é significativamente reduzida. Por causa disto, não foi possível descrever a cinética de adsorção por estimação de parâmetros utilizando a cor verdadeira como parâmetro. Estes resultados indicam que o C118 possui uma cinética extremamente favorável para o tratamento da amostra de lixiviado.

4.3.4 Ensaios de adsorção

4.3.4.1 Isotermas de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em concentrações de CAP no lixiviado que variaram de 0,5 a 100 g.L⁻¹. O tempo de agitação foi de 2 horas, para garantir que o equilíbrio de adsorção foi atingido. Após a remoção do CAP, foram analisados a cor verdadeira, a Abs₂₅₄ e o COT. Na análise de COT também se obteve as concentrações de carbono total (CT) e carbono inorgânico total (CIT). As médias dos parâmetros analisados estão apresentadas na Tabela 18, e a Figura 38 mostra a aparência das amostras após os ensaios de adsorção.

Tabela 18: Média dos valores obtidos na caracterização da amostra de lixiviado após ensaios de adsorção em CAP, em diferentes concentrações.

Concentração de CAP (mg.L ⁻¹)	Cor verdadeira (mg.L ⁻¹ Pt-Co)	Abs254	COT (mg.L ⁻¹)	CT (mg.L ⁻¹)	CIT (mg.L ⁻¹)
0 (Controle)	7.907 ± 110	16,02 ± 0,4	645	1.223	578
0,5	7.642 ± 116	14,27 ± 0,6	481	997	516
1	7.247 ± 386	13,41 ± 0,08	454	948	494
2	6.804 ± 204	12,05 ± 0,3	408	1.013	606
5	5.186 ± 454	8,02 ± 0,07	353	920	567
10	3.297 ± 198	4,22 ± 0,09	257	796	539
20	1.214 ± 125	-	-	-	-
50	219 ± 2,9	1,14 ± 0,03	137,4	675	537
100	112 ± 1	0,369 ± 0,008	38,4	515	477

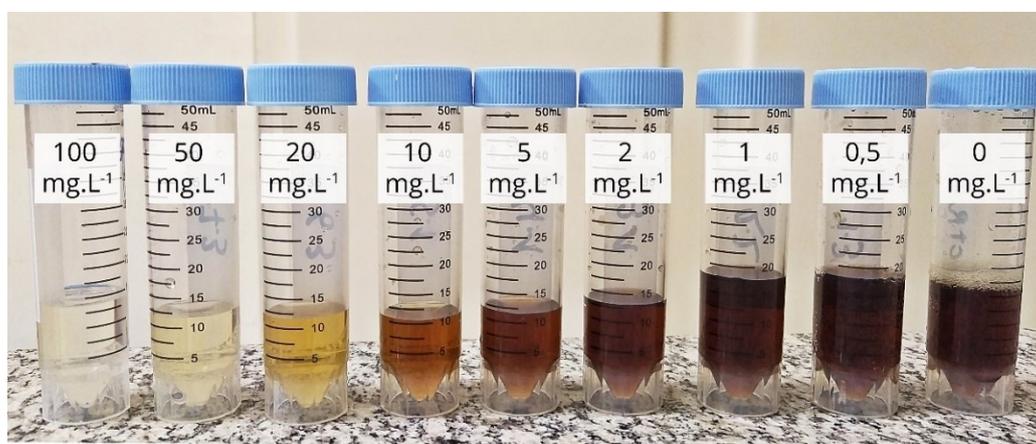


Figura 38: Amostras de lixiviado após ensaios de adsorção em diferentes concentrações de carvão ativado.

A partir das caracterizações foram calculados os valores de q_e , conforme a Equação (5), para a construção das isotermas. O valor de q_e representa a quantidade de adsorvato adsorvida (mg) por massa de carvão ativado (g). Os gráficos que relacionam os valores de q_e com a concentração de adsorvato (C_e) estão mostrados na Figura 39 para a cor verdadeira, na Figura 40 para a Abs₂₅₄ e na Figura 41 para o COT.

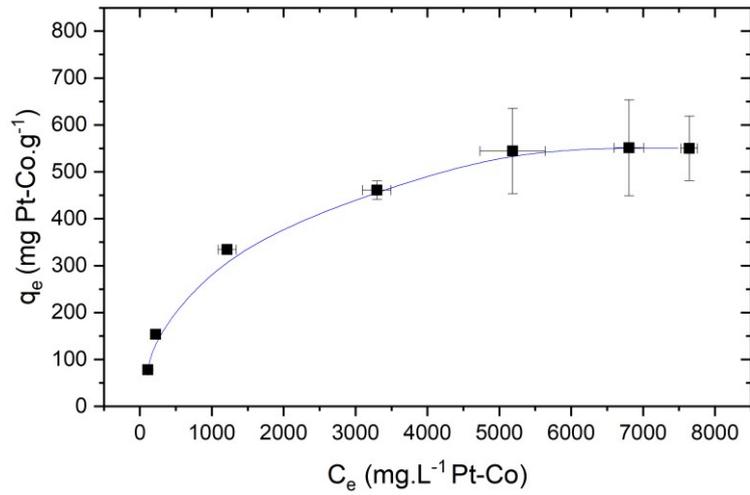


Figura 39: Isotherma de adsorção de compostos que geram cor verdadeira de amostra de lixiviado em CAP.

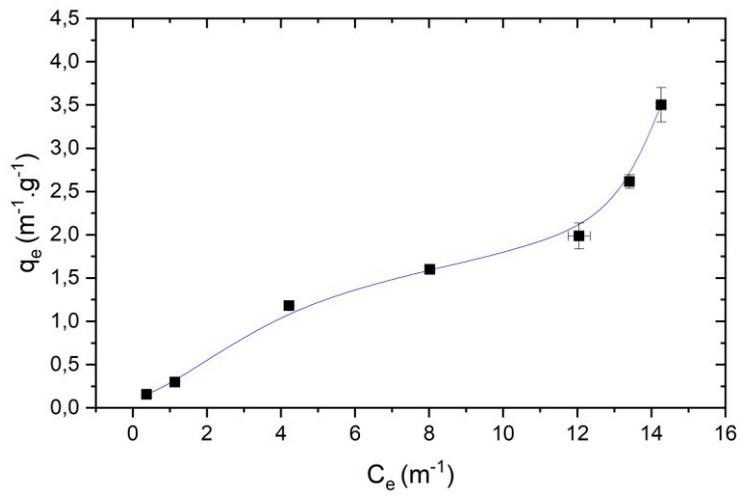


Figura 40: Isotherma de adsorção de compostos que geram Abs₂₅₄ de amostra de lixiviado em CAP.

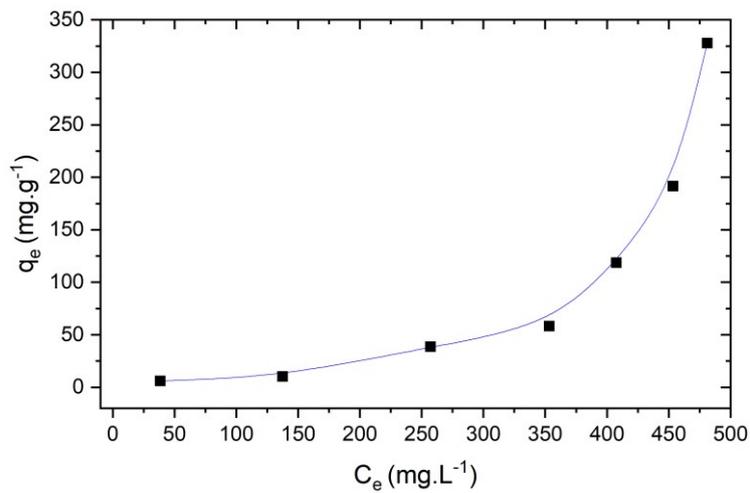


Figura 41: Isotherma de adsorção de COT de amostra de lixiviado em CAP.

Os gráficos mostram comportamentos diferentes para cada isoterma de cada parâmetro avaliado. Estes resultados indicam que há diferença de afinidade entre os diversos compostos orgânicos presentes no lixiviado e o carvão ativado. A cor verdadeira é um parâmetro associado à decomposição de matéria orgânica (principalmente ácidos húmicos e fúlvicos), mas também íons metálicos naturais, como ferro e manganês (APHA, 2017). A Abs_{254} considera apenas compostos que absorvem radiação UV, tais como substâncias húmicas, ligninas, e principalmente compostos aromáticos (METCALF; EDDY, 2016). Já o COT considera todo o carbono orgânico em uma amostra, independente do seu estado de oxidação, e não mede outros elementos associados à matéria orgânica ou inorgânicos que contribuem para a demanda de oxigênio medida por DQO.

A isoterma para a cor verdadeira (Figura 39) apresenta o formato de uma isoterma de Langmuir tipo L-2 (Figura 14). Este formato indica uma adsorção extremamente favorável e segue a premissa de que quanto mais sítios são preenchidos, maior é a competição entre os solutos para encontrar um sítio disponível (GILES *et al.*, 1960). Além disso, a subclasse 2 indica que não há interação intermolecular entre os solutos, com saturação da monocamada do adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Neste caso, o formato da isoterma indica que os dados de equilíbrio podem ser descritos pelo modelo de Langmuir.

A isoterma para Abs_{254} (Figura 40) apresenta formato L-3. Neste caso, a adsorção de compostos aromáticos também é extremamente favorável, mas a subclasse 3 indica que há interação intermolecular entre os solutos na superfície do adsorvente, o que resulta na formação de multicamadas (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Por fim, a isoterma para o COT (Figura 41) possui formato S-1. Segundo Bonilla-Petriciolet *et al.* (2017), este tipo de isoterma indica que há uma atração intermolecular moderada, com forte competição por sítios de adsorção, e adsorção menos favorável do que para os outros parâmetros analisados. Para o tipo S, à medida que mais soluto é adsorvido, mais fácil é para quantidades adicionais se tornarem fixas devido à interação entre moléculas, em um comportamento denominado “adsorção cooperativa” (GILES *et al.*, 1960). A subclasse 1 para a isoterma S indica que a capacidade de adsorção possui comportamento vertical, causada provavelmente pela precipitação do soluto na

superfície do adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

O comportamento das isotermas indica alta afinidade do C118 pelas frações aromáticas e de matéria orgânica natural do lixiviado. Por fim, observou-se que para todos os parâmetros, a redução entre as concentrações de carvão 50 g.L⁻¹ e 100 g.L⁻¹ não possui diferença significativa que justifique a utilização do dobro de carvão na amostra. Considerando o aspecto econômico do tratamento, a concentração de 50g.L⁻¹ foi selecionada para utilização nas etapas seguintes.

4.3.4.2 Análise estatística dos dados

A análise estatística e estimação de parâmetros foi realizada a partir dos dados de cor verdadeira. Foram realizados três experimentos para cada concentração de CAP no lixiviado, onde para cada réplica foi realizada leitura em triplicata da cor verdadeira. Assim, em cada concentração gerou-se nove valores, totalizando 72 valores que foram analisados estatisticamente e utilizados na estimação dos parâmetros. Também foram calculados as variâncias e os desvios padrões das réplicas para cada experimento, aplicados em testes F para verificar se as variâncias foram estatisticamente semelhantes. Os resultados destes cálculos e de todos os valores de cor verdadeira utilizados na estimação de parâmetros estão apresentados na Tabela A. 1 (Apêndice A).

A realização do teste F para as réplicas é importante, pois a variância média calculada para as nove medidas de cada experimento só pode ser utilizada na estimação caso as variâncias das medidas de cor verdadeira cada réplica fossem semelhantes. Sendo realizadas 9 réplicas, o problema possui 8 graus de liberdade. Para 8 graus de liberdade e com intervalo de confiança de 95%, o intervalo da variável F precisa estar de acordo com a Equação 26:

$$0,0256 < F < 39 \quad (26)$$

Os valores calculados estão dispostos na Tabela 19. Alguns valores não puderam ser calculados, pois as variâncias das medidas foram iguais a 0. Com exceção da concentração de 100 g.L⁻¹, todos os valores estão dentro do intervalo

definido no teste. Assim, considerou-se que a variância dos nove valores pode ser utilizada representativamente para os valores dos experimentos.

Tabela 19: Resultados dos testes F realizados entre as variâncias para cada medida de cor verdadeira obtida nas réplicas experimentais.

Concentração (g.L ⁻¹)	F12	F13	F23
100	-	0,0	0,0
50	-	-	1,0
20	-	-	3,0
10	1,0	1,0	1,0
5	12,3	33,3	2,7
2	1,3	2,3	3,0
1	3,0	6,3	19,0
0,5	1,0	2,3	2,3

As variâncias amostrais apresentaram um comportamento quando apresentadas em função das concentrações de CAP no lixiviado, observado na Figura 42. As variâncias foram maiores na faixa central de concentração dos experimentos, e menores nas concentrações dos extremos. Este comportamento pode indicar certas tendências, que podem ser explicadas por algumas hipóteses. Como foi analisado o parâmetro de cor verdadeira, que é fruto de vários componentes do lixiviado, acredita-se que o mecanismo de adsorção pode estar se modificando. A adsorção preferencial de certos compostos pode ocorrer à medida que a concentração é modificada, o que gerando as variações na resposta de cor na faixa central do experimento (1-10 mg.L⁻¹).

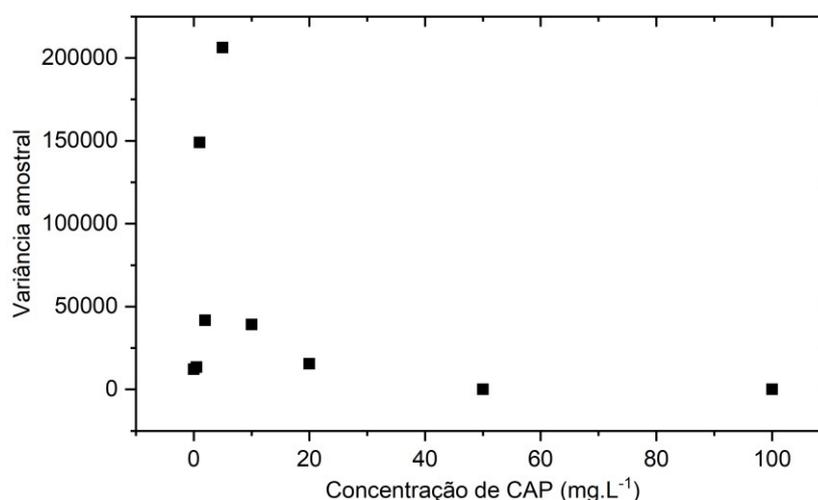


Figura 42: Variância dos valores experimentais obtidos no experimento de adsorção.

Outra hipótese é a de que a remoção do carvão não foi bem efetiva e acabou afetando a leitura da cor verdadeira. Este efeito poderia provocar maior variância nas concentrações centrais, pois em maiores concentrações há maior quantidade de CAP, o que acaba gerando maior torta que aumenta a efetividade da filtração; em menores concentrações, há menos carvão passível de passar pela membrana, e como a cor medida é maior devido à menor remoção, a influência da passagem de carvão pela membrana é minimizada. Assim, nas concentrações médias a passagem de carvão pode estar afetando o experimento, e gerando as maiores variâncias.

Foram calculados a média amostral, variância amostral, e o desvio padrão para as nove réplicas, cujos resultados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Análise estatística dos dados experimentais de cor verdadeira obtidos nos experimentos de adsorção.

Concentração (g.L⁻¹)	\bar{x}	\bar{x}_{inf}	\bar{x}_{sup}	s_x^2	s_x	$s_x^2_{inf}$	$s_x^2_{sup}$
100	112,2	111,5	112,9	0,94	0,97	0,43	3,47
50	219,2	217,0	221,4	8,19	2,86	3,74	30,1
20	1.214	1.119	1.310	15.553	125	7.096	57.081
10	3.297	3.145	3.449	39.125	198	17.850	143.600
5	5.186	4.837	5.535	206.178	454	94.070	756.710
2	6.804	6.647	6.962	41.778	204	19.065	153.330
1	7.247	6.950	7.543	149.000	386	67.980	546.860
0,5	7.642	7.553	7.731	13.444	116	61.340	493.440

Observa-se que a variância foi diferente para cada experimento, demonstrando a importância de ser utilizado o método da máxima verossimilhança para a estimação de parâmetros. As variâncias encontradas para as réplicas foram superiores que as encontradas para as medidas de cor verdadeira (Apêndice A), o que indica que a maior fonte de erros no experimento vem da natureza do experimento em si e não do processo de medição.

A partir dos dados calculados, foi construído o gráfico dos valores da concentração de cor verdadeira no equilíbrio (C_e) versus a concentração de CAP, com os desvios padrões e limites inferior e superior, apresentado na Figura 43.

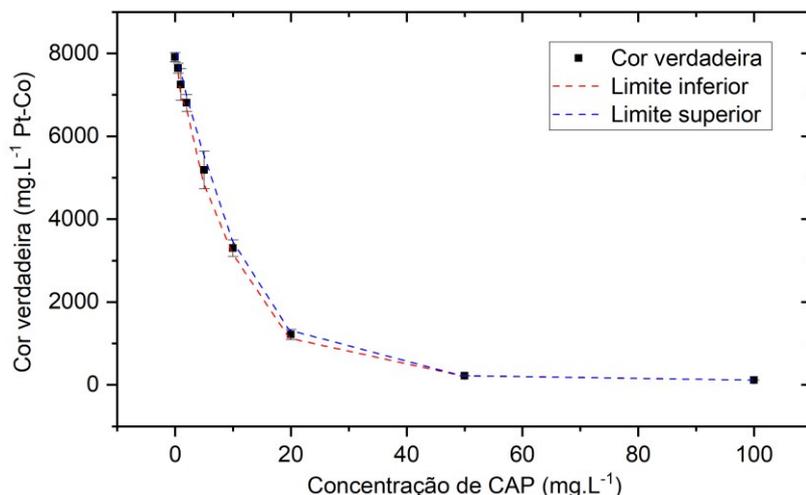


Figura 43: Médias amostrais, desvios padrões e limites inferior e superior da média amostral da cor verdadeira para os experimentos de adsorção.

Corroborando a hipótese do experimento bem feito, os desvios padrões e intervalos para as médias amostrais foram pequenos, o que demonstra a tendência dos valores de se aproximarem da média verdadeira.

4.3.4.3 Estimação de parâmetros

A estimação dos parâmetros segundo o modelo de Langmuir foi realizada no pacote computacional Estima, a partir dos valores de C_e e da Equação 8. Foram estimados os parâmetros q_{ads} , K_{ads} e K_{ads} . Os resultados estão dispostos na Tabela 21, que apresenta os parâmetros estimados, o intervalo de confiança inferior e superior e os desvios padrões. O resultado de q_{ads} calculado a partir dos valores estimados foi de 753,3 mg.g⁻¹. O alto valor de q_{ads} somado à rápida cinética demonstrada no experimento da cinética de adsorção mostram que o C118 é extremamente eficiente no tratamento da amostra de lixiviado.

Tabela 21: Resultado da estimação de parâmetros para o modelo de Langmuir.

Parâmetro	Valor	Intervalo inferior	Intervalo superior	S_x
$q_{ads} \cdot K_{ads}$	0,8073	0,4146	1,2000	0,1605
K_{ads}	0,001072	-0,001829	0,003972	0,001186

O resultado da estimação será analisado por partes. A primeira maneira de avaliar o procedimento de estimação de parâmetros é verificar se o valor da função objetivo calculado está dentro do intervalo do χ^2 , baseado em 95% de

confiança. Calculando o grau de liberdade de acordo com a equação NE.NY-NP, obtém-se para este problema 70 graus de liberdade. Assim, para esta estimação, o intervalo da função objetivo deve estar entre a faixa descrita na Equação 27:

$$48,758 < F_{obj} < 95,023 \quad (27)$$

O valor da função objetivo calculado foi de 96,89. O resultado encontra-se levemente fora da faixa, acima do desejado. Este resultado indicaria que o modelo não é capaz de explicar os erros ou dados experimentais de forma desejada, e devido a isso, devem ser incluídas alterações que possam aperfeiçoá-lo. Analisando a Tabela 21, observa-se que o parâmetro K_{ads} possui limite inferior abaixo de 0, indicando que o parâmetro não seria significativo. Entretanto, este parâmetro é a constante de equilíbrio de adsorção, sendo um parâmetro importante que não pode ser removido do modelo. O que pode explicar a insignificância observada é a estrutura matemática do modelo, que pode ser muito simples, não cumprindo com seu objetivo de representar corretamente a constante de equilíbrio.

Foram obtidas também as matrizes de covariância e de correlação dos parâmetros, apresentadas nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 22: Matriz de covariância dos parâmetros.

	$q_{ads} \cdot K_{ads}$	K_{ads}
$q_{ads} \cdot K_{ads}$	0,00159493	1,01404E-05
K_{ads}	1,01404E-05	8,70276E-08

Tabela 23: Matriz de correlação dos parâmetros.

	$q_{ads} \cdot K_{ads}$	K_{ads}
$q_{ads} \cdot K_{ads}$	1	0,860711
K_{ads}	0,860711	1

A matriz de correlação paramétrica é de extrema importância para avaliar a eficiência dos procedimentos de estimação. Quanto mais próximo estes valores estiverem do zero, mais clara é a visualização dos efeitos que a mudança dos parâmetros causa no modelo. Se dois ou mais coeficientes possuírem valor de 0,9 ou mais, deve-se verificar a necessidade real daquele parâmetro, visto que a sua alteração está sendo acompanhada por outro. Neste caso, os coeficientes entre os

parâmetros foram próximos de 0,9. Este resultado faz sentido, porém, visto que não foi possível estimar os valores de q_{ads} e K_{ads} separadamente devido à natureza do modelo.

As regiões de confiança elíptica e de verossimilhança foram obtidas pelo método do Enxame de Partículas e de Gauss Newton e estão apresentadas na Figura 44.

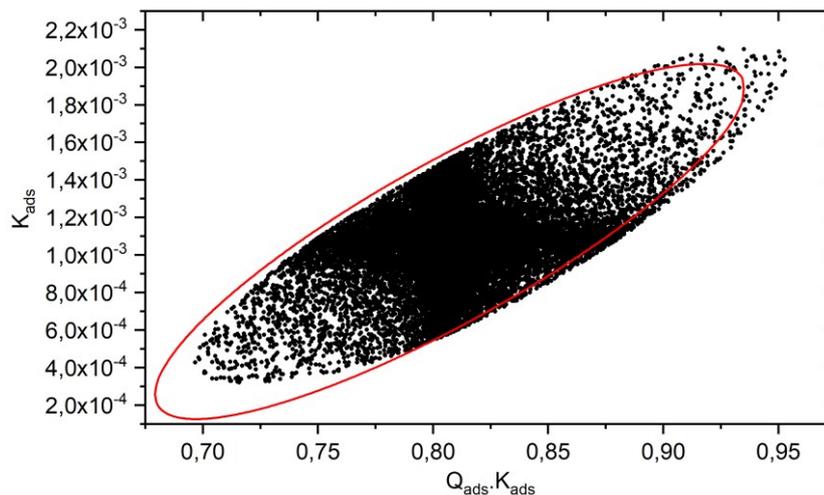


Figura 44: Região de confiança elíptica (linha vermelha) e de verossimilhança obtida pelo Enxame de Partículas (pontos).

Pelo cálculo da região de confiança elíptica, K_{ads} aparece como um parâmetro significativo. Os formatos obtidos indicam que a aproximação elíptica da região de confiança apresenta boa qualidade, de acordo com a forma de reparametrização do modelo adotada. Esta figura apresenta melhor os intervalos de confiança para as variáveis. Foi encontrada uma pequena discrepância entre a aproximação elíptica e a de verossimilhança, que sugere um pequeno desvio da normalidade. Quando as incertezas dos parâmetros estimados são altas, a região de confiança tende a apresentar formas diferentes da elíptica, o que demonstra que o modelo apresentou baixas incertezas para os parâmetros.

Para analisar a qualidade das previsões do modelo, foi construída a Tabela 24 com a média amostral dos dados experimentais (EXP) e dos dados calculados (MOD), bem como os limites inferior e superior dos intervalos de confiança, as variâncias amostrais e os desvios padrões. A partir dos dados estimados, foi construído o gráfico com os valores preditos pelo modelo, seus desvios padrões e os intervalos superior e inferior (Figura 45) e o gráfico que correlaciona os valores calculados com os valores preditos, apresentado na Figura 46.

Tabela 24: Média amostral, intervalo de confiança e desvios padrões dos valores experimentais de C_e e dos valores preditos pelo modelo.

\bar{X}	S_x^2 EXP	S_x EXP	\bar{X}_{inf} EXP	\bar{X}_{sup} EXP	\bar{X}_f MOD	S_x^2 MOD	S_x MOD	\bar{X}_{inf} MOD	\bar{X}_{sup} MOD
112,2	0,94	1,0	111,5	113,0	107,8	11,7	3,4	99,4	116,1
219,2	8,2	2,9	217	221	239	67,8	8,2	218	259
1.214	15.553	124,7	1.119	1.310	827,1	13.345	115,5	545	1.110
3.297	39.125	197,8	3.145	3.449	2.451	288.155	537	1.137	3.764
5.186	206.178	454	4.837	5.535	4.758	288.975	538	3.442	6.073
6.804	41.778	204	6.647	6.962	6.587	66.410	258	5.956	7.218
7.247	149.000	386	6.950	7.543	7.239	17.941	134	6.917	7.567
7.642	13.444	116	7.553	7.731	7.571	4.637	68,1	7.405	7.738

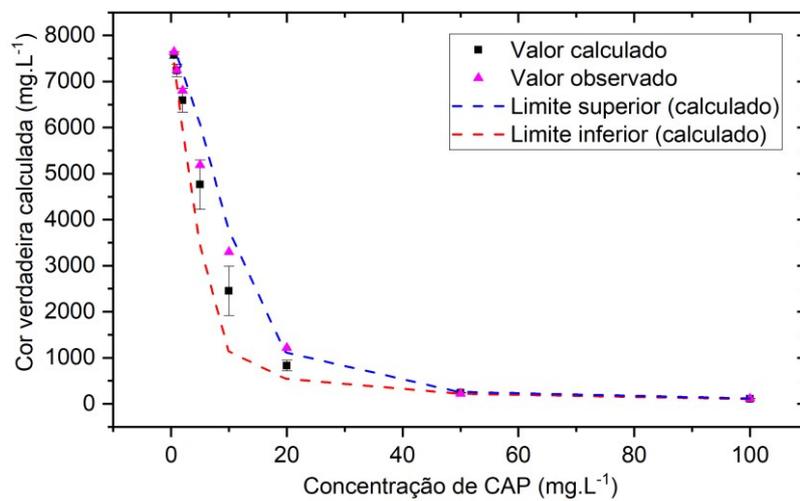


Figura 45: Valores médios de C_e (cor verdadeira) preditos pelo modelo com os desvios padrões e intervalo inferior e superior.

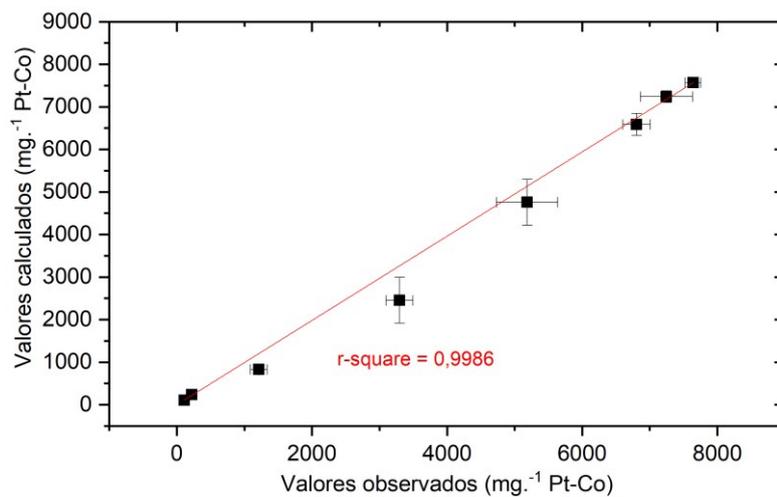


Figura 46: Comparação entre os dados calculados do modelo e os dados observados experimentalmente

Apesar dos defeitos do modelo, foi obtido um excelente grau de ajuste, com grau de correlação entre os valores calculados e valores preditos de 0,99. Além disso, observa-se na Figura 45 que os valores experimentais estão inseridos na região de confiança calculada pelo modelo. Mesmo que o teste chi-quadrado não tenha recomendado o uso do modelo, a função objetivo foi próxima ao limite superior e o grau de ajuste foi excelente, o que pode indicar que o problema pode estar nos erros experimentais. Assim, conclui-se que o modelo de Langmuir foi adequado para estimar os parâmetros da capacidade de adsorção da cor verdadeira do lixiviado no CAP C118. Considerando o formato da isoterma para cor verdadeira (Figura 39) e o bom ajuste para o modelo de Langmuir, é possível afirmar que há uma grande possibilidade da adsorção de compostos responsáveis por gerar cor verdadeira ocorrer de acordo com as hipóteses de Langmuir.

A estimação pelo modelo de Freundlich não foi satisfatória. O código computacional ESTIMA não foi capaz de minimizar a função objetivo para estimação não linear considerando a equação de Freundlich sem solução analítica, retornando erros de convergência, mesmo quando todos os parâmetros de busca foram modificados para todo tipo de teste.

Foi realizada então uma tentativa de estimação com o modelo nos *softwares* MATLAB e *Statistica*, que retornaram também erro na estimação (sistemas mal-condicionados). Porém, o *Statistica* foi capaz de calcular o valor da função objetivo, que foi de 216,3. Este valor é extremamente superior ao encontrado para a estimação com o modelo de Langmuir e indica que o modelo de Freundlich não é adequado para este problema. Sendo assim, não foi possível realizar a estimação de parâmetros pelo modelo de Freundlich a partir dos métodos utilizados.

4.3.5 Precipitação da estruvita em diferentes pHs

Os ensaios de precipitação de estruvita foram realizados após adsorção com 50g.L⁻¹ de carvão ativado e acidificação até pH 3, a fim de inibir a formação espontânea da estruvita. Uma nova adsorção em carvão foi feita para cada pH, e as amostras foram acidificadas para interrupção da precipitação e análise de cromatografia iônica. A caracterização das amostras após adsorção e antes da precipitação está apresentada na Tabela 25.

Tabela 25: Caracterização do lixiviado bruto e a média dos valores após cada adsorção em carvão e acidificação.

	Bruto	Após adsorção
TOC (mg.L ⁻¹)	645	32,4 ± 3
NO ³⁻ (mg.L ⁻¹)	10,4	11,3 ± 2,8
PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	33,6	423,4 ± 7,5
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	122	7,3 ± 1,5
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	1.922	9.474 ± 89,8
Na ⁺ (mg.L ⁻¹)	1.657	1.582 ± 44,5
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	831	2.171 ± 79,4
K ⁺ (mg.L ⁻¹)	1.396	1.349 ± 30,5
Ca ⁺ (mg.L ⁻¹)	64,4	1,66 ± 0,2
Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	29,5	12,6 ± 1,1
Dureza (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	109,9	55,2 ± 58

É possível observar uma diminuição das concentrações de alguns íons, que podem ter sido adsorvidos pelo carvão ativado. O aumento da concentração de cloreto deve-se ao ajuste de pH, ao que é necessária uma grande quantidade de HCl para reduzir o pH do lixiviado bruto à 3. Já o aumento da concentração de amônio deve-se ao fato de que o lixiviado bruto possui pH numa faixa onde o nitrogênio amoniacal estará nas duas formas de amônio e amônia; quando a amostra foi acidificada após a adsorção, todo o nitrogênio amoniacal foi convertido em amônio, sendo assim detectado pela cromatografia de íons.

O COT da amostra após o tratamento com carvão e acidificação (32,4 mg.L⁻¹) foi inferior em comparação com o tratamento sem acidificação, realizado no capítulo 4.3.4 (137,4 mg.L⁻¹) para a mesma concentração de carvão ativado. As substâncias orgânicas mais presentes em lixiviados costumam ser as substâncias húmicas. Considerando que os ácidos húmicos são insolúveis em meios altamente ácidos, quanto o pH das amostras foi acidificado após a adsorção em carvão, a fração de ácido húmico ainda presente na amostra pode ter sido precipitada e removida juntamente com o carvão ativado na filtração, causando uma diminuição da concentração de COT.

A concentração de fosfato aumentou significativamente após a adsorção no carvão ativado. A fim de observar este efeito, foi realizado um experimento adicionando-se o CAP em água pura em agitação por 2h, similarmente ao experimento com lixiviado, ao que se observou aumento da concentração de fosfato também na água pura de 0 para 470 mg.L⁻¹. Acredita-se que o aumento da concentração de fosfato devido ao efeito do CAP pode ser um dos motivos que

levaram à precipitação espontânea da estruvita, observada quando altas concentrações do C118 foram aplicadas no lixiviado.

Após a adsorção e acidificação, o pH foi ajustado com solução de NaOH para os valores de 8,5 a 10. A precipitação foi acompanhada pela concentração de fósforo, medida a partir da conversão em fosfato pelo método espectrofotométrico, e pelo pH ao longo do tempo. Os resultados para cada pH estão apresentados na Figura 47.

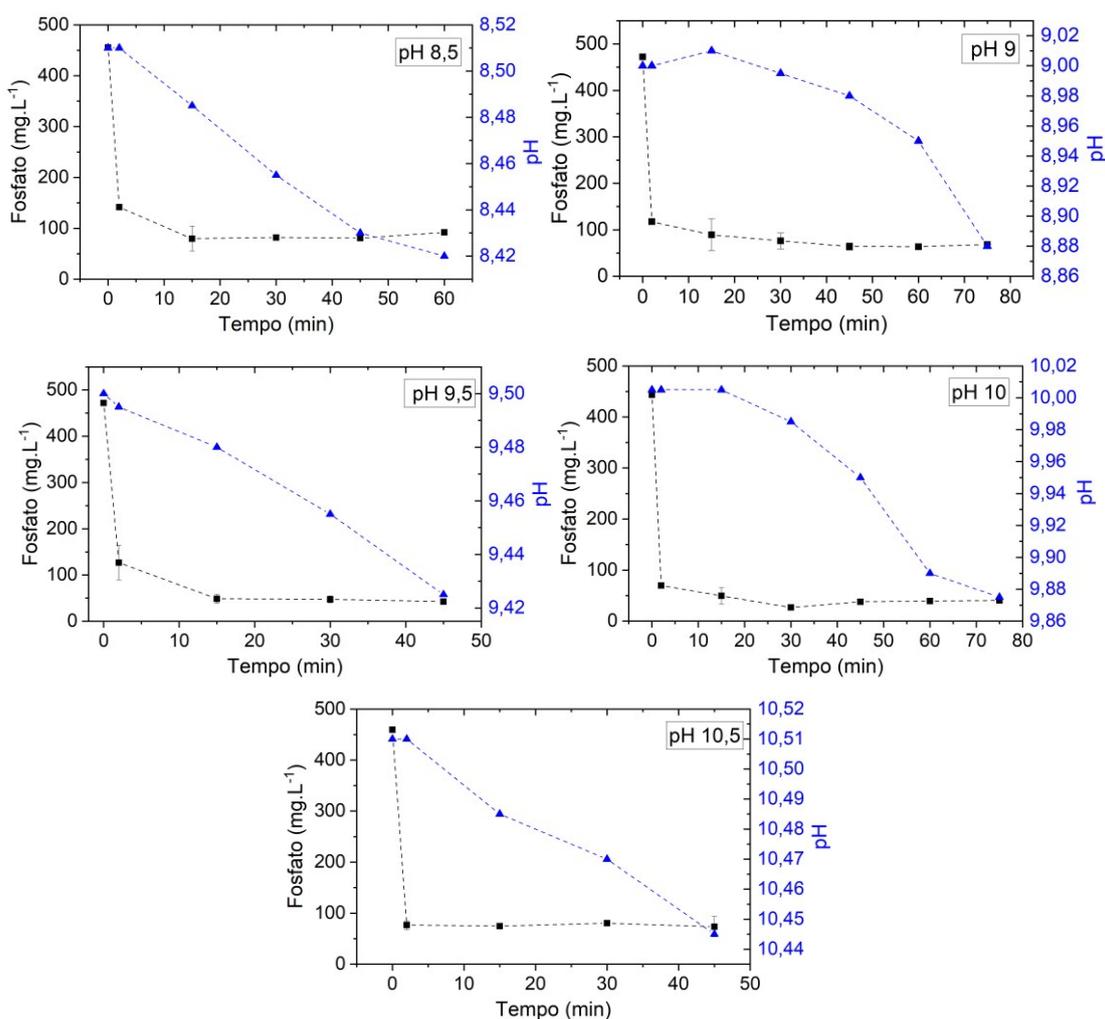


Figura 47: Concentração de fosfato e pH ao longo do tempo de precipitação da estruvita em lixiviado, em diferentes pHs.

A concentração de fosfato diminuiu rapidamente em todos os casos, nos primeiros 10 minutos de experimento. Este resultado indica que a reação de precipitação é muito rápida, independente do pH aplicado. Por isso, não foi possível identificar a constante cinética da reação de precipitação nesta etapa. A queda do pH durante os experimentos mostra que o mecanismo de redução de

pH com a formação da estruvita pode estar acontecendo, conforme descrito pela Equação (14). A Tabela 26 mostra a concentração de fosfato consumido ao fim dos experimentos.

Tabela 26: Concentrações de fosfato consumido em diferentes pHs.

pH	Concentração de fosfato consumido (mg.L ⁻¹)
8,5	363,3 ± 2,9
9	404,1 ± 0,4
9,5	429,3 ± 1,9
10	402,6 ± 3
10,5	379,2 ± 4,2

O maior consumo ocorreu para o pH 9,5. O valor ótimo para precipitação de estruvita relatado em literatura costuma ser variado para diferentes efluentes, em uma faixa de pH de 7 a 11 (LIU *et al.*, 2013). Para a precipitação em lixiviado, diversos valores ótimos já foram relatados, em uma faixa que varia de 8 a 9,5, sendo em média em torno de 9 (HUANG *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2013). Assim, o valor de 9,5 é próximo ao que já foi relatado em outros estudos.

É importante destacar que o pH é apenas um dos diversos parâmetros que influenciam a precipitação da estruvita. A proporção entre os íons Mg²⁺: NH₄⁺: PO₄³⁺ é um dos mais importantes. Normalmente, relata-se ser necessária a adição de magnésio em lixiviados para que a precipitação aconteça, com as proporções necessárias sendo pelo menos próximas dos requisitos estequiométricos teóricos de 1:1:1.

Considerando a concentração de magnésio do lixiviado após a adsorção (Tabela 25), a proporção entre os íons estaria extremamente desbalanceada, sendo em torno de 5,8x10⁻³:1:0,2 Mg²⁺: NH₄⁺: PO₄³⁺. Portanto, seria impossível que todo o fosfato consumido tenha sido apenas para a formação de estruvita. Assim, o precipitado formado certamente possui impurezas. Foi definido, porém, que não seria feita a complementação de magnésio no lixiviado, uma vez que este estudo busca avaliar somente a precipitação espontânea observada após os experimentos com o CAP.

As amostras geradas após a precipitação e remoção do precipitado foram acidificadas e também caracterizadas por cromatografia iônica. Todos os valores obtidos após adsorção/acidificação e precipitação estão descritos na Tabela A. 2

(Apêndice B). A partir destes, foram calculadas as remoções dos íons após a precipitação. Os valores estão apresentados na Figura 48.

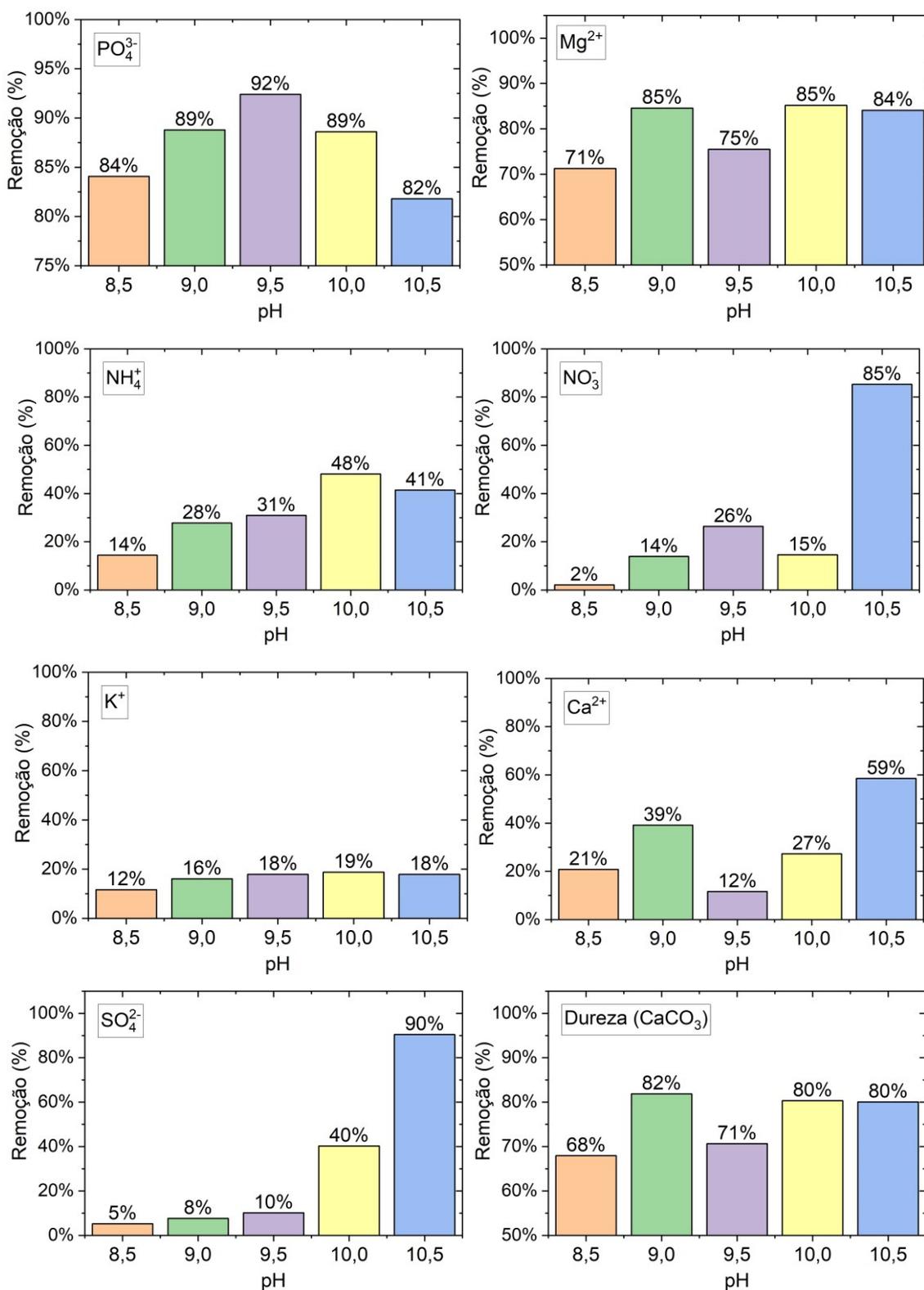


Figura 48: Remoção de íons do lixiviado após os ensaios de precipitação de estruvita, em diferentes pHs.

Os valores demonstram que, como esperado, o precipitado formado não possui apenas estruvita. Como relatado na literatura, é comum a precipitação de compostos com potássio e cálcio em efluentes que possuem concentrações significativas destes íons (DARWISH *et al.*, 2019; METCALF; EDDY, 2016; TANSEL; LUNN; MONJE, 2018). Em pH 10,5, foram observadas as maiores remoções de outros íons além de fosfato, amônio e magnésio. Apesar da maior remoção de fosfato ocorrer em pH 9,5, a remoção de amônio foi superior em pH 10. Foi possível remover amônio em todos os pHs avaliados, independente da concentração de magnésio. A caracterização, no geral, indica que além da estruvita, diversos outros sais foram formados.

4.3.6 Características dos precipitados

Os precipitados gerados foram removidos por filtração e secos para análises de DRX, FTIR e MEV-EDS. Os precipitados secos apresentaram aparência de pó, sem formato de cristais a olho nu, com coloração que foi de branco a marrom, com maior intensidade de cor conforme aumentou-se o pH. Devido a este fato suspeitou-se de que, além da precipitação de compostos inorgânicos, também houve precipitação de compostos orgânicos, que foi mais expressiva conforme aumentou-se o pH.

A metodologia de extração de substâncias húmicas descrita por Swift (1996), comumente utilizada para caracterização de matéria orgânica em solos, utiliza mudanças de pH similares às que foram utilizadas nos experimentos de precipitação. Esta extração também utiliza acidificação com HCl, seguida de adição de agente alcalinizante, o que causa uma mudança de ligações químicas das substâncias húmicas que permitem que ácidos fúlvicos sejam extraídos com agentes alcalinizantes, como o NaOH. Este efeito foi descrito em alguns estudos (HOLTZCLAW *et al.*, 1978; SANTOS *et al.*, 2018; SPOSITO; HOLTZCLAW; BAHAM, 1976; VEEKEN *et al.*, 2000).

Ao redissolver uma parte dos precipitados em água pura, verificou-se que uma pequena fração de coloração amarronzada permaneceu insolúvel. Esta fração também não dissolveu em pH ácido, podendo corresponder ao ácido fúlvico precipitado. Para confirmar esta outra hipótese, foi realizada uma análise de COT dos permeados gerado em cada pH. Os valores foram de 30,8, 26, 24,4,

23,6 e 20,2 mg.L⁻¹ de COT para os pHs 8,5, 9, 9,5, 10 e 10,5, respectivamente. Estas concentrações comprovam a hipótese de que uma fração de ácidos fúlvicos restantes no lixiviado também precipitou durante os ensaios. A quantidade de impurezas orgânicas foi superior à medida que se aumentou o pH, causando a cor marrom que foi observada nos precipitados.

A Figura 49 apresenta os difratogramas de DRX dos precipitados em comparação com um espectro padrão de estruvita.

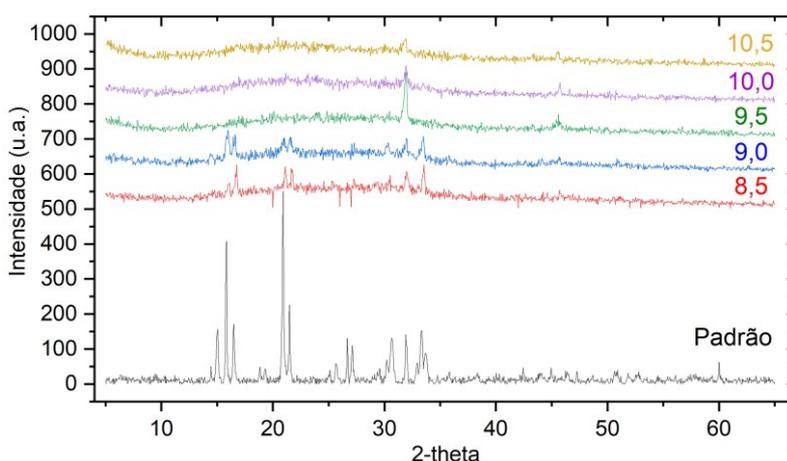


Figura 49: Difratogramas dos precipitados gerados em comparação com padrão de estruvita.

Os difratogramas mostraram que os precipitados possuem baixa cristalinidade, que diminuiu conforme aumentou-se o pH. Em pH 8,5 e 9, foi possível identificar alguns picos em comum com o padrão de estruvita, indicando que nestes pHs foi produzida estruvita com maior pureza. Este efeito pode ter sido causado devido à extração do ácido fúlvico. Foi impossível identificar mais picos relevantes a partir do pH 9,5 além do pico em 2-theta em torno de 31,9, devido à grande quantidade de material amorfo. A caracterização de FTIR está apresentada na Figura 50.

A banda mais intensa em 989 cm⁻¹ está associada às vibrações presentes nas ligações do fosfato. Entre 3665 e 2447 cm⁻¹ há uma sobreposição de picos, que podem corresponder à hidroxila presente na água absorvida e na água de cristalização dos sais. Além disso, esta região com picos de grande área está associada à sobreposição de picos dos estiramentos O-H e N-H. O pico em 1427 cm⁻¹ pode corresponder ao estiramento O-H, e o pico em 1640 cm⁻¹ ao estiramento N-H do íon amônio. O espectro obtido é similar à espectros de sais

contendo fosfato, tais como estruvita e hidroxiapatita (EISA; AL DABBAS; ABDULLA, 2015; HERALDY *et al.*, 2017; SIMEONI; BATTIS; MCRAE, 2003).

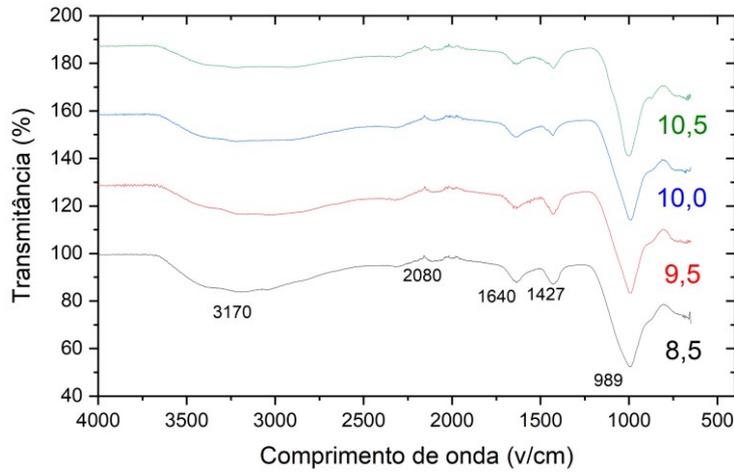


Figura 50: Espectros de FTIR dos precipitados gerados em diferentes pHs.

Os resultados da análise de MEV-EDS estão representados pela Figura 51 para os espectros de EDS e pela Figura 52 para as fotomicrografias.

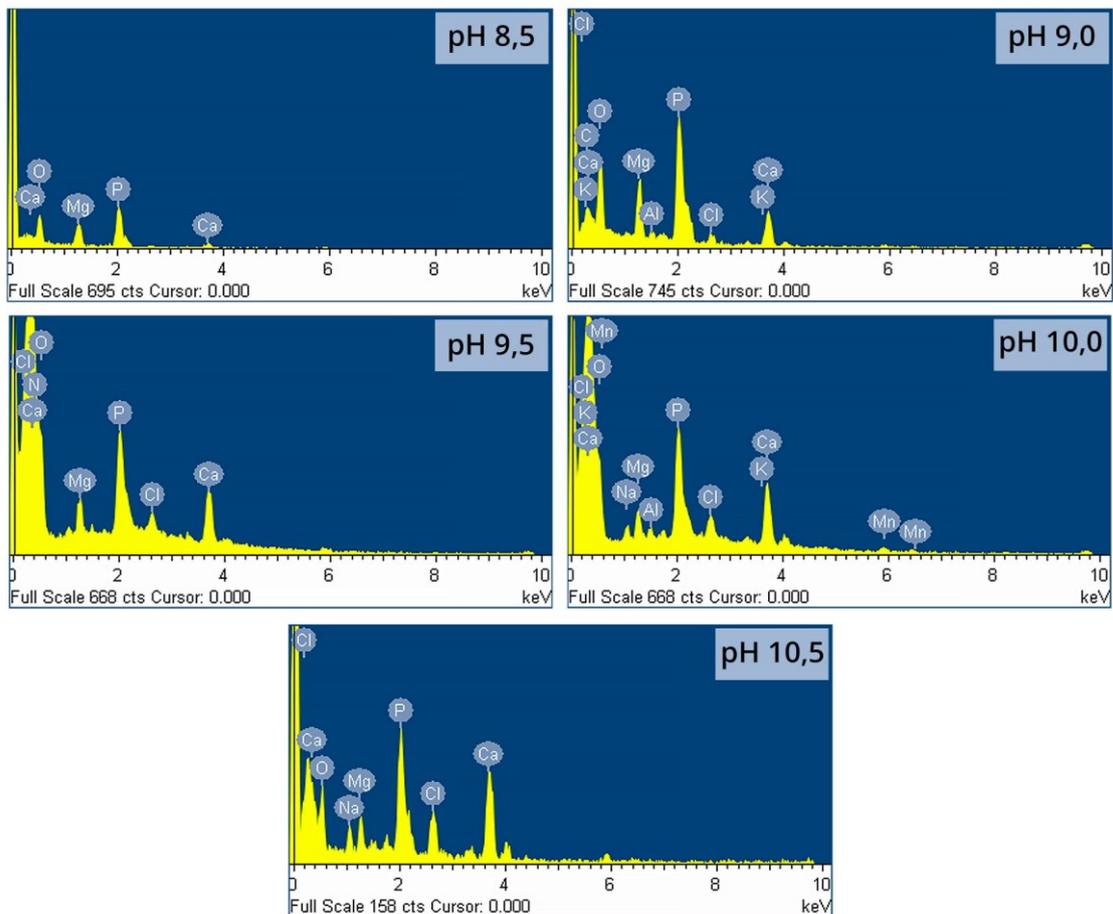


Figura 51: Espectros de MEV-EDS para os precipitados em diferentes pHs.

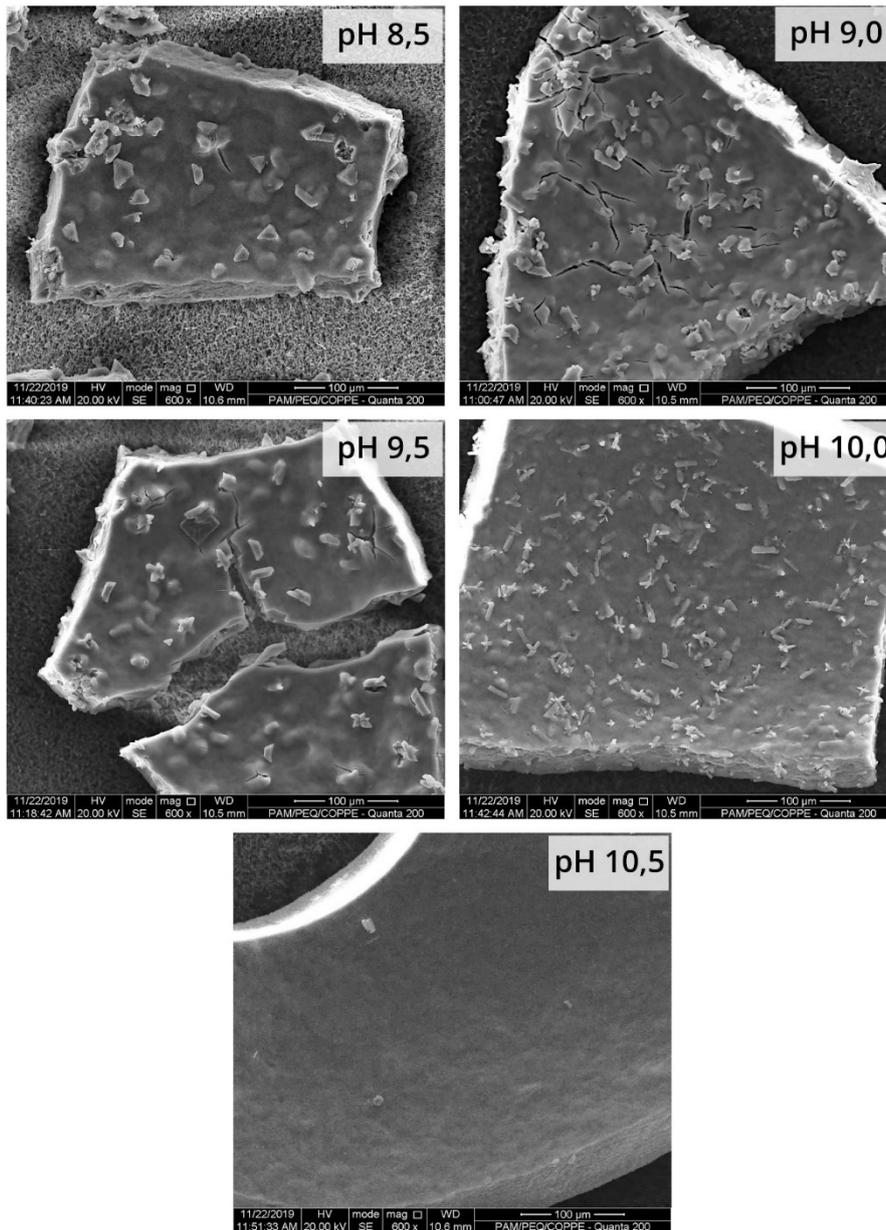


Figura 52: Fotomicrografias para os precipitados em diferentes pHs com magnificação de 600x.

Os espectros de EDS confirmam que foram obtidos diferentes sais de fosfato nos ensaios de precipitação. Os elementos mais presentes foram o fósforo, oxigênio, cálcio e magnésio. Potássio, alumínio e manganês também foram encontrados em menores proporções. A presença de sódio e cloreto em alguns espectros pode ser devido à precipitação causada pela secagem de lixiviado remanescente, já que este possuía grandes concentrações destes íons.

As fotomicrografias mostram que os precipitados contêm frações amorfas e presença de cristais, correspondendo aos resultados encontrados pros espectros de DRX. Nos pHs p, 9,5 e 10 encontram-se cristais com formatos mais definidos,

que variaram entre prismas, formatos de x e formatos de estrelas. Em pH 10 os cristais diminuíram muito de tamanho, e em pH 10,5, há apenas a presença de material amorfo.

Os resultados das caracterizações mostram que foram obtidos principalmente sais de cálcio, fosfato e magnésio, com frações de impurezas orgânicas. Considerando as composições dos lixiviados tratados com a precipitação, a maior parte dos cristais parece ser formada de estruvita e hidroxiapatita, possuindo outras impurezas e características amorfas que aumentaram conforme aumentou-se o pH. Considerando a remoção de fosfato e as características dos precipitados, o pH 9,5 foi escolhido para as etapas posteriores do tratamento.

A precipitação de compostos após a adsorção em carvão pelo aumento do pH pode se mostrar uma técnica para recuperação de diversos minerais do lixiviado, além de remoção de matéria orgânica que não foi completamente retirada pela adsorção. Porém, como neste estudo buscou-se extrair estruvita, o pH de 9,5 foi selecionado por apresentar maior remoção de fosfato com menos impurezas do que em pHs superiores.

4.3.7 Precipitação em pH 9,5

O experimento de precipitação foi novamente repetido em pH 9,5. Porém, neste ensaio, não foi feita a acidificação após a adsorção. O CAP foi removido por filtração e, em seguida, o pH foi imediatamente ajustado para 9,5. Este experimento foi realizado para avaliar somente o efeito do aumento do pH, já que os procedimentos de acidificação e alcalinização causaram a precipitação de outros compostos junto com a estruvita.

A concentração de fosfato medida no tempo 0 após o ajuste do pH foi de 351,6 mg.L⁻¹. Comparando este valor com a concentração inicial medida quando as amostras foram acidificadas (423,4 mg.L⁻¹), alguma precipitação pode ter ocorrido espontaneamente na amostra durante a adsorção. O pH e a concentração de fosfato no lixiviado ao longo do tempo deste ensaio estão apresentados na Figura 53.

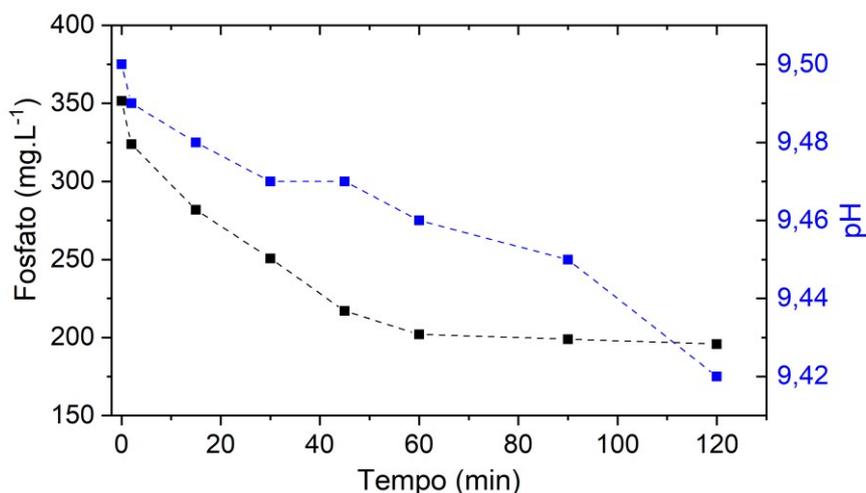


Figura 53: Concentração de fosfato e pH ao longo do tempo de precipitação da estruvita em lixiviado em pH 9,5.

Foram consumidos $155,8 \text{ mg.L}^{-1}$ de fosfato no final do ensaio, representando um rendimento de 44,3% em relação à concentração no tempo inicial. Além da reação ocorrer de forma mais lenta, o consumo de fosfato também foi inferior. Porém, deve-se considerar que houve consumo não quantificado antes do ajuste do pH, devido à precipitação espontânea durante a adsorção.

Devido à menor velocidade da reação de precipitação, foi possível ajustar os dados à modelos cinéticos para o cálculo da constante cinética de precipitação. Os dados foram ajustados no programa *MATLAB* em termos da concentração de fosfato. O modelo que melhor se ajustou foi o de 3^a ordem, cuja constante cinética calculada foi de $7,57 \times 10^{-4} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, com um valor de $R^2 = 0,99$. O modelo de 3^a ordem não é comumente utilizado para descrever a precipitação de estruvita na literatura, sendo mais comuns os modelos de 1^a e 2^a ordem.

O precipitado gerado neste ensaio também foi caracterizado por MEV-EDS. A Figura 54 apresenta o espectro de EDS, e a Figura 55 mostra a fotomicrografia do precipitado. A análise de EDS mostra que a composição do precipitado é majoritariamente de magnésio, fósforo e oxigênio, com uma pequena quantidade de impurezas de sódio, cloreto, potássio e manganês. A fotomicrografia mostra que o precipitado desta vez possui aparência de cristais, com formato prismático. Os cristais também possuíram tamanhos superiores em comparação aos cristais gerados nos ensaios anteriores.

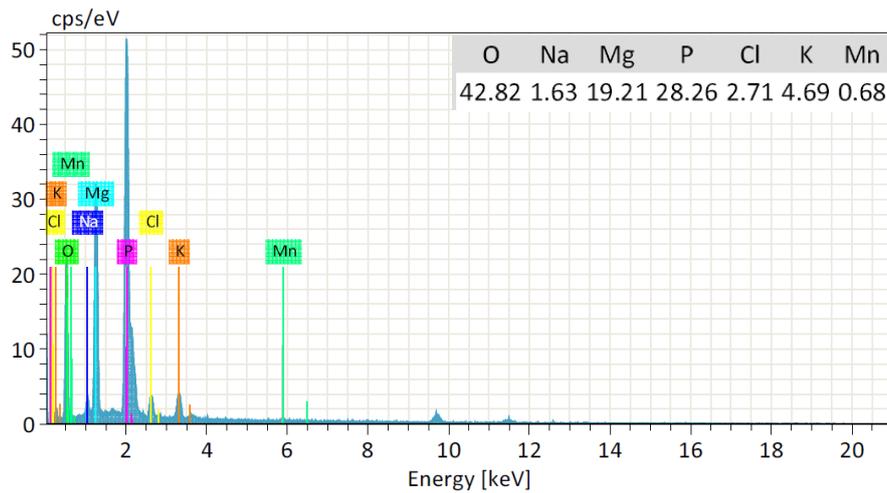


Figura 54: Espectro de EDS do precipitado formado após adsorção em carvão ativado e ajuste do pH para 9,5.

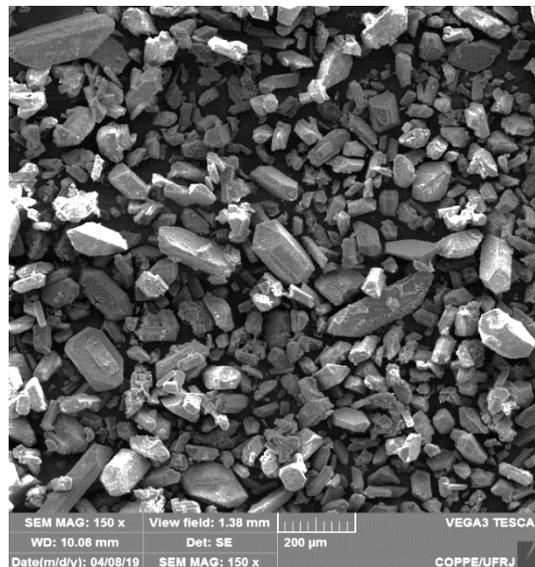


Figura 55: Fotomicrografia do precipitado formado após adsorção em carvão ativado e ajuste do pH para 9,5.

Por fim, a Figura 56 mostra o difratograma de DRX do precipitado, em comparação com difratograma padrão de estruvita. Foram observados os picos característicos da estruvita, o que comprova que apenas com a adsorção e ajuste de pH foi possível obter precipitado de estruvita com maior pureza. Além disso, houve a menor presença de material amorfo, considerando que foram obtidos picos bem definidos.

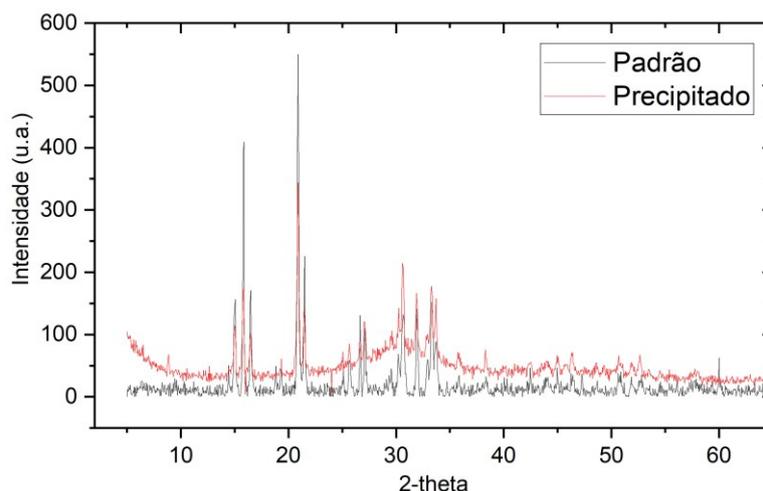


Figura 56: Difratograma do precipitado gerado em pH 9,5 em comparação com difratograma padrão de estruvita.

4.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo foram selecionados tratamentos de adsorção em carvão ativado e precipitação de estruvita, para complementar os processos estudados no Capítulo 3. A caracterização do CAP comercial C118 demonstrou que este adsorvente possui alta área específica, com características de micro e mesoporosidade. A análise de FTIR mostrou que a superfície contém em maioria grupos funcionais com oxigênio, e o CAP apresentou alta resistência térmica em análise de TGA. Os ensaios com isotermas mostraram que há uma altíssima afinidade do CAP pelos compostos responsáveis por gerar cor verdadeira no lixiviado, e cinética de adsorção extremamente favorável.

A concentração de CAP selecionada para o tratamento posterior foi de 50 g.L⁻¹, devido aos aspectos econômicos do tratamento, e da diferença de desempenho entre as concentrações de 50g.L⁻¹ para 100g.L⁻¹ não serem suficientes para justificar o uso do dobro da quantidade de carvão ativado. Os dados estatísticos e a estimação de parâmetros mostraram que o parâmetro de cor verdadeira, mesmo que tenha sido adequado estatisticamente, apresentou muitos erros de medição, afetando a estimação de parâmetros. Mesmo assim, o modelo de Langmuir se ajustou com precisão aos dados, sendo possível estimar a capacidade adsorptiva do CAP.

A precipitação espontânea da estruvita observada após tratamento com CAP foi investigada, com o intuito de buscar um aumento no rendimento e aplicá-la como mais uma etapa de tratamento. Observou-se que há maior rendimento

quando se aumenta o pH do lixiviado após a adsorção em um ponto ótimo de 9,5. Porém, as etapas de acidificação e alcalinização aplicadas nesta investigação acabaram gerando precipitados com grandes quantidades de impurezas, orgânicas e inorgânicas.

O ajuste do pH do lixiviado para 9,5 após o tratamento com carvão ativado, sem acidificação, permitiu recuperar uma quantidade de $155,8 \text{ mg.L}^{-1}$ de fosfato, e um precipitado de estruvita com maior cristalinidade e pureza. Como neste estudo buscou-se investigar a precipitação espontânea, não foram adicionados outros reagentes para aumentar o rendimento da reação. A adição de fontes de magnésio durante a precipitação poderia tornar o rendimento muito superior, agregando valor econômico ao tratamento de lixiviado, visto a possibilidade da utilização da estruvita como um fertilizante.

Cabe ressaltar, porém, que o CAP utilizado nos estudos gerou um aumento significativo da concentração de fosfato na amostra após a adsorção. Assim, a adição também de fontes de fosfato pode ser necessária no caso da aplicação do tratamento proposto com a utilização de outros CAPs.

CAPÍTULO 5. COMBINAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS, ADSORÇÃO EM CAP E PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA

Este capítulo avalia a combinação dos processos estudados nos capítulos 3 e 4, que pode possibilitar uma nova rota de tratamento – Rota 5. Uma amostra bruta de lixiviado, proveniente do aterro sanitário A, foi submetida aos processos de adsorção em carvão ativado, precipitação de estruvita, MF, NF, OI-I e OI-II. As frações coletadas nos experimentos foram caracterizadas. Também foram investigados alguns aspectos importantes em relação ao uso do carvão ativado, tais como o desempenho de uma coluna de leito fixo e a regeneração química do CAP saturado. Os resultados demonstraram que o uso do CAP permitiu diminuir o potencial incrustante da amostra de lixiviado, e a eficácia de remoção da Rota 5 foi similar ou superior às obtidas no Capítulo 3 com a Rota 2, indicando o grande potencial desta rota para o tratamento de lixiviados.

5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, a combinação dos estudos explorados nos capítulos anteriores foi avaliada em uma nova rota de tratamento, denominada Rota 5. A adsorção em carvão ativado foi utilizada como uma maneira de minimizar a queda no fluxo permeado das membranas, observada no Capítulo 3. Ao avaliar o tratamento com o CAP, foi observada a precipitação do sal de estruvita, que contém fosfato, amônio e magnésio em sua composição. Esta ocorrência se apresentou como uma oportunidade de aumentar a remoção de nitrogênio amoniacal, evitando assim a necessidade da acidificação, como foi proposto nas Rotas 2, 3 e 4. Os estudos mostraram que é possível aumentar o rendimento da precipitação com o ajuste do pH do lixiviado tratado pelo CAP. Assim, essa etapa também foi adotada na Rota 5.

Alguns aspectos do tratamento com CAP podem ser avaliados para diminuir os custos do tratamento, considerando a quantidade necessária identificada para tratar o lixiviado adequadamente. Quando o CAP atinge o seu limite de saturação no uso industrial, normalmente é incinerado ou descartado, o que gera uma nova fonte de poluição (LI, Q.; QI; GAO, 2015). A regeneração do CAP saturado poderia prolongar a sua vida útil, aumentando a eficiência e a viabilidade econômica do processo. A regeneração é descrita ainda como sendo uma opção potencialmente mais barata do que a compra de carvão ativado virgem (NASRUDDIN *et al.*, 2018).

Diversas técnicas são descritas para regeneração de carvão ativado saturado, tais como a regeneração térmica, química, microbiológica, entre outras (GENÇ; DURNA; ERKIŞI, 2021). A regeneração térmica é a mais comumente utilizada, mas apresenta como desvantagens o alto custo e requisito energético, além de uma perda considerável do carvão ativado durante o processo (LI, Q.; QI; GAO, 2015). A regeneração química é uma das técnicas mais atrativas, e se baseia na dessorção ou decomposição dos adsorvatos usando solventes específicos em contato direto com o carvão saturado (LI, Q.; QI; GAO, 2015). Os mais diversos tipos de solventes podem ser utilizados. Na literatura, descreve-se a utilização de solventes ácidos, básicos ou orgânicos (GENÇ; DURNA; ERKIŞI, 2021; LI, Q.; QI; GAO, 2015; NASRUDDIN *et al.*, 2018; SIRIWARDENA *et al.*, 2021).

É importante que seja identificado o ponto de saturação do carvão ativado. O estudo da adsorção em colunas de leito fixo é uma forma de obter diversos dados importantes para descrever os sistemas de adsorção. A operação de uma coluna em pequena escala é aplicada para gerar a chamada curva de ruptura.

A curva de ruptura é obtida pelo monitoramento da concentração de um componente do efluente na saída da coluna. O tempo de ruptura é considerado como sendo o momento em que a concentração do adsorvato atinge o valor de 5% da concentração da alimentação, e o tempo de saturação é atingido no valor de 95% (GONG *et al.*, 2015; METCALF; EDDY, 2016). Durante o processo em leito fixo, a camada de adsorvente situada na alimentação da coluna reduz rapidamente a concentração de soluto na saída da coluna, enquanto que o final do leito está praticamente livre de soluto. A camada inicial do leito satura-se, e a adsorção ocorre em uma zona de transferência de massa, que se move até o fim do leito, quando todo o adsorvente é exaurido. A Figura 57 ilustra este processo.

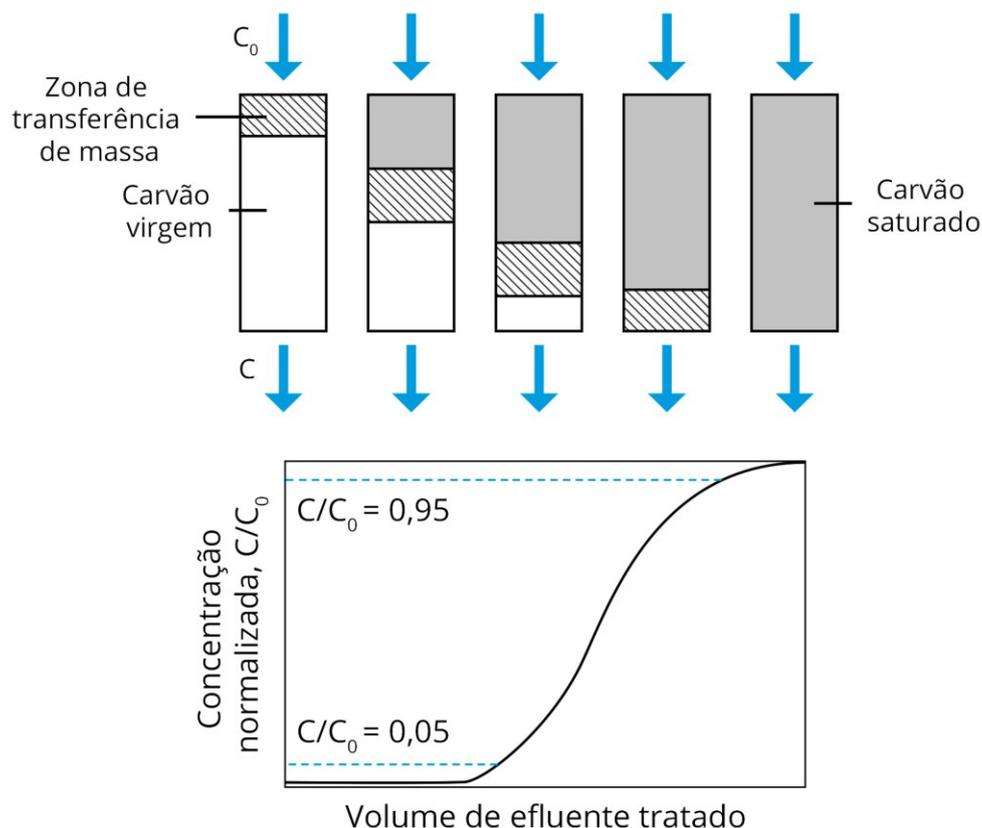


Figura 57: Típica curva de ruptura para carvão ativado mostrando o movimento da zona de transferência de massa com o volume de efluente tratado. Fonte: Adaptado de METCALF e EDDY (2016)

Os dados gerados pela curva de ruptura são geralmente usados para a modelagem de colunas de adsorção em escala industrial. É mais comum a realização deste estudo para CAGs, já que estes normalmente são aplicados industrialmente em leito fixo, e os CAPS em tanques com operação em batelada (METCALF; EDDY, 2016). Porém, considerou-se necessário o estudo do ponto de saturação do CAP C118 e o seu comportamento em coluna, uma vez que também foi estudada a sua regeneração.

Neste estudo, avaliou-se mais aspectos envolvendo a utilização do CAP, tais como seu impacto no potencial incrustante do lixiviado, a aplicação em coluna buscando atingir seu ponto de saturação, e a sua regeneração. A Rota 5 foi aplicada para o tratamento do lixiviado bruto, que foi submetido à adsorção no CAP C118 na concentração de 50 g.L^{-1} , e em seguida, à precipitação de estruvita em pH 9,5, conforme definido no Capítulo 4. Após a remoção da estruvita, a amostra foi submetida aos PSM, nas mesmas condições do Capítulo 3.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Metodologia analítica

As amostras de lixiviado utilizadas para os experimentos foram coletadas do aterro sanitário A. A amostragem e as caracterizações foram realizadas de forma similar às descritas nos capítulos anteriores. Os parâmetros analisados foram turbidez, condutividade elétrica, pH, alcalinidade (pH 4,5 em $\text{mg CaCO}_3\text{.L}^{-1}$), nitrogênio amoniacal (N-NH₃), carbono orgânico total (COT), cor verdadeira e demanda química de oxigênio (DQO).

O efeito do CAP na diminuição do potencial incrustante do lixiviado também foi investigado. Para isto, mediu-se o *modified fouling index* (MFI) de amostras tratadas por diferentes concentrações de CAP no lixiviado. O MFI é medido submetendo o efluente à filtração em uma membrana de MF, com características e pressão de operação padronizados. Esta medida serve como uma forma de quantificar a capacidade de incrustação de um determinado efluente, particularmente para as correntes de alimentação de NF e OI.

A medição do MFI é realizada em um sistema de filtração com membrana plana, cujo diagrama está apresentado na Figura 58. Na célula é inserida uma

membrana comercial com diâmetro médio de poros de $0,45 \mu\text{m}$ (*Millipore HAWPO 4700 Type HA*), e aplica-se uma pressão de 30 psi, à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$).

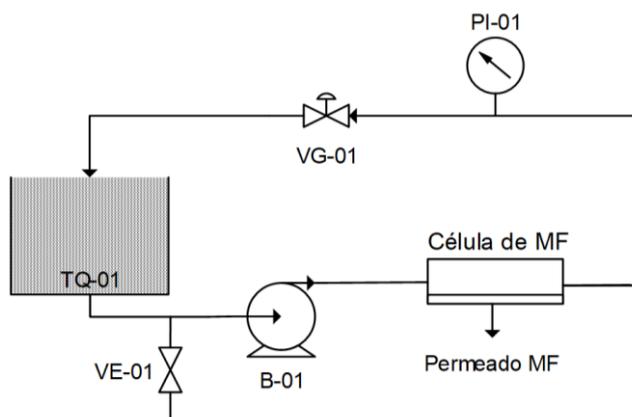


Figura 58: Diagrama do sistema utilizado para medição do MFI.

Durante o experimento de MFI, acompanha-se o volume permeado em função do tempo. Conforme a teoria da filtração, os resultados são apresentados em um gráfico que relaciona o inverso da vazão com o volume filtrado acumulado correspondente, e o MFI, tipicamente medido em s.L^{-2} , representa a resistividade do material retido (torta) e é definido como a inclinação da porção reta da curva gerada. O ajuste linear dos dados para o cálculo do MFI foi realizado no *software Excel*.

No Capítulo 4 foi observado que o CAP passa pelos poros do papel de filtro. Assim, a fração fina do CAP que passa poderia causar incrustação na membrana de MF, afetando o resultado do MFI. Para minimizar esse efeito, o CAP foi removido por filtração em papel de filtro, repetida diversas vezes, e pela filtração em membrana comercial com tamanho de poro médio de $5 \mu\text{m}$ (*SMWP29325, Millipore*). Por isso, para que a comparação fosse adequada, o lixiviado bruto também foi submetido às mesmas etapas de filtração antes da análise de MFI.

5.2.2 Experimentos com CAP

5.2.2.1 Coluna de leito fixo

O experimento de adsorção em leito fixo foi realizado em uma coluna contendo o CAP C118, sem nenhum tratamento prévio. A coluna foi construída

em um tubo de PVC roscável com diâmetro de 1/2", conectado a dois adaptadores nas extremidades inferior e superior. Uma dada quantidade de CAP foi pesada em um bécher e utilizada para preencher a coluna até o topo. Ao longo da adição da massa, o conjunto foi submetido à vibração em agitador mecânico para tubos de ensaio, de forma a assegurar a compactação da coluna. A quantidade de CAP adicionada foi medida pela diferença entre a quantidade de CAP inicial e restante no bécher, após o preenchimento da coluna.

Em ambas as extremidades da coluna foram inseridas conexões de aço inox, para conexão de mangueiras de silicone com anilhas. A mangueira da extremidade inferior foi conectada à uma bomba peristáltica, e a da extremidade superior foi utilizada para a coleta do lixiviado tratado. As conexões das extremidades foram preenchidas com uma pequena quantidade de lã de vidro porosa, que atuou como suporte do leito. A Figura 59 mostra o diagrama do sistema.

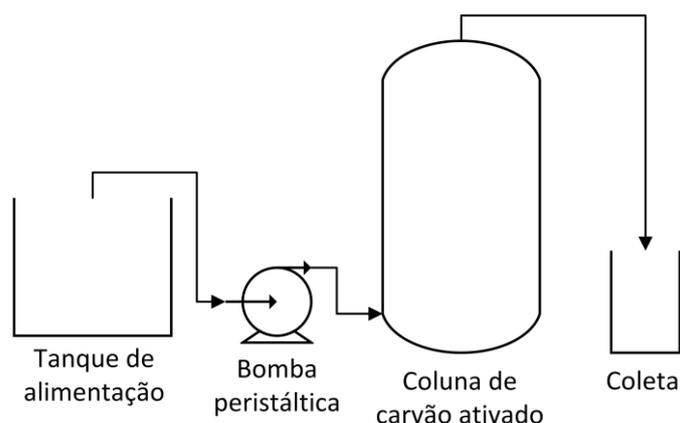


Figura 59: Diagrama do tratamento em coluna de carvão ativado.

O lixiviado alimentado foi previamente tratado apenas por filtração em papel de filtro, para remoção de sólidos grosseiros. A medição de cor foi utilizada para acompanhar a saturação da coluna ao longo do tempo. O experimento foi interrompido quando se identificou a concentração de saturação, onde a redução da cor atingiu cerca de 5%. A vazão e o volume coletado também foram medidos continuamente. As características da coluna e os dados do experimento estão descritos na Tabela 27.

Tabela 27: Dados do experimento em coluna de CAP C118.

Volume da coluna (cm³)	31,95
Diâmetro interno (cm)	1,58
Massa de carvão (g)	12,5
Concentração inicial de cor (mg.L⁻¹ Pt-Co)	8.380
Vazão de alimentação média (mL.h⁻¹)	80

5.2.2.2 Regeneração química do CAP

Para os experimentos de regeneração, foi necessária uma quantidade superior de CAP do que o utilizado na coluna. Assim, uma coluna com cerca de 130g de CAP foi construída apenas para a saturação, nos mesmos moldes do experimento anterior. Uma amostra de lixiviado foi alimentada continuamente nesta coluna por cerca de 2 semanas, mesmo após a redução da cor atingir o patamar de 5%, para buscar a total saturação do CAP. O CAP saturado na coluna foi lavado com água ultrapura (microfiltrada/destilada/deionizada) para remoção do excesso de lixiviado e seco em estufa a cerca de 100°C, por um tempo de 24h. Uma quantidade de 2,5 gramas de CAP saturado e seco foram adicionados em erlenmeyers contendo 100 mL das soluções regenerantes.

Os erlenmeyers foram submetidos à agitação em mesa agitadora do tipo *shaker* a 150 RPM, por tempos variados. Para algumas soluções também foi aplicado aquecimento. Neste caso, a regeneração foi realizada em placa de aquecimento com agitação magnética. Foram selecionadas como soluções regenerantes diversos produtos químicos de caráter básico e ácido. As soluções regenerantes foram preparadas por dissolução dos agentes em água ultrapura, em diversas concentrações. As soluções regenerantes, o tempo de contato e a temperatura da regeneração estão descritos na Tabela 28.

Após o tempo total de regeneração, o CAP foi removido das soluções por filtração em papel de filtro. O CAP foi novamente lavado com água ultrapura para remover o excesso das soluções, e seco em estufa à 100°C por cerca de 24h. A eficiência da regeneração foi avaliada pelo desempenho do CAP regenerado no tratamento do lixiviado, na concentração de 50 g.L⁻¹. A adsorção foi realizada com agitação durante o tempo de 2h, de forma similar à descrita no item 4.2.1.2 para os ensaios de adsorção. O CAP foi removido das amostras por filtração em papel

de filtro e membrana de microfiltração, e o lixiviado tratado foi caracterizado em termos de cor verdadeira, Abs_{254} e COT.

Tabela 28: Condições utilizadas nos experimentos de regeneração do CAP.

Solução regenerante	Concentração da solução	Tempo de contato (h)	Temperatura (°C)
Água ultrapura	-	3 / 20	amb. / 90
Hidróxido de sódio (NaOH)	2%	3	amb. / 90
Percarbonato de sódio (2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂)	1%	3	amb. / 90
Hipoclorito de sódio (NaClO)	0,4%	3	amb. / 90
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	10 e 50%	3	amb.
Acetona(C ₃ H ₆ O)	50%	3 / 20	amb.
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	1N	3 / 20	amb.
Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	10%	3 / 20	amb.

5.2.3 Tratamento completo

Foi avaliado o tratamento completo proposto pela Rota 5, que combina as etapas descritas nos Capítulos 3 e 4. Assim, foram aplicadas as etapas de adsorção em carvão ativado, precipitação de estruvita e processos de separação com membranas. As amostras geradas nas diversas etapas foram caracterizadas, assim como o desempenho dos PSM. A Figura 60 resume as principais etapas do tratamento completo.



Figura 60: Principais etapas utilizadas no tratamento proposto na Rota 5.

A metodologia dos processos não será descrita em detalhes, uma vez que foi similar à já realizada nas etapas anteriores do estudo. Um volume de 5L de amostra foi utilizado para o tratamento completo. A adsorção com CAP foi realizada na concentração de 50 g.L⁻¹ com agitação mecânica, durante um tempo de 2h. O CAP foi removido somente por filtração a vácuo em papel de filtro. O pH do lixiviado filtrado foi ajustado com solução de NaOH 1M até 9,5, e agitação

mecânica foi aplicada por 2h para promover a precipitação da estruvita. O precipitado gerado também foi removido por filtração a vácuo.

Por fim, a amostra gerada após adsorção e precipitação foi utilizada nos PSM, na ordem descrita na Figura 60. O permeado gerado em cada processo foi alimentado ao próximo da sequência. Os sistemas e membranas empregados foram os mesmos já descritos no item 3.2.2, bem como as condições dos experimentos.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Efeito do tratamento com CAP no MFI

Para avaliar o efeito do CAP na diminuição do potencial incrustante do lixiviado foi realizada a medição do MFI, após tratamento em diferentes concentrações. Como a remoção completa do CAP exigiu que diversas filtrações fossem aplicadas, a medição do MFI da amostra de lixiviado foi realizada nele bruto e após submetido às mesmas etapas de filtração. O volume acumulado ao longo do tempo de experimento e os valores medidos estão apresentados na Figura 61. Quanto mais próximo o coeficiente angular da região linear, menor é o potencial incrustante da amostra.

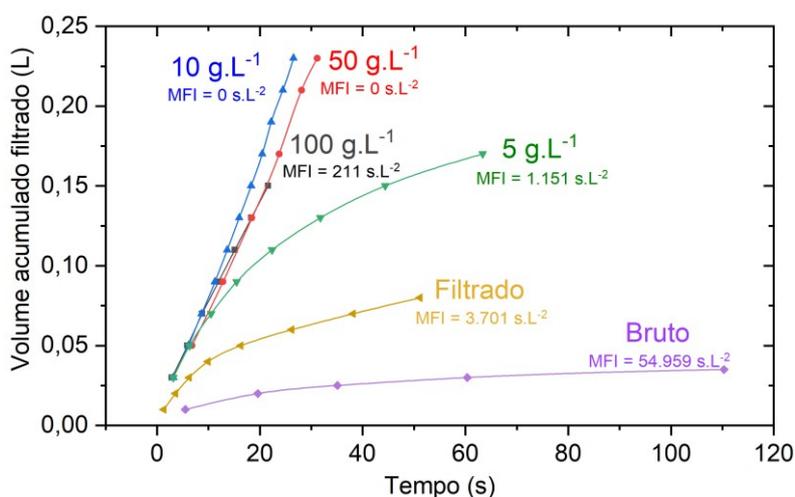


Figura 61: Volume filtrado ao longo do tempo e valores de MFI calculados para as amostras de lixiviado bruto e tratadas por CAP.

O lixiviado bruto apresentou um elevado valor de MFI, confirmando seu alto potencial incrustante. Após as etapas de filtração ainda foi medido um alto

MFI (3.701 s.L^{-1}). Este resultado confirma que o potencial incrustante é causado principalmente pela adsorção de matéria orgânica na superfície das membranas, já que os sólidos suspensos com tamanhos superiores à $5 \mu\text{m}$ foram completamente removidos nas filtrações.

O CAP foi efetivo para reduzir completamente o MFI das amostras, a partir da concentração de 10 g.L^{-1} . Porém, em 100 g.L^{-1} foi novamente medido um alto valor. Este efeito foi associado à possível incrustação causada pela precipitação de estruvita devido à maior quantidade de CAP aplicado, formada após as filtrações. Não foi adotado nenhum procedimento para inibição da precipitação, uma vez que a acidificação poderia afetar o resultado das análises.

5.3.2 Tratamento em coluna de CAP

A adsorção do lixiviado foi avaliada também em coluna de leito fixo, a fim de saturar o CAP para utilização nos experimentos de regeneração. A Figura 62 apresenta a curva de ruptura para o CAP C118. O eixo y representa a relação entre a cor no efluente tratado e a cor do efluente na alimentação. O tempo de ruptura é definido como o tempo necessário para que a remoção de poluente do efluente atinja o valor de 95%, ou seja, quando C/C_0 atinge o valor de 0,05, e o tempo de saturação é atingido em $C/C_0 = 0,95$.

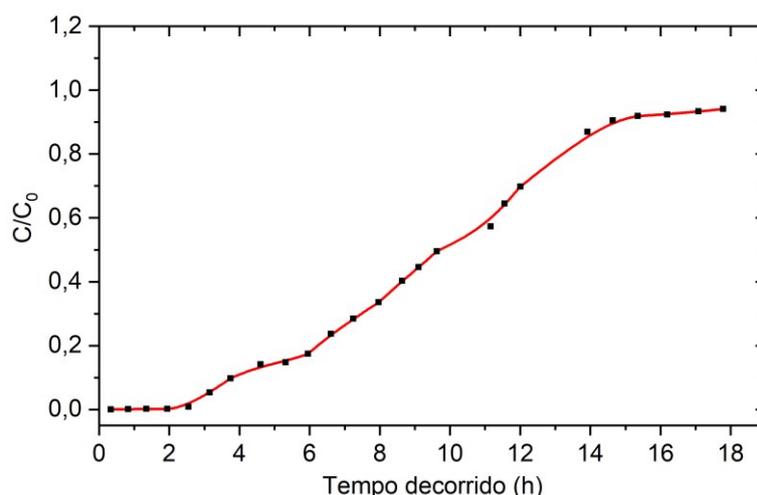


Figura 62: Curva de ruptura de adsorção de cor de lixiviado em CAP.

Foram necessárias 3 horas para que o CAP atingisse o ponto de ruptura. Para o ponto de saturação, foram necessárias 18h. Logo no início do experimento,

foi observada uma diminuição da vazão de alimentação. Adicionou-se um manômetro na linha de alimentação, ao que se observou um grande aumento de pressão quando se aumentava a velocidade da bomba, indicando que a utilização do CAP em coluna resultou em alta perda de carga. Portanto, não foi possível aplicar uma maior vazão de alimentação, trabalhando-se com a pressão da alimentação em torno de 2 bar a fim de manter a vazão constante em cerca de 80 mL.h⁻¹.

As alíquotas retiradas durante o experimento foram misturadas em porções maiores, cujas aparências podem ser observadas na Figura 63. Foi possível coletar um grande volume até a saturação do CAP. Para as 12,5g inseridas na coluna, coletou-se cerca de 1,5L de lixiviado tratado. Observa-se na figura que uma grande quantidade do lixiviado coletado apresentou uma redução expressiva da cor.



Figura 63: Fotografia das misturas das alíquotas de lixiviado coletadas durante a adsorção em coluna de CAP.

Nos resultados de MFI, foi verificado que até 10 g.L⁻¹ de CAP no lixiviado são capazes de minimizar significativamente o potencial incrustante. Para esta concentração, nos experimentos de adsorção (Capítulo 4), a cor verdadeira foi de 41,7% do valor do lixiviado bruto. A coluna atingiu este nível de redução após 9h de experimento, quando foram coletados 0,72 L de lixiviado tratado. Estes resultados mostram o potencial do CAP para o tratamento do lixiviado, uma vez que é possível utilizá-lo extensamente antes que seu efeito deixe de ser positivo para os PSM.

5.3.3 Regeneração química do CAP

Para avaliar a eficácia das soluções na regeneração química do CAP, o lixiviado foi caracterizado antes e após a adsorção no CAP virgem. Durante os experimentos com colunas não foi possível atingir $C/C_0=1$, mesmo após dias de operação contínua. A redução estagnou em torno de $C/C_0 = 0,95$, o que sugere que a completa saturação do CAP pode levar um tempo experimentalmente inviável de operação. Assim, a capacidade de redução de cor verdadeira, Abs_{254} e COT também foi avaliada para o CAP saturado. A Tabela 29 mostra os resultados destas caracterizações.

Tabela 29: Caracterização do lixiviado bruto, após adsorção em CAP e após adsorção em CAP saturado (até $C/C_0 = 64,8$ para cor verdadeira).

Corrente	Cor verdadeira ($mg.L^{-1}$ Pt-Co)	Abs_{254}	COT ($mg.L^{-1}$)
Lixiviado bruto	2.339	15,5	817
Lixiviado pós adsorção em CAP	51,9	0,9	179,8
Lixiviado pós adsorção em CAP saturado	1.515	13,2	558

A adsorção em CAP virgem foi capaz de reduzir a cor verdadeira em 97,7% e a Abs_{254} em 94,2%, e remover 78% da concentração de COT do lixiviado bruto. Após a saturação, ainda foram observadas reduções de 35,2% para a cor verdadeira, 14,8% para Abs_{254} e remoção de 31,7% do COT. Estes resultados confirmam que o CAP não foi completamente saturado na coluna.

A saturação incompleta do CAP também pode ter sido causada pela taxa de transferência de massa ser superior quando o CAP é aplicado diretamente no lixiviado, com agitação mecânica. Porém, há uma grande dificuldade operacional de saturar completamente o CAP desta maneira, devido à quantidade de lixiviado e de etapas de adição e filtração que seriam necessárias até a completa saturação. Assim, o CAP parcialmente saturado foi utilizado nos experimentos de regeneração, cujos resultados das caracterizações em várias condições estão descritos na Tabela 30. A fotografia da Figura 64 mostra a aparência das amostras de lixiviado tratadas pelo CAP regenerado a partir das diversas soluções.

Tabela 30: Condições de regeneração do CAP e resultados de cor verdadeira, Abs₂₅₄ e COT do lixiviado após o tratamento em CAP regenerado.

Solução regenerante	Conc. da solução	Tempo (h)	Temp. (°C)	Cor verdadeira (mg.L ⁻¹ Pt-Co)	Abs ₂₅₄	COT (mg.L ⁻¹)
Água	-	3	amb.	602	5,4	476
Água	-	20	90	469	6,4	364
NaOH	2%	3	amb.	1.332	10,9	506
NaOH	2%	3	90	722	6,9	367
2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂	1%	3	amb.	1.230	10,5	459
2Na ₂ CO ₃ .3H ₂ O ₂	1%	3	90	929	8,3	391
NaClO	0,40%	3	amb.	1.129	10,7	481
NaClO	0,40%	3	90	689	7,5	373
H ₂ O ₂	10%	3	amb.	636	8,8	465
H ₂ O ₂	50%	3	amb.	464	9,1	540
Acetona	50%	3	amb.	655	5,5	295
H ₂ SO ₄	1N	3	amb.	48,3	0,9	137
H ₂ SO ₄	1N	20	amb.	191	2,1	180
H ₃ PO ₄	10%	3	amb.	71	1,4	173
H ₃ PO ₄	10%	20	amb.	92	1,5	242

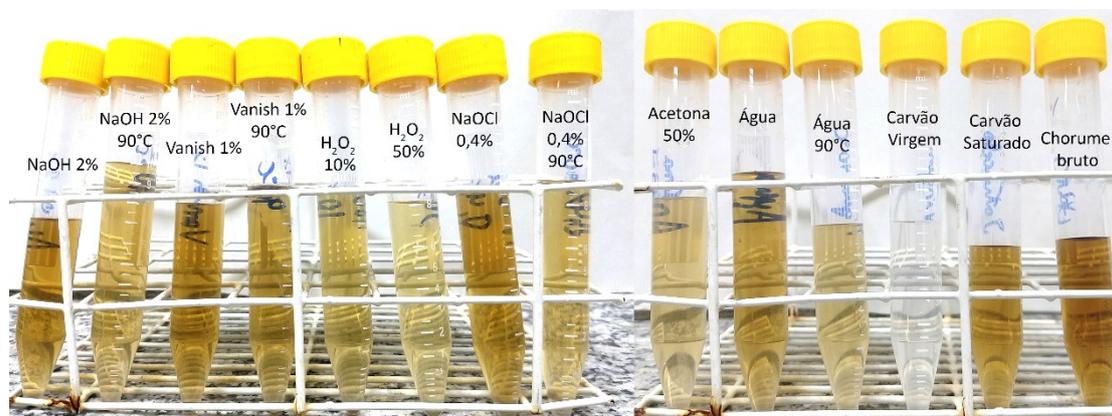


Figura 64: Fotografia das amostras tratadas pelo CAP regenerado em diferentes soluções.

A maioria das soluções regenerantes foram capazes de recuperar o CAP em alguma extensão. As soluções básicas (NaOH, percarbonato de sódio e NaClO) apresentaram os piores desempenhos, que pioraram ainda mais quando foi aplicado aquecimento. A regeneração com água ultrapura foi superior em comparação, com maior recuperação quando foi aumentado o tempo de contato e a temperatura.

O desempenho da solução de acetona foi próximo ao da regeneração em água no tempo de 3h, mas a capacidade de remoção de COT foi maior recuperada. Já para a solução de H₂O₂, que também teve desempenho similar ao da água, a

capacidade de redução de Abs_{254} foi menos recuperada. Foi necessária a utilização de uma solução concentrada a 50% de H_2O_2 para aumentar a recuperação. É possível observar na fotografia que a maioria das soluções não-ácidas gerou amostras com uma coloração ainda muito forte, em comparação com a amostra tratada pelo CAP virgem.

Os melhores resultados foram obtidos com as soluções ácidas, especialmente para os ácidos sulfúrico e fosfórico. A concentração dos três parâmetros analisados foi reduzida a patamares similares aos do CAP virgem, comprovando que a regeneração foi muito eficiente. Porém, quando o tempo de regeneração foi aumentado para 20h, a remoção dos parâmetros ficou pior. Isto pode ter sido causado por uma degradação do CAP pelas soluções ácidas com o maior tempo de contato, que acabou piorando o seu desempenho.

Considerando que uma das etapas do tratamento do lixiviado é a precipitação de estruvita, considerou-se que a utilização do ácido fosfórico como solução regenerante poderia resultar em um aumento da concentração de fosfato no carvão regenerado e, por conseguinte, no lixiviado tratado por este carvão, ajudando a aumentar o rendimento da precipitação. Por isso, o ácido fosfórico foi selecionado para utilização em experimentos adicionais.

A fim de verificar a quantidade necessária de ácido para recuperar o CAP, o experimento de regeneração foi repetido com diferentes quantidades de CAP na solução regenerante, que variaram entre 25 e 500 g de CAP por litro de solução. A Tabela 31 mostra os resultados destes experimentos, e a Figura 65 a fotografia das amostras tratadas pelo CAP regenerado.

Tabela 31: Cor verdadeira, Abs_{254} e COT do lixiviado após o tratamento em CAP regenerado com diferentes quantidades com solução aquosa de H_3PO_4 a 10%.

Concentração de CAP na solução regenerante ($g.L^{-1}$)	Cor verdadeira ($mg.L^{-1}$ Pt-Co)	Abs_{254}	COT ($mg.L^{-1}$)
25	71	1,4	173
50	29	1,3	152
100	24	1,3	139
200	28	1,2	150
300	155	1,7	210
500	281	2,7	308



Figura 65: Fotografia das amostras tratadas pelo CAP regenerado em soluções de H_3PO_4 .

Os resultados mostram que a regeneração química é eficiente até a concentração de 200 g CAP/L de solução regenerante. Em quantidades de ácido menores, a regeneração fica comprometida. Porém, convém destacar que mesmo em 500 g CAP/L de solução regenerante, ainda há uma recuperação das propriedades adsorptivas do CAP superior às obtidas para as outras soluções.

5.3.4 Desempenho dos PSM

Um volume de 5L de lixiviado foi coletado para tratamento pela Rota 5. Esta amostra foi submetida à adsorção em CAP por 2h, seguida pela remoção do CAP e ajuste do pH a 9,5 com solução de NaOH 1M para precipitação da estruvita. Após remoção do precipitado gerado, a amostra foi submetida aos PSM. A Figura 66 apresenta a permeabilidade das membranas ao longo do tempo de MF do lixiviado pré-tratado para a Rota 5, em comparação com as Rotas 1 e 2 (Rota 1: sem acidificação, Rota 2: com acidificação).

O desempenho da MF foi superior do que para as Rotas 1 e 2, exploradas no Capítulo 3. A permeabilidade média após estabilização foi de cerca de $97 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$, o dobro da média para a amostra coletada do mesmo aterro sanitário nos experimentos anteriores ($48 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$). Porém, percebe-se que há uma grande recuperação da permeabilidade a cada retrolavagem, ao contrário do que foi observado para as Rotas 1 e 2. Este efeito pode ter sido causado pela presença de fração fina de CAP que não foi retirada do lixiviado tratado, já que foi observado anteriormente que o CAP só é completamente removido por

microfiltração. Desta forma, a melhor remoção do CAP antes da MF pode melhorar ainda mais o desempenho das membranas.

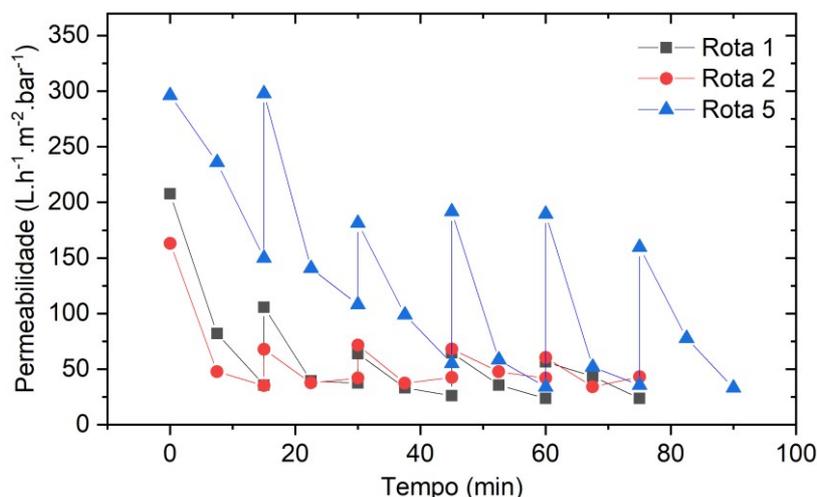


Figura 66: Permeabilidade das membranas ao longo do tempo de MF do lixiviado tratado por adsorção em CAP e precipitação de estruvita, à uma pressão negativa de 0,5 bar e retrolavagem a 30s/15 min, para as Rotas 1, 2 e 5.

Convém mencionar que a MF foi realizada em módulo submerso sem borbulhamento de ar, ou seja, não há escoamento da alimentação durante o processo. Conforme relatado por Visvanathan *et al.* (1994), a velocidade tangencial da corrente de alimentação da MF é importante para evitar que partículas de CAP causem incrustação que afete o fluxo permeado da MF. A utilização de membranas com menor tamanho de poros também pode auxiliar na minimização da incrustação causada pelas partículas de CAP, uma vez que partículas inferiores podem adentrar os poros da membrana, causando bloqueios.

Ince *et al.* (2010) e Zielińska *et al.* (2020) relataram comportamentos similares na combinação de CAP com microfiltração e ultrafiltração. Ambos os estudos demonstraram que a remoção de compostos orgânicos por CAP é capaz de aumentar o fluxo permeado das membranas, mas o tamanho médio de poros das membranas, o tamanho das partículas do CAP e o modo de operação são extremamente importantes para minimizar a incrustação causada pelas próprias partículas de CAP. Ince *et al.* (2010) por exemplo estudaram o efeito do tamanho dos poros para duas membranas de MF, com tamanhos médios de poros de 0,2 e 0,45 μm , e observaram que os fluxos permeados eram superiores para a

membrana de 0,2 μm , sugerindo que as partículas de CAP bloquearam os poros da membrana de 0,45 μm .

Os resultados dos PSM aplicados na sequência para a Rota 5 em comparação com as Rotas 1 e 2 estão apresentados na Figura 67 para a NF, na Figura 68 para a OI-I e na Figura 69 para a OI-II.

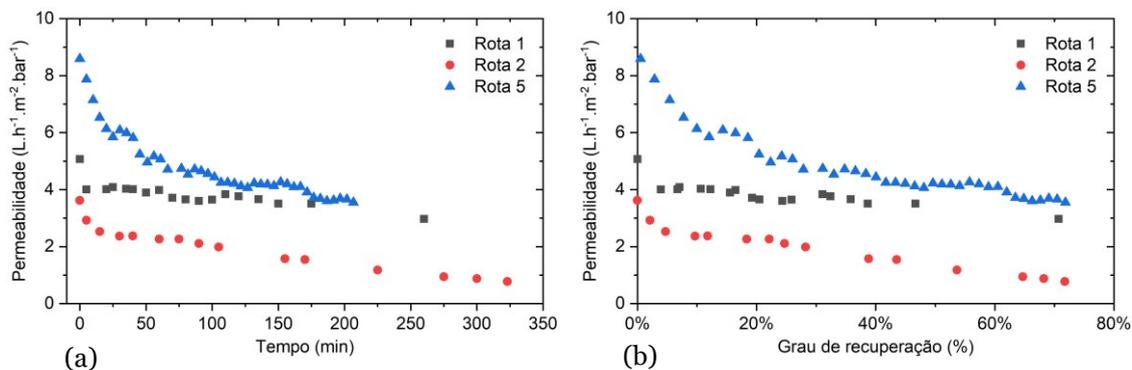


Figura 67: Permeabilidade ao longo do tempo (a) e grau de recuperação em relação à permeabilidade (b) das membranas durante NF a um fluxo constante de 20 LHM.

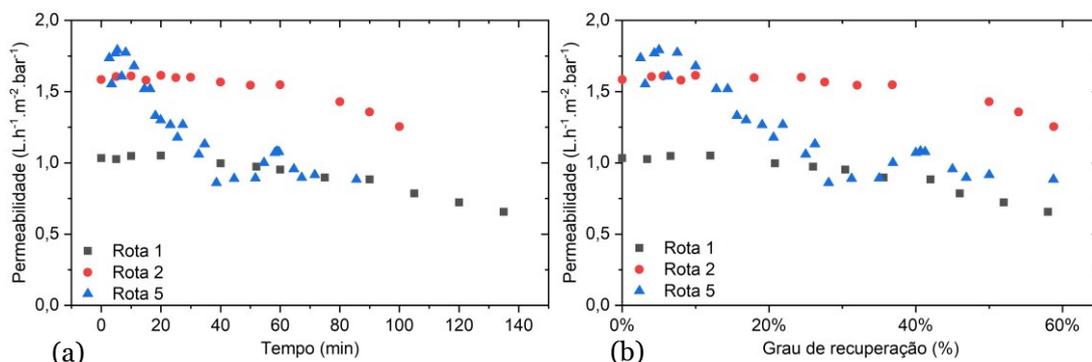


Figura 68: Permeabilidade ao longo do tempo (a) e grau de recuperação em relação à permeabilidade (b) das membranas durante OI-I a um fluxo constante de 25 LHM para as Rotas 1, 2 e 5.

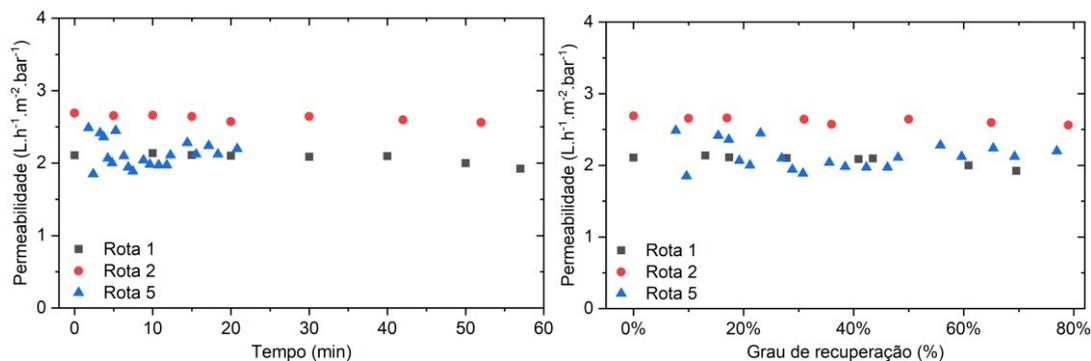


Figura 69: Permeabilidade ao longo do tempo (a) e grau de recuperação em relação à permeabilidade (b) das membranas durante OI-II a um fluxo constante de 25 LHM para as Rotas 1, 2 e 5.

Os desempenhos das OIs não apresentaram grande diferença em comparação com a Rota 1, especialmente para a OI-II. A OI-I apresentou maior permeabilidade com menores graus de recuperação em comparação à OI-I da Rota 1, mas há uma queda brusca até cerca de 30% de recuperação (de 1,7 para 0,9 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹). A queda na permeabilidade apresentada no início da NF e da OI-I pode ser associada à polarização de concentração. Como há maior pressão osmótica na alimentação da OI-I para a Rota 5, as permeabilidades acabam inferiores às medidas para a Rota 2 à medida que há a concentração da alimentação. Já a permeabilidade da membrana na OI-II manteve-se praticamente constante até 80% de recuperação, em torno de 2,1 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹, muito próximo ao que foi medido na Rota 1.

Conclui-se que a aplicação do CAP e precipitação de estruvita foram eficientes para melhorar o desempenho dos processos de MF e NF na Rota 5, em comparação com as Rotas 1 e 2 anteriormente aplicadas. No caso da NF da Rota 1, este efeito foi menos expressivo, mas o desempenho foi muito superior em relação ao da NF na Rota 2 (com acidificação). Para as OIs o desempenho foi muito similar, para todos os casos.

Por fim, a Tabela 32 mostra que a rejeição salina medida ao final dos experimentos da Rota 5 foi próxima das rejeições medidas para a Rota 1, porém, com um pequeno aumento em todos os processos. A rejeição medida nas OIs também foi superior em comparação com a Rota 2.

Tabela 32: Rejeição salina medida após o final dos experimentos de NF, OI-I e OI-II.

Processo	Rejeição salina (%)
NF	24
OI-I	96,2
OI-II	94,3

5.3.5 Caracterização das amostras tratadas

As caracterizações dos parâmetros físico-químicos analisados das amostras geradas após os tratamentos da Rota 5, comparadas com o lixiviado bruto, estão apresentadas na Tabela 33.

Tabela 33: Composição média dos parâmetros físico-químicos analisados para o lixiviado bruto e após os tratamentos aplicados.

	Lixiviado bruto	Adsorção / Precipitação/MF	NF	OI-I	OI-II
Turbidez (NTU)	5,4	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	22,2	19,9	17,9	1,5	0,28
pH	7,91	9,42	9,36	9,59	9,97
Cor verdadeira (mg.L ⁻¹ Pt-Co)	11.100	39	22	2	0
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	5.510	5.086	5.159	850	196
Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹)	538	368	241	36,6	5,0
DQO (mg.L ⁻¹)	4.704	517	335	51,0	16,1
COT (mg.L ⁻¹)	1.256	126	28,9	9,6	3,3
CT (mg.L ⁻¹)	1.706	1.115	760	78,2	17,2
CIT (mg.L ⁻¹)	480	989	730	68,6	13,9

O lixiviado bruto coletado e utilizado na Rota 5 apresentou características um pouco diferentes em relação à amostra coletada anteriormente e utilizada nos experimentos anteriores. Esta amostra apresentou maior cor verdadeira, turbidez e concentração de matéria orgânica, e menor alcalinidade. A condutividade, o pH e a concentração de nitrogênio amoniacal foram semelhantes.

A combinação dos processos de adsorção, precipitação e MF foi capaz de reduzir a cor verdadeira da amostra em mais de 99%, e remover cerca de 90% do COT. A concentração de nitrogênio amoniacal diminuiu em 31,5%. A remoção de nitrogênio amoniacal pela precipitação de estruvita relatada em outros estudos pode ser superior (>80%), porém, como não foram adicionadas fontes de magnésio, o rendimento da reação acabou sendo inferior (CAMARGO; GUIMARÃES; TONETTI, 2014; DARWISH et al., 2019; HUANG et al., 2014; RAMASWAMI et al., 2016). Entretanto, o aumento da remoção de nitrogênio amoniacal antes dos processos de NF e OI acarretou em concentração final após todos os tratamentos de 5 mg.L⁻¹, inferior às concentrações medidas ao final das Rotas 1-4.

As altas concentrações de CT e CIT foram quase que completamente eliminadas ao final do tratamento. A concentração de matéria orgânica da amostra, representada pelos valores de COT e DQO, foi também quase que completamente removida.

O tratamento proposto na Rota 5 foi capaz de remover eficientemente a maioria dos contaminantes medidos do lixiviado bruto. A adoção das etapas de adsorção e precipitação permitiu que a remoção de nitrogênio amoniacal e

matéria orgânica fosse maior, sem que houvesse a necessidade da acidificação, como observado no Capítulo 3. Porém, o pH da amostra gerada na OI-II ficou muito elevado devido à etapa de precipitação. Como os limites de pH definidos para o lançamento em corpos receptores (CONAMA n° 430/2011) estão na faixa entre 5 e 9, o ajuste do pH do efluente final seria necessário.

A fotografia apresentada na Figura 70 mostra a aparência das amostras após os tratamentos. Como a amostra bruta passou pelo processo de adsorção, a amostra gerada na MF já possui uma aparência translúcida. Ao final do tratamento, obteve-se novamente um líquido límpido e incolor, sem odores. A remoção média dos parâmetros estudados em relação ao lixiviado bruto ao final dos tratamentos está apresentada na Tabela 34. Todas as remoções foram superiores à 96% para a Rota 5. A remoção final de nitrogênio amoniacal e DQO foi superior às remoções calculadas para as Rotas 1 e 2 quando aplicadas na amostra coletada do aterro sanitário A (Tabela 11).

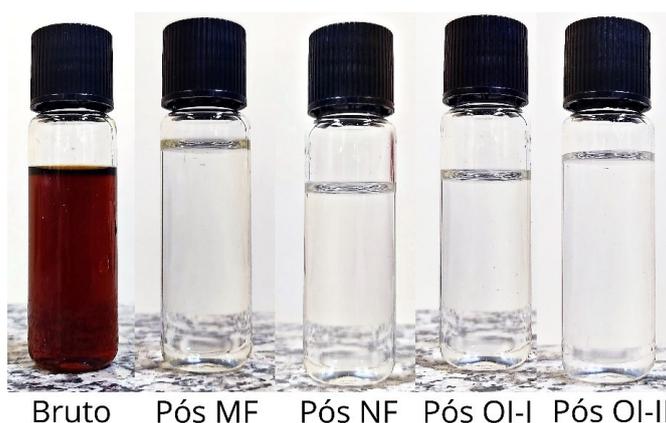


Figura 70: Fotografias das amostras obtidas após cada etapa do tratamento da Rota 5.

Tabela 34: Redução média dos parâmetros analisados ao fim do tratamento completo para ambas a Rota 5 em relação ao lixiviado bruto.

Parâmetro	Remoção
Turbidez	>99,6%
Condutividade	98,7%
Cor verdadeira	100%
Alcalinidade	96,4%
Nitrogênio amoniacal	99,1%
DQO	99,7%
COT	99,7%
CT	99%
CIT	97,1%

5.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo, foi investigada a combinação dos processos de adsorção em CAP, precipitação de estruvita e PSM para o tratamento de uma amostra de lixiviado. Além disso, aspectos extras da utilização de CAP foram explorados. Os resultados mostraram que o CAP é capaz de reduzir significativamente o potencial incrustante da amostra, até uma concentração de 10 g de CAP/litro de lixiviado. O experimento com coluna demonstrou que o CAP é capaz de reduzir a cor do lixiviado por um longo tempo de operação, antes que sua capacidade seja exaurida.

A regeneração química foi avaliada com diversas soluções, e foi possível recuperar a capacidade adsorptiva quando foram aplicadas soluções de ácido sulfúrico e fosfórico. A regeneração foi completamente efetiva até uma quantidade de até 200g de CAP por litro de solução regenerante, para o caso do ácido fosfórico. Além disso, a utilização de ácido fosfórico para regeneração do CAP representa a possibilidade de aumento da concentração de fosfato no lixiviado quando utilizado o CAP regenerado, que seria benéfica para a etapa de precipitação da estruvita. Porém, é importante que seja realizado um estudo econômico, a fim de avaliar a viabilidade da aplicação da regeneração em comparação com a compra de CAP virgem.

A aplicação da Rota 5 de tratamento foi eficaz para remover grande parte dos poluentes analisados. A combinação dos processos permitiu que o nitrogênio amoniacal fosse removido até o enquadramento na concentração máxima exigida pela legislação brasileira, sem que houvesse a necessidade da etapa de acidificação. Os processos de MF e NF apresentaram melhor desempenho, em comparação com as Rotas 1-4. Conclui-se que o estudo realizado neste capítulo produziu mais uma Rota efetiva para o tratamento de lixiviado, que apresenta as vantagens do aumento na remoção de nitrogênio amoniacal, melhores fluxos permeados e produção de estruvita, em comparação com as Rotas estudadas anteriormente.

CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÕES GERAIS

De acordo com o objetivo geral deste estudo, o desempenho da combinação dos processos de adsorção em carvão ativado, microfiltração, nanofiltração e osmose inversa foi avaliado para o tratamento de amostras de lixiviados provenientes de aterros sanitários.

Para avaliação dos processos, foram propostas 5 rotas de tratamento. A Rota 1 utilizou apenas os PSM, enquanto que as Rotas 2, 3 e 4 adicionaram uma etapa de acidificação na alimentação da MF, da OI-II e da OI-I, respectivamente. Devido à algumas limitações identificadas nestas rotas, foi proposta a Rota 5, que combinou os processos de adsorção em CAP, precipitação de estruvita e os PSM. O desempenho dos processos com membranas foi avaliado para todas as rotas, bem como a eficiência no tratamento das amostras de lixiviado. Além disso, foram investigados os aspectos dos tratamentos por adsorção e por precipitação.

Os resultados mostraram que somente os PSM na configuração adotada não foram capazes de adequar as amostras para o descarte em corpos hídricos, devido à concentração de nitrogênio amoniacal ao final do tratamento. A adoção de uma etapa de acidificação na alimentação da MF ou da OI-I nas Rotas 2 e 4 foi capaz de aumentar a remoção de matéria orgânica e nitrogênio, permitindo o enquadramento do efluente ao descarte. O tratamento foi eficaz mesmo para amostras de lixiviados com diferentes características. Porém, o desempenho dos processos de OI-I e NF foi drasticamente afetado pela acidificação. Além disso, o fluxo permeado das membranas de MF foi muito baixo, provavelmente devido à alta quantidade de matéria orgânica que adsorve na superfície das membranas. Por causa disto, foi proposta a adsorção em carvão ativado no lixiviado bruto, a fim de aumentar o desempenho dos PSM.

O CAP apresentou boa capacidade adsortiva e elevada cinética de adsorção para tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Após a adsorção de lixiviado bruto, foi possível precipitar espontaneamente estruvita em pH 9,5 e remover parcialmente o nitrogênio amoniacal, sem a necessidade de adição de fontes extras de fosfato ou magnésio. Entretanto, a baixa concentração de magnésio do lixiviado indicou que o rendimento da reação pode ser aumentado, caso seja

adicionada uma fonte de magnésio na precipitação. Além disso, o CAP utilizado gerou um aumento da concentração de fosfato na amostra; a aplicação de outros CAPs pode requerer a adição também de fontes de fosfato. A possibilidade da utilização da estruvita recuperada como fertilizante apresenta-se como um importante fator econômico, mas o custo da adição de reagentes como fontes de magnésio e fosfato deve ser admitido para outras situações.

Um estudo adicional mostrou que é possível a regeneração química do CAP com a utilização de soluções ácidas, o que representa um importante aspecto do tratamento. Por fim, uma rota foi proposta combinando a adsorção em CAP e precipitação de estruvita aos PSM adotados na Rota 1. A adoção desses processos permitiu melhorar o desempenho da MF e da NF, e aumentar a eficiência na redução da concentração de diversos contaminantes em comparação com as outras rotas propostas anteriormente.

É importante destacar porém que a etapa de adsorção em CAP, apesar de eliminar o custo da etapa de acidificação, adiciona custos extras ao processo. A escolha de uma rota ideal de tratamento depende da realização de um estudo econômico completo, que permita avaliar se o efeito positivo da adoção do CAP e da precipitação compensam a sua aplicação, em comparação com a acidificação. Entretanto, também cabe-se destacar que os custos dos processos com membranas também são drasticamente aumentados caso não seja possível o controle das incrustações, que, como verificado, são minimizadas quando aplicado o CAP, e aumentadas quando aplicada a acidificação.

Conclui-se que, em geral, os experimentos comprovaram a eficácia das técnicas propostas no tratamento de amostras de lixiviado coletada em um aterro sanitário estabilizado para as Rotas 2 e 5. Além do estudo das rotas como um todo, este estudo permitiu contribuir para o conhecimento acerca de diversos aspectos dos tratamentos propostos na aplicação em lixiviados, ainda pouco descritos na literatura. Pode-se citar como alguns exemplos de destaque o estudo do efeito do CAP no lixiviado bruto, as investigações acerca da precipitação de estruvita, a regeneração do CAP e o efeito da combinação dos processos de MF, NF e OI para o tratamento de lixiviado.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma variedade de aspectos dos tratamentos propostos foi investigada nesta dissertação. Porém, há muitos tópicos que podem ser melhor avaliados, e por isto, propõe-se as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- Explorar o aumento no rendimento da precipitação de estruvita com a adição de fontes de magnésio e investigar os mecanismos por trás da precipitação espontânea;
- Avaliar o desempenho dos PSM em melhores condições de operação e maiores escalas;
- Aplicar o tratamento proposto em lixiviados com diferentes composições;
- Avaliar de forma mais completa a composição do lixiviado tratado pelas rotas propostas de forma a verificar o seu enquadramento para o descarte ou até a utilização como água de reuso ou irrigação;
- Realizar uma avaliação econômica detalhada de cada etapa sugerida, a fim de verificar se os tratamentos são economicamente viáveis e a rota mais econômica, e definir os parâmetros ideais que resultem em menores custos operacionais.

CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS

ABDEL DAIEM, M. M. *et al.* Single, competitive, and dynamic adsorption on activated carbon of compounds used as plasticizers and herbicides. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 335–342, 2015.

ABDUL AZIZ, H. *et al.* Removal of ammoniacal nitrogen (N-NH₃) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone. **Waste Management and Research**, v. 22, n. 5, p. 371–375, 2004.

ABECHI, E. S. *et al.* Kinetics of adsorption of methylene blue onto activated carbon prepared from palm kernel shell. **Scholars Research Library**, v. 3, n. 1, p. 154–164, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8419. **Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Rio de Janeiro. 1992. 7 p.

AFTAB, B. *et al.* Targeted removal of organic foulants in landfill leachate in forward osmosis system integrated with biochar/activated carbon treatment. **Water Research**, v. 160, p. 217–227, 2019.

AGHAMOHAMMADI, N. *et al.* Powdered activated carbon augmented activated sludge process for treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 18, p. 3570–3578, 2007.

AHMAD, I. *et al.* A Review of Municipal Solid Waste (MSW) Landfill Management and Treatment of Leachate. **International Journal of Civil Engineering and Technology (IJCIET)**, v. 9, n. 5, p. 336–348, 2018.

AHN, W. Y. *et al.* Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process. **Desalination**, v. 149, n. 1–3, p. 109–114, 2002.

AL-QODAH, Z.; SHAWABKAH, R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 127–136, 2009.

ALFAIA, R. G. S. M. *et al.* Coagulation/flocculation as a pretreatment of landfill leachate for minimizing fouling in membrane processes. **Desalination and Water Treatment**, v. 159, n. June 2018, p. 53–59, 2019.

ALLWAR, A. Characteristics of Pore Structures and Surface Chemistry of Activated Carbons by Physisorption, Ftir And Boehm Methods. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 09–15, 2012.

AMARAL, M. C. S. *et al.* Treatment of landfill leachate by hybrid precipitation/microfiltration/nanofiltration process. **Water Science and Technology**, v. 72, n. 2, p. 269–276, 2015.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 23rd Edition. 2017.v. 53

ATERRO sanitário. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://portalresiduossolidos.com/aterro-sanitario/>. Acesso em: 2 maio 2021.

AZIZ, S. Q. *et al.* Adsorption isotherms in landfill leachate treatment using powdered activated carbon augmented sequencing batch reactor technique: Statistical analysis by Response surface methodology. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 10, n. 1, 2012.

AZIZ, S. Q.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. Optimum process parameters for the treatment of landfill leachate using powdered activated carbon augmented sequencing batch reactor (SBR) technology. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 15, p. 2348–2359, 2011.

BAGLIERI, A. *et al.* Chemical and spectroscopic characterization of insoluble and soluble humic acid fractions at different pH values. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 1, n. 1, p. 1–11, 2014.

BAI, Y. *et al.* The Study of anoxic-oxic hybrid membrane bioreactor (HMBR) treating landfill leachate. ICBEE 2010 - 2010 2nd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering, Proceedings, Beijing, China, p. 376–380, 2010.

BAKER, R. W. 2012, **Membrane Technology and Applications**. 3 ed, John Wiley & Sons.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Cham: Springer International Publishing, 2017.

BOU, Á. S. F. *et al.* Color removal in the combined treatment of landfill leachate and domestic sewage via PACT® process. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 2, p. 385–393, 2018.

BRENNAN, R. B. *et al.* Treatment of landfill leachate in municipal wastewater treatment plants and impacts on effluent ammonium concentrations. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 64–72, 2017.

CAMARGO, C. C.; GUIMARÃES, J. R.; TONETTI, A. L. Treatment of landfill leachate: Removal of ammonia by struvite formation. **Water SA**, v. 40, n. 3, p. 491–494, 2014.

CASSOL, G. *et al.* Statistical evaluation of non-linear parameter estimation procedures for adsorption equilibrium models. **Adsorption Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 257–274, 2014.

CHANG, W. S. *et al.* Fouling potential and reclamation feasibility for a closed landfill leachate treated by various pretreatment processes on membrane system. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 13, p. 3568–3575, 2015.

CHAUDHARI, L. B.; MURTHY, Z. V. P. Treatment of landfill leachates by nanofiltration. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 5, p. 1209–1217, 2010.

CINGOLANI, D *et al.* Pilot-scale multi-stage reverse osmosis (DT-RO) for water recovery from landfill leachate. **Waste Management**, v. 76, p. 566–574, 2018.

CINGOLANI, Diego; EUSEBI, A. L.; BATTISTONI, P. Osmosis process for leachate treatment in industrial platform: Economic and performances evaluations to zero liquid discharge. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 782–790, 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução N° 430/2011. p. 8, 2011.

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. de S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 232, n. April 2018, p. 110–116, 2019.

CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J. M. Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallisation. **Chemosphere**, v. 154, p. 567–572, 2016.

DARWISH, M. *et al.* Study on the effect of potassium on struvite precipitation in synthetic landfill leachate. **Asian Journal of Water, Environment and Pollution**, v. 16, n. 4, p. 77–80, 2019.

DE ALMEIDA, R. *et al.* Nanofiltration applied to the landfill leachate treatment and preliminary cost estimation. **Waste Management and Research**, v. 38, n. 10, p. 1119–1128, 2020.

DE OLIVEIRA, G. F. *et al.* Thermogravimetric and spectroscopic study (Tg-DTA/FT-IR) of activated carbon from the renewable biomass source babassu. **Quimica Nova**, v. 40, n. 3, p. 284–292, 2017.

DENG, Y. *et al.* Adsorption of UV-quenching substances (UVQS) from landfill leachate with activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, p. 739-746, 2018.

DOLAR, D.; KOŠUTIĆ, K.; STRMECKY, T. Hybrid processes for treatment of landfill leachate: Coagulation/UF/NF-RO and adsorption/UF/NF-RO. **Separation and Purification Technology**, v. 168, p. 39–46, 2016.

EISA, M.; AL DABBAS, M.; ABDULLA, F. Quantitative identification of phosphate using X-Ray diffraction and Fourier transform infra red (FTIR) spectroscopy. **International Journal of Current Microbiology and Applies Sciences**, v. 4, n. 1, p. 270–283, 2015.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1663–1679, 2009.

ERABEE, I. K. *et al.* Adsorptive Treatment of Landfill Leachate using Activated Carbon Modified with Three Different Methods. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 22, n. 4, p. 1083–1095, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 54–60, 2009.

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

FOO, K. Y.; LEE, L. K.; HAMEED, B. H. Batch adsorption of semi-aerobic landfill leachate by granular activated carbon prepared by microwave heating. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 259–264, 2013.

FOUL, A. A. *et al.* Primary treatment of anaerobic landfill leachate using activated carbon and limestone: Batch and column studies. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 4, n. 3–4, p. 282–298, 2009.

GAO, J. L. *et al.* Integration of autotrophic nitrogen removal, ozonation and activated carbon filtration for treatment of landfill leachate. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 281–287, 2015.

GENÇ, N.; DURNA, E.; ERKIŞI, E. Optimization of the adsorption of diclofenac by activated carbon and the acidic regeneration of spent activated carbon. **Water Science and Technology**, v. 83, n. 2, p. 396–408, 2021.

GILES, C. H. *et al.* Studies in Adsorption. Part XI.* A System. **Journal of the Chemical Society**, v. 846, p. 3973–3993, 1960.

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, 360p, 2009.

GONG, J. L. *et al.* Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 148–157, 2015.

GOTVAJN, A. Ž.; TIŠLER, T.; ZAGORC-KONČAN, J. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 1446–1456, 2009.

GREENLEE, L. F. *et al.* Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2317–2348, 2009.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Brasil, E-papers, 2006.

HALIM, A. A. *et al.* Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. **Desalination**, v. 262, n. 1–3, p. 31–35, 2010.

HASAR, H. *et al.* Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 309–317, 2009.

HENDRYCH, J. *et al.* Stabilisation/solidification of landfill leachate concentrate and its residue obtained by partial evaporation. **Waste Management**, v. 95, p. 560–568, 2019.

HERALDY, E. *et al.* Preparation of struvite from desalination waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1666–1675, 2017.

HUANG, H. *et al.* Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 191–198, 2014.

IMAI, A. *et al.* Removal of refractory organics and nitrogen from landfill leachate by the microorganism-attached activated carbon fluidized bed process. **Water Research**, v. 27, n. 1, p. 143–145, 1993.

INCE, M. *et al.* Further treatment of landfill leachate by nanofiltration and microfiltration-PAC hybrid process. **Desalination**, v. 255, n. 1–3, p. 52–60, 2010.

INSEL, G. *et al.* Biodegradation characteristics and size fractionation of landfill leachate for integrated membrane treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 825–832, 2013.

JAAFARZADEH, N. *et al.* Evaluation of biological landfill leachate treatment incorporating struvite precipitation and powdered activated carbon addition. **Waste Management and Research**, v. 28, n. 8, p. 759–766, 2010.

KAWAHIGASHI, F. *et al.* Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 235–244, 2014.

KJELDSEN, P. *et al.* Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297–336, 2002.

KOC-JURCZYK, J.; JURCZYK, Ł. Influence of pH in AOP on humic compounds removal from municipal landfill leachate concentrate after reverse osmosis. **Journal of Ecological Engineering**, v. 20, n. 2, p. 161–168, 2019.

KOŠUTIĆ, K.; DOLAR, D.; STRMECKY, T. Treatment of landfill leachate by membrane processes of nanofiltration and reverse osmosis. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 10, p. 2680–2689, 2015.

KULIKOWSKA, D. *et al.* Efficiency and kinetics of organics removal from landfill leachate by adsorption onto powdered and granular activated carbon. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 10, p. 4458–4468, 2016.

KULIKOWSKA, D. Usability of powdered activated carbon for landfill leachate treatment—continued research. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 59, p. 28560–28569, 2016.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. hung. Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H₂O₂ oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 4079–4091, 2009.

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

KUUSIK, A. *et al.* Reverse osmosis and nanofiltration of biologically treated leachate. **Environmental Technology**, v. 35, n. 19, p. 2416–2426, 2014.

LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Geração e Característica do Lixiviado. Capítulo 2 do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico Edital 5, coordenado por GOMES, L. P. revisão Zappellini Ed., 2009

LEE, S.; HUR, J. Heterogeneous adsorption behavior of landfill leachate on granular activated carbon revealed by fluorescence excitation emission matrix (EEM)-parallel factor analysis (PARAFAC). **Chemosphere**, v. 149, p. 41–48, 2016.

LEMA, J. M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 40, n. 3–4, p. 223–250, 1988.

LI, Q.; QI, Y.; GAO, C. Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for the pharmaceutical industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 86, p. 424–431, 2015.

LI, W. *et al.* Treatment of stabilized landfill leachate by the combined process of coagulation/flocculation and powder activated carbon adsorption. **Desalination**, v. 264, n. 1–2, p. 56–62, 2010.

LI, Z.; ZHOU, S.; QIU, J. Combined treatment of landfill leachate by biological and membrane filtration technology. **Environmental Engineering Science**, v. 24, n. 9, p. 1245–1256, 2007.

LIPPI, M. *et al.* State of Art of Landfill Leachate Treatment: Literature Review and Critical Evaluation. **Ciência e Natura**, v. 40, p. 78, 2018.

LIU, Yanping *et al.* Performance of landfill leachate treatment system with disc-tube reverse osmosis units. **Frontiers of Environmental Science and Engineering in China**, v. 2, n. 1, p. 24–31, 2008.

LIU, YingHao *et al.* Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: A review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 2, p. 181–189, 2013.

LONG, Y. *et al.* Effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation. **Chemosphere**, v. 167, p. 512–519, 2017.

MAHDAVI, A. R. *et al.* COD removal from landfill leachate using a high-performance and low-cost activated carbon synthesized from walnut shell. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, n. 9, p. 1193–1206, 2018.

MATSUI, Y. *et al.* Modeling high adsorption capacity and kinetics of organic macromolecules on super-powdered activated carbon. **Water Research**, v. 45, n. 4, p. 1720–1728, 2011.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5^a Ed. New York, McGraw-Hill, 2016.

MODIN, H. *et al.* Removal of metals from landfill leachate by sorption to activated carbon, bone meal and iron fines. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 3, p. 749–754, 2011.

MOHAMMAD, A. W. *et al.* Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v. 356, p. 226–254, 2015.

MORAWE, B.; RAMTEKE, D. S.; VOGELPOHL, A. Activated carbon column performance studies of biologically treated landfill leachate. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 34, n. 3, p. 299–303, 1995.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2nd Ed. The Netherlands, Kluwer Academic Publishers. 1996.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces and Colloids — Principles and Applications**. 2nd ed. New York, John Wiley & Sons, 1999

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Brasil, Imprensa Universitária, 2014.

NASRUDDIN, M. N. *et al.* Regeneration of Spent Activated Carbon from Wastewater Treatment Plant Application. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1116, n. 3, 2018.

NEWATER TECHNOLOGY INC. Introduction of DT Membrane Technology. [S. l 2019. Disponível em: <http://dtnewa.com/index.php>. Acesso em: 2 maio 2021.

NOBLE, R. D. Membrane separations technology: Principles and applications. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 2, p. 325–326, 1996.

OCAMPO-PÉREZ, R. *et al.* Modeling adsorption rate of organic micropollutants present in landfill leachates onto granular activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 385, n. 1, p. 174–182, 2012.

OSMARI, T. A. *et al.* Statistical analysis of linear and non-linear regression for the estimation of adsorption isotherm parameters. **Adsorption Science and Technology**, v. 31, n. 5, p. 433–458, 2013.

PAN, L. *et al.* Effects of decreasing activated carbon particle diameter from 30 Mm to 140 nm on equilibrium adsorption capacity. **Water Research**, v. 124, p. 425-434, 2017.

PAPASTAVROU, C.; MANTZAVINOS, D.; DIAMADOPOULOS, E. A comparative treatment of stabilized landfill leachate: Coagulation and activated carbon adsorption vs. electrochemical oxidation. **Environmental Technology**, v. 30, n. 14, p. 1547–1553, 2009.

PENG, Y. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, 2017.

PERTILE, C. *et al.* Evaluation of membrane microfiltration fouling in landfill leachate treatment. **Revista Materia**, v. 23, n. 1, 2018.

PETERS, T. A. Desalination and industrial waste water treatment with the rochem disc tube module dt. **Desalination**, v. 83, p. 159-172, 1991.

PETERS, T. A. Purification of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration. **Desalination**, v. 119, n. 1–3, p. 289–293, 1998.

PEYRAVI, M. *et al.* Old landfill leachate treatment through multistage process: membrane adsorption bioreactor and nanofiltration. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 39, n. 12, p. 1803–1816, 2016.

PIRBAZARI, M. *et al.* Hybrid membrane filtration process for leachate treatment. **Water Research**, v. 30, n. 11, p. 2691–2706, 1996.

QIAO, M.; ZHAO, X.; WEI, X. Characterization and treatment of landfill leachate membrane concentrate by Fe²⁺/NaClO combined with advanced oxidation processes. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2018.

RAMASWAMI, S. *et al.* Combining magnesium ammonium phosphate precipitation with membrane processes for ammonia removal from methanogenic leachates. **Water and Environment Journal**, v. 30, n. 3–4, p. 218–226, 2016.

RAMASWAMI, S.; BEHRENDT, J.; OTTERPOHL, R. Comparison of NF-RO and RO-NF for the Treatment of Mature Landfill Leachates : A Guide for Landfill. **Membranes**, v. 8, 2018.

REED, B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. **Separation Science and Technology**, v. 28, n. 13–14, p. 2179–2195, 1993.

RENOU, S. *et al.* Landfill leachate treatment : Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials** v. 150, p. 468–493, 2008.

RIVAS, F. J. *et al.* Adsorption of landfill leachates onto activated carbon. Equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, n. 1–3, p. 170–178, 2006.

ROCHA, P. M. **Avaliação da formação de biofilme na superfície de membranas de nanofiltração aplicadas na dessulfatação da água do mar.** 100 f. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

ROUQUEROL, F. *et al.* **Adsorption by Powders and Porous Solids.** 2nd ed., Elsevier, 2014.

SCHULZ, C.K. (2005) Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas. 146 f. 2005 Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais - Volume I Fundamentos de Estatística.** 1^a edição, E-papers, 2007.

SHAH, T. M. *et al.* Simultaneous removal of organics and ammonium-nitrogen from reverse osmosis concentrate of mature landfill leachate. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, n. January, p. 126–132, 2017.

SHEHZAD, A. *et al.* An overview of heavily polluted landfill leachate treatment using food waste as an alternative and renewable source of activated carbon. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 309–318, 2015.

SICILIANO, A. Assessment of fertilizer potential of the struvite produced from the treatment of methanogenic landfill leachate using low-cost reagents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 6, p. 5949–5959, 2016.

SIMEONI, M. A.; BATTIS, B. D.; MCRAE, C. Effect of groundwater fulvic acid on the adsorption of arsenate by ferrihydrite and gibbsite. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 10, p. 1507–1515, 2003.

SIRIWARDENA, D. P. *et al.* Regeneration of per- and polyfluoroalkyl substance-laden granular activated carbon using a solvent based technology. **Journal of Environmental Management**, v. 289, n. November 2020, p. 112439, 2021.

SLATER, C. S.; AHLERT, R. C.; UCHRIN, C. G. Applications of reverse osmosis to complex industrial wastewater treatment. **Desalination**, v. 48, n. 2, p. 171–187, 1983.

SMOL, M.; WŁODARCZYK-MAKUŁA, M. Effectiveness in the Removal of Organic Compounds from Municipal Landfill Leachate in Integrated Membrane Systems: Coagulation–NF/RO. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 37, n. 5, p. 456–474, 2017.

TALALAJ, I. A.; BIEDKA, P. Impact of concentrated leachate recirculation on effectiveness of leachate treatment by reverse osmosis. **Ecological Engineering**, v. 85, p. 185–192, 2015.

TALAŁAJ, I. A.; BIEDKA, P.; BARTKOWSKA, I. Treatment of landfill leachates with biological pretreatments and reverse osmosis. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 3, p. 1177–1193, 2019.

TANSEL, B.; LUNN, G.; MONJE, O. Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions. **Chemosphere**, v. 194, p. 504–514, 2018.

THÖRNEBY, L. *et al.* Design of a reverse osmosis plant for leachate treatment aiming for safe disposal. **Waste Management and Research**, v. 21, n. 5, p. 424–435, 2003.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications**. 1st ed., Elsevier, 2019.

TOLAZZI, N. *et al.* Adsorption equilibrium models: Computation of confidence regions of parameter estimates. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 138, p. 144–157, 2018.

TONETTI, A. L.; DE CAMARGO, C. C.; GUIMARÃES, J. R. Ammonia removal from landfill leachate by struvite formation: An alarming concentration of phosphorus in the treated effluent. **Water Science and Technology**, v. 74, n. 12, p. 2970–2977, 2016.

TORRETTA, V. *et al.* Novel and Conventional Technologies for Landfill Leachates Treatment: A Review. **Sustainability**, v. 9, n. 1, p. 9, 2016.

TRZCINSKI, A. P.; OFOEGBU, N.; STUCKEY, D. C. Post-treatment of the permeate of a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) treating landfill leachate. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 46, n. 13, p. 1539–1548, 2011.

USHIKOSHI, K. *et al.* Leachate treatment by the reverse osmosis system. **Desalination** v. 150, p. 121–129, 2002.

VIJAYARAGHAVAN, K. *et al.* Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1–3, p. 304–308, 2006.

VISVANATHAN, C. *et al.* Treatment of landfill leachate by crossflow microfiltration and ozonation. **Separation Science and Technology**, v. 29, n. 3, p. 315–332, 1994.

WONG, S. *et al.* Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 361–375, 2018.

WU, Y. A Preliminary Study on Application of MBR + NF/RO (Membrane Bio-Reactor + Nanofiltration/Reverse Osmosis) Combination Process for Landfill Leachate Treatment in China. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 182, n. 1, 2018.

XING, W. *et al.* Physico-chemical processes for landfill leachate treatment: Experiments and mathematical models. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 2, p. 347–361, 2008.

YING, W. -c; BONK, R. R.; SOJKA, S. A. Treatment of a landfill leachate in powdered activated carbon enhanced sequencing batch bioreactors. **Environmental Progress**, v. 6, n. 1, p. 1–8, 1987.

YOUCAI, Z. Leachate Generation and Characteristics. **Pollution Control Technology for Leachate from Municipal Solid Waste**, p. 1–30, 2018.

ZAWAWI, N. M. *et al.* Characterization of activated carbon using chemical activation via microwave ultrasonic system. **Malaysian Journal of Analytical Science**, v. 21, n. 1, p. 159–165, 2017.

ZHANG, L. *et al.* Environmental and economic assessment of leachate concentrate treatment technologies using analytic hierarchy process. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 141, n. November 2018, p. 474–480, 2019.

ZHOU, B. *et al.* Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode. **Applied Surface Science**, v. 377, p. 406–415, 2016.

ZIELIŃSKA, M.; KULIKOWSKA, D.; STAŃCZAK, M. Adsorption – Membrane process for treatment of stabilized municipal landfill leachate. **Waste Management**, v. 114, p. 174–182, 2020.

APÊNDICE A

No Capítulo 4, a estimação de parâmetros para o modelo de Langmuir aplicado à redução de cor verdadeira do lixiviado por adsorção em CAP utilizou 72 medidas. Estas medidas foram analisadas estatisticamente, e foram calculados as variâncias e os desvios padrões das réplicas para cada experimento. Estes parâmetros foram aplicados em testes F, para verificar se as variâncias foram estatisticamente semelhantes. O estudo estatístico dos dados permitiram a sua utilização na estimação de parâmetros. A Tabela A. 1 mostra todos os valores medidos, bem como a média amostral, variância amostral e desvio padrão de cada réplica realizada para cada concentração.

Tabela A. 1: Réplicas das medidas de cor e cálculo das médias amostrais, variâncias amostrais e desvios padrões a partir das réplicas de cor, para cada réplica dos experimentos.

Concentração (g.L ⁻¹)	Valor	N1	N2	N3
100	Cor medida 1 (mg.L ⁻¹)	113	111	113
	Cor medida 2 (mg.L ⁻¹)	113	111	113
	Cor medida 3 (mg.L ⁻¹)	113	111	112
	Média amostral (\bar{x})	113	111	112,7
	Variância amostral (s_x^2)	0	0	0,33
	Desvio padrão (s_x)	0,00	0,00	0,58
50	Cor medida 1 (mg.L ⁻¹)	223	218	218
	Cor medida 2 (mg.L ⁻¹)	223	217	217
	Cor medida 3 (mg.L ⁻¹)	223	217	217
	Média amostral (\bar{x})	223,0	217,3	217,3
	Variância amostral (s_x^2)	0,0	0,3	0,3
	Desvio padrão (s_x)	0,0	0,6	0,6
20	Cor medida 1 (mg.L ⁻¹)	1120	1140	1370
	Cor medida 2 (mg.L ⁻¹)	1120	1150	1380
	Cor medida 3 (mg.L ⁻¹)	1120	1140	1390
	Média amostral (\bar{x})	1120	1143	1380
	Variância amostral (s_x^2)	0,0	33,3	100,0
	Desvio padrão (s_x)	0,0	5,77	10,0
10	Cor medida 1 (mg.L ⁻¹)	3410	3440	3040
	Cor medida 2 (mg.L ⁻¹)	3430	3440	3040
	Cor medida 3 (mg.L ⁻¹)	3430	3420	3020
	Média amostral (\bar{x})	3423	3433	3033
	Variância amostral (s_x^2)	133,3	133,3	133,3
	Desvio padrão (s_x)	11,5	11,5	11,5
5	Cor medida 1 (mg.L ⁻¹)	5200	4670	5640
	Cor medida 2 (mg.L ⁻¹)	5160	4600	5640
	Cor medida 3 (mg.L ⁻¹)	5180	4740	5840
	Média amostral (\bar{x})	5180	4670	5707
	Variância amostral (s_x^2)	400,0	4900	13333
	Desvio padrão (s_x)	20,0	70,0	115,5

Concentração (g.L ⁻¹)	Valor	N1	N2	N3
2	Cor medida 1 (mg.L ⁻¹)	6720	7080	6620
	Cor medida 2 (mg.L ⁻¹)	6760	7080	6600
	Cor medida 3 (mg.L ⁻¹)	6780	7020	6580
	Média amostral (\bar{x})	6753,3	7060	6600
	Variância amostral (s_x^2)	933	1200	400
	Desvio padrão (s_x)	30,6	34,6	20,0
1	Cor medida 1 (mg.L ⁻¹)	7520	7520	6780
	Cor medida 2 (mg.L ⁻¹)	7500	7500	6740
	Cor medida 3 (mg.L ⁻¹)	7480	7500	6680
	Média amostral (\bar{x})	7500	7507	6733
	Variância amostral (s_x^2)	400,0	133,3	2533
	Desvio padrão (s_x)	20,0	11,6	50,3
0,5	Cor medida 1 (mg.L ⁻¹)	7500	7720	7720
	Cor medida 2 (mg.L ⁻¹)	7460	7660	7760
	Cor medida 3 (mg.L ⁻¹)	7520	7700	7740
	Média amostral (\bar{x})	7493	7693	7740
	Variância amostral (s_x^2)	933	933	400
	Desvio padrão (s_x)	30,6	30,6	20,0

APÊNDICE B

Os ensaios de precipitação de estruvita foram realizados após adsorção em CAP e acidificação. Para cada ensaio, uma nova adsorção foi realizada. As caracterizações de cromatografia iônica das amostras após cada adsorção e precipitação realizados em diferentes pHs estão apresentadas na Tabela A. 2. A partir destes valores foram calculadas as remoções de sais, cujos gráficos são mostrados na Figura 48.

Tabela A. 2: Composição iônica das correntes de lixiviado bruto, após tratamento com adsorção em CAP e acidificação, e após ensaios de precipitação de estruvita em pHs de 8,5 a 10,5.

Íon	Lixiviado bruto	pH 8,5		pH 9,0		pH 9,5		pH 10,0		pH 10,5	
		Adsorção	Precipitação								
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	10,4	13,3	13,1	8,3	7,1	8,1	6,0	13,4	11,4	13,3	2,0
PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	33,6	418	66,5	429	48,2	426,2	32,4	413,4	47,1	430,6	78,4
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	122,1	8,0	7,6	8,5	7,9	5,5	5,0	8,6	5,1	6,0	0,6
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	1922	9357	10392	9585	11606	9476	9440	9421	10332	9531	9831
Na ⁺ (mg.L ⁻¹)	1657	1554	2681	1636	2981	1543	3435	1551	3868	1624	4485
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	831	2105	1801	2296	1659	2127	1468	2123	1102	2204	1291
K ⁺ (mg.L ⁻¹)	1396	1319	1165	1391	1167	1340	1101	1325	1076	1369	1125
Ca ⁺ (mg.L ⁻¹)	64,4	1,43	1,13	1,38	0,84	1,83	1,62	1,84	1,34	1,84	0,76
Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	29,5	12,4	3,6	14,4	2,2	12,7	3,1	12,3	1,8	11,3	1,8
Dureza (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	109,9	54,6	17,5	62,4	11,3	57,4	16,8	55,1	10,8	46,4	9,3