



Pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por ozonização e adsorção com carvão ativado

Lucas Teixeira de Carvalho

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Fabiana Valéria da Fonseca, Prof^a D.Sc.

Everton Grippa Marques, M.Sc.

Março de 2021

Pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por ozonização e adsorção com carvão ativado

Lucas Teixeira de Carvalho

Projeto final de curso submetido ao corpo docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de bacharel em Engenharia Química.

Orientadores:

Fabiana Valéria da Fonseca, Prof^a D.Sc.
Everton Grippa Marques, M.Sc.

Março de 2021

PRÉ-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR OZONIZAÇÃO E ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO

Lucas Teixeira de Carvalho

Projeto final de curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Larissa Loureiro Salgueiro Silva, D.Sc.

Marcelo Mendes Viana, Prof. D.Sc.

Orientado por:

Fabiana Valéria da Fonseca, Prof^ª D.Sc.

Everton Grippa Marques, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2021

de Carvalho, Lucas Teixeira.

Pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por ozonização e adsorção com carvão ativado/Lucas Teixeira de Carvalho. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

X, 43 p.; il.

(Projeto final) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientadores: Fabiana Valéria da Fonseca e Everton Grippa Marques

1. Lixiviado. 2. Ozonização. 3. Carvão ativado. 4. Projeto final. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Fabiana Valéria da Fonseca. Everton Grippa Marques. I. Título.

Este trabalho é dedicado a todas as pessoas
que podem usufruir de sua utilidade

*“A vida só vale a pena se a gente realmente tiver amigos,
pessoas queridas torcendo pela gente. Só assim, a gente
consegue ser alguma coisa.”*

Hebe Camargo

Agradecimentos

Aos Regentes de minha cabeça, suas manifestações de força e candura com imensurável amparo, obrigado.

Às jóias de minha vida, aqueles que vem comigo na mente e no peito, inspiradores e responsáveis por realmente fazer minha vida valer a pena, meus amigos, obrigado.

Às minhas avós, potências de meu amor, minhas capricas, companheiras de relação ímpar, obrigado.

Aos meus orientadores, Everton e Fabiana, obrigado.

Aos colegas de LabTARE por prosas, divertimentos e trocas, obrigado.

Aos bárbaros professores com quem pude conviver, aprender e me inspirar em suas condutas humana e profissional, obrigado.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro em sua pluralidade de ensino, obrigado.

Resumo do projeto final de curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

PRÉ-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR OZONIZAÇÃO E ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO

Lucas Teixeira de Carvalho

Março, 2021

Orientadores: Fabiana Valéria da Fonseca
Everton Grippa Marques

O lixiviado de aterros sanitários exprime uma das maiores problemáticas ambientais que se enfrenta atualmente. O líquido escuro formulado a partir da digestão dos resíduos associada ao aporte de umidade apresenta composição complexa e agudo potencial poluidor. Com o estímulo ao consumo insano, o volume de percolado tende a aumentar, fazendo com que rotas de condicionamento adequado sejam aplicadas a esse efluente. O tratamento biológico é amplamente difundido e apresenta bons resultados, mas dependendo da matriz, compostos refratários a esses microrganismos podem estar presentes em grandes quantidades. Logo, tecnologias mais refinadas e capazes de enquadrar o chorume nos padrões de lançamento vigentes são fundamentais para que a operação de um aterro sanitário seja regularizada. Neste trabalho, estudaram-se duas tecnologias para remover carga orgânica e compostos que possam colmatar um sistema de filtração à jusante: a ozonização e a adsorção em carvão ativado. Avaliou-se a eficiência da depuração do lixiviado da Central de Resíduos de um município da região metropolitana do RJ através dos parâmetros demanda química de oxigênio, absorvância a 254 *nm* e índice de incrustação. A análise dos ensaios revelou que a rota oxidativa foi capaz de conter, em média, 51%, 70% e 98% de DQO, Abs₂₅₄ e MFI, respectivamente, enquanto que a adsorção entregou 88%, 97% e praticamente 100% de remoção para as mesmas variáveis citadas. Ademais, o ajuste de dados foi melhor com a abordagem proposta por Freundlich, que adota hipóteses mais realistas para deduzir a equação. Logo, o fenômeno da adsorção dos contaminantes do lixiviado no carvão ativado foi mais bem representado por esse modelo.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
1 Introdução	1
1.1 Objetivo	2
1.2 Estrutura	3
2 Revisão bibliográfica	4
2.1 Resíduos sólidos	4
2.1.1 Perspectiva brasileira	4
2.1.2 Aterro sanitário	6
2.2 Lixiviado de aterro sanitário	7
2.2.1 Formação	7
2.2.2 Composição	8
2.2.3 Tratamento	9
2.3 Processos oxidativos avançados	10
2.3.1 Ozonização	12
2.4 Processos Adsorptivos	16
2.4.1 Isoterma de adsorção	17
2.4.2 Carvão ativado	18
3 Materiais e métodos	22
3.1 Lixiviado	22
3.2 Caracterização do efluente	23
3.3 Ozonização	24
3.4 Adsorção	27
4 Discussão de resultados	28
4.1 Caracterização do lixiviado	28
4.2 Ozonização	29

4.3	Adsorção	32
5	Conclusão	37
	Referências	41
A	Dados experimentais	42
A.1	Ozonização	42
A.2	Isotermas de adsorção	43

Lista de Figuras

2.1	Destinação dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil em 2017/18.	5
2.2	Esquema de aterro sanitário. Fonte: Assad [4]	6
2.3	Estrutura molecular de um carvão ativado Fonte: Autor	19
3.1	Equipamento para aferição do índice de incrustação. Fonte: Autor	23
3.2	Curva típica de análise do índice de incrustação. Fonte: Autor	24
3.3	Fluxograma da unidade de ozonização do LabTARE.	25
4.1	Variação da massa adsorvida em função da massa de carvão adicionada	33
4.2	Percentuais de remoção em função da massa de carvão adicionada	33
4.3	Comparação do tratado com o bruto após condicionamento com 20 g/L de carvão ativado	34
A.1	Curvas de filtração dos tratados na condição neutra	42
A.2	Curvas de filtração dos tratados na condição básica	42
A.3	Isotermas de adsorção baseadas na DQO	43
A.4	Isotermas de adsorção baseadas na Abs ₂₅₄	43

Lista de Tabelas

2.1	Classificação da idade de aterros sanitários de acordo com características de seu lixiviado. Fonte: Adaptado de Bastos [7]	8
2.2	Classificação de tratamento de efluente pela ordem usualmente empregada. Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy [26]	9
2.3	Potenciais de oxidantes comumente empregados em desinfecção de efluentes. Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy [26]	10
2.4	Sistemas típicos de POA. Fonte: Adaptado de Fioreze, dos Santos e Schmachtenberg [16]	12
2.5	Principais aspectos de fisissorção e quimissorção. Fonte: Adaptado de Libânio [23]	17
3.1	Parâmetros usados na avaliação do lixiviado e seus respectivos métodos e equipamentos.	23
4.1	Parâmetros de caracterização do lixiviado	28
4.2	Variáveis resposta do tratamento com ozônio	29
4.3	Eficiência média após tratamento com ozônio	30
4.4	Eficiência de remoção com carvão ativado	32
4.5	Constantes das isothermas construídas	35

Capítulo 1

Introdução

A Revolução Industrial foi responsável por grandes modificações em estruturas sociais, econômicas e tecnológicas ao final do século XVIII, como a transição da manufatura para a produção industrial. A cultura da época, que encontra reverberação até hoje, difundia o consumo incessante e leviano de produtos. Do ponto de vista fabril, essa lógica é fundamental para que as unidades permaneçam produzindo. Já do ponto de vista ambiental, ela é uma das motivadoras da geração de volumes mastodônticos de resíduos. Com o aumento da escala de fabricação, o homem se viu na necessidade de desenvolver novas técnicas de extração e processamento de matérias-primas que modificaram sua relação com o ambiente. Entretanto, processos químicos com baixos rendimentos são comuns, e a eles está associada a geração de subprodutos e rejeitos [16].

Muitas indústrias reconhecem os prejuízos que esses poluentes podem causar quando erroneamente descartados e procuram enquadrar seus efluentes no padrão de lançamento vigente, a fim de evitarem multas e outras consequências mais severas. Diante dessa necessidade, diversos processos de depuração foram projetados e atualmente múltiplas rotas estão disponíveis, variando em função dos substrato, matriz e grau de tratamento desejado. Ainda assim, um grande volume de resíduos sólidos é gerado, que requer uma disposição adequada para minimizar seus impactos na natureza.

Nesse sentido, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, legislação que ordena a gerência de resíduos sólidos no Brasil, foi elaborada em 2010 e estabeleceu o aterro sanitário como método adequado de disposição final. Tratando-se de uma obra de engenharia, essa proposta reduz ao máximo o volume de lixo por compactação e dispõe de diversos dispositivos que dificultam a contaminação de sítio e cursos d'água. Nesse ambiente, a degradação do material alocado junto com a umidade que atravessa o terreno gera um lixiviado de enorme potencial poluidor, cuja composição abarca compostos orgânicos, inorgânicos e metais pesados em diversas concentrações [28].

Para esse percolado, processos físico-químicos e biológicos são frequentemente encontrados nas estações de tratamento, e de fato apresentam desempenho satisfatório quando o lixiviado provém de aterro recente, pois são ricos em moléculas orgânicas biodegradáveis. Contudo, com o tempo de operação, a composição desse efluente sofre alterações decorrentes das reações químicas em curso e se torna rica em compostos refratários ao ataque por micro-organismos. Diante dessa condição, técnicas mais refinadas, como oxidação avançada e adsorção, podem ser utilizadas para enquadrar o rejeito aos padrões de lançamento vigentes [28].

Algumas tecnologias podem ser utilizadas tanto como pré-tratamento quanto pós-tratamento aos processos frequentemente aplicados [15]. Essas novas rotas são estrategicamente adicionadas à estação de tratamento de efluentes com o objetivo de se aumentar a eficiência global da depuração, de modo a reduzir os impactos causados pelo lançamento de rejeitos nos corpos hídricos.

A oxidação avançada retrata a degradação, majoritariamente não-seletiva, de matéria orgânica por meio de espécies com alto poder oxidante. Já a adsorção é baseada na remoção dessas moléculas através de interações física e química de um leito adsorvente com os poluentes. Por essas características, esses processos apresentam elevada eficiência na remoção de compostos persistentes, o que torna sua aplicação propícia em condicionamento de lixiviados de aterros maduros [23].

1.1 Objetivo

Objetivo geral

Este trabalho visa à avaliação de processos oxidativos com ozônio e de adsorção com carvão ativado no tratamento do lixiviado bruto de um aterro sanitário da região metropolitana do RJ.

Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência dos tratamentos na remoção de matéria orgânica presente no lixiviado;
- Analisar a eficiência dos tratamentos para a redução de incrustação nas membranas;
- Determinar a capacidade adsortiva do carvão ativado em lixiviado de aterro sanitário.

1.2 Estrutura

Neste capítulo, apresentou-se a contextualização para o presente trabalho e seu objetivo.

No capítulo 2, faz-se uma breve apresentação acerca da problemática dos resíduos no Brasil, bem como as soluções encontradas. Para mais, discute-se a estrutura dos processos oxidativos avançados, dando ênfase à ozonização, e processos adsorptivos com carvão ativado.

O capítulo 3 reporta os materiais e métodos utilizados neste trabalho. Especificações operacionais e metodologia analítica são detalhados para a condução dos experimentos.

Em seguida, o capítulo 4 traz os resultados e as discussões cabíveis. Tal exibição se constitui de respostas dos processos de ozonização e adsorção. Uma breve análise dos demais parâmetros também é feita.

Por fim, é feita a conclusão no capítulo 5, com considerações finais e recomendações para futuros trabalhos.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

A compreensão de conceitos pertinentes ao assunto tratado é relevante em estudos de qualquer área. A elucidação de conhecimentos utilizados no texto a respeito da problemática do lixo, bem como de processos oxidativos avançados e adsorptivos, portanto, a cargo deste capítulo.

2.1 Resíduos sólidos

A industrialização que cresce em cenário de estímulo ao consumo desenfreado gera materiais remanescentes a uma taxa que acompanha esse comportamento, entre eles, os resíduos sólidos. Caso sejam descartados de modo inapropriado, podem trazer riscos à biota local em diversos níveis tróficos. Em seu manejo, as etapas de coleta, transporte e destinação, caso mal realizadas, favorecem o desenvolvimento de vetores de doenças, gases de odor desagradável e questões de ordem estética [14]. Por ser uma evidência do grau de salubridade de uma região, a gestão adequada de resíduos sólidos é um dos grandes desafios que a sociedade enfrenta [7].

2.1.1 Perspectiva brasileira

No Brasil, os resíduos sólidos são agrupados seguindo a Norma Brasileira (NBR) 10.004:2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). De acordo com o documento, a classificação é feita em resíduos classe I (perigosos) e classe II (não perigosos) [6].

O gerenciamento desses sobrados é regulamentado desde 2010 pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), onde se estabelece uma série de medidas para lidar com os materiais descartados. Em seu artigo 9º, o texto discorre “deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final adequada dos rejeitos”. A legislação também delimita que detritos provenientes de atividade domiciliar e

limpeza de logradouros são “resíduos sólidos urbanos” (RSU) e são, portanto, enquadrados na classe II.

Uma breve digressão aqui se faz necessária: a PNRS institui uma vital relação entre pessoas invisíveis para a sociedade e seu texto. Fica determinada a integração dos catadores de lixo na ordem de prioridades da gestão de resíduos sólidos ao ciclo de vida de produtos, assumindo um compromisso com o desenvolvimento econômico sustentável. Entretanto, a vivência desses cidadãos está longe da idealidade da legislação, pois apesar de alguns terem escolaridade, acesso à energia elétrica e contribuição previdenciária, muitos ainda são vistos – quando vistos – como a escória da população [19].

As definições de métodos de disposição final encontrados no país são, ainda, explicadas nessa legislação. Logo, lixão é o ambiente onde se depositam os rejeitos ao ar livre sem qualquer técnica ou controle; e aterro controlado se difere do anterior somente pela cobertura dos resíduos com terra. Essas duas técnicas são inadequadas e causam danos enormes ao ecossistema. Apenas o aterro sanitário é legalizado e recomendado como ambiente receptor de resíduos sólidos, pois minimiza os impactos ambientais através de estratégias de engenharia [9].

Com base no panorama 2018/2019 da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), foram geradas 79 milhões de toneladas de resíduos em 2018, o que se traduz em uma taxa *per capita* média equivalente a 1,039 kg/(habitante.dia), dos quais 92% foi coletado adequadamente. Desse percentual coletado, 59,5% recebeu a destinação final recomendada, isto é, em aterros sanitários; e o restante, em aterros controlados ou lixões [5]. A Figura 2.1 esquematiza esses dados e compara com os mesmos dados levantados no ano anterior.

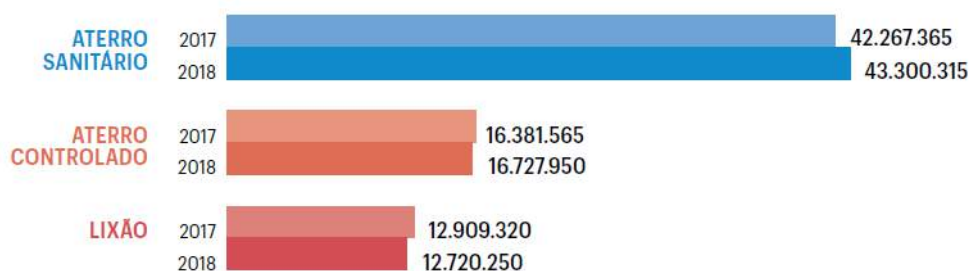


FIGURA 2.1: Destinação dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil em 2017/18.

Fonte: ABRELPE [5]

É possível perceber que apesar da redução da participação de lixão e aterro controlado na destinação final dos resíduos, o encaminhamento de RSU para esses ambientes ainda é expressivo. A Política Nacional de Meio Ambiente (PNMA), datada de 1981, que extingue os lixões, está alinhada com a legislação de 2010.

Nela, está delineado que todos os municípios devem depositar seus rejeitos em aterro sanitário até 2014, todavia o cenário rompe com as deliberações em vigor.

2.1.2 Aterro sanitário

O aterro sanitário é a forma ambiental e economicamente mais propícia para se destinar os RSU, uma vez que é um projeto com esse fim [27]. A proposta consiste em um espaço preparado para receber o conteúdo com compromisso para com a saúde e a segurança públicas, com o menor impacto possível. Lá, o material é compactado, disposto no menor volume praticável e recebe uma camada de terra como cobertura quando necessário [18]. Frequentemente, a área destinada à operação se encontra dividida em setores, como ilustrado na Figura 2.2, para evitar a exposição do material depositado ao ambiente por períodos longos.

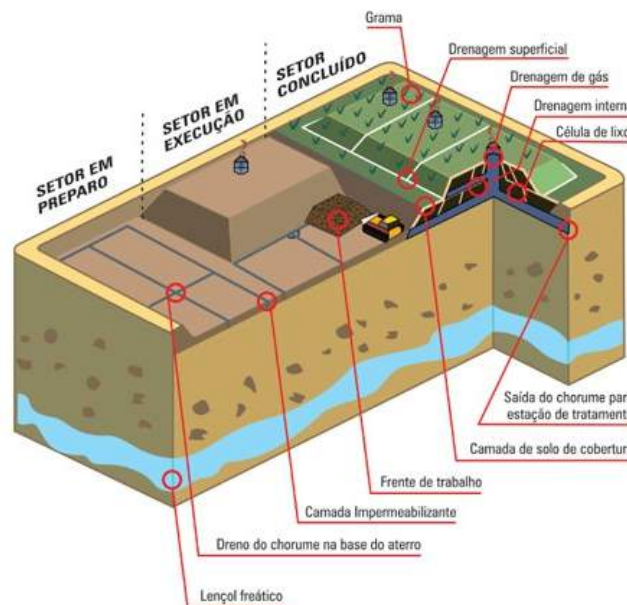


FIGURA 2.2: Esquema de aterro sanitário.

Fonte: Assad [4]

De modo geral, essas construções tem vida útil de 10 anos e grande capacidade de assentamento. Na região metropolitana do Rio de Janeiro, há obras que recebem cerca de 3 mil toneladas de depósitos por dia [2]. A engenharia deve considerar revestimentos para impedir a contaminação de solo e águas subterrâneas, dispositivos de controle e coleta de fluidos gerados no interior das câmaras e soluções que protelem efeitos de erosão ou infiltrações excessivas a partir da superfície, como retratado na figura 2.2. Ademais, é fundamental que o projeto contemple uma estação de tratamento para os efluentes gerados *in situ*.

2.2 Lixiviado de aterro sanitário

Lixiviação é a operação unitária responsável por extrair um soluto a partir de um sólido utilizando o solvente adequado. O lixiviado, também conhecido como percolado ou chorume, é, assim, a matriz carreadora na fase extrato. Em aterros sanitários, é um líquido escuro, de composição complexa, odor desagradável, com elevado potencial de impacto ambiental e, por isso, requer um condicionamento adequado antes do descarte.

2.2.1 Formação

A degradação dos compostos presentes nos resíduos sólidos urbanos através de mecanismos físico-químicos e biológicos favorecida pela água gera o lixiviado. Os compostos resultantes do metabolismo microbológico e sais minerais são carreados pela umidade de resíduos e aporte de chuvas, resultando em uma matriz líquida diversa [10]. Esse processo começa quando o conteúdo é depositado nas células do aterro e segue até sua estabilização, o que pode levar anos. A decomposição pode ser dividida nas seguintes etapas:

Etapa I (Inicial) – Degradação aeróbia que utiliza o oxigênio que ainda está presente no meio, produzindo dióxido de carbono e elevando a temperatura do compartimento.

Etapa II (Transição) – Com o fechamento da célula, o oxigênio é consumido sem reposição, o que leva ao fim da etapa I e ao início de atividades anaeróbias.

Etapa III (Acidogênese) – Marcada pela hidrólise de polímeros a monossacarídeos, ácidos graxos e álcoois, e estes a acetato. Logo, valor de pH cai com o aumento da concentração de ácidos graxos voláteis.

Etapa IV (Fermentação) – Os compostos produzidos na acidogênese são substrato para as bactérias metanogênicas desta etapa. Aqui, grandes quantidades de metano e dióxido de carbono são produzidas. Com o consumo dos ácidos, o meio se torna alcalino e os metais são removidos por precipitação ou complexação.

Etapa V (Estabilização) – Por fim, há a redução da disponibilidade de substratos, o que se traduz na queda de produção de biogás. Ainda assim, a composição desse fluido é rica em CH_4 e CO_2 . A matéria orgânica remanescente sofre lenta metabolização, gerando ácidos húmicos e fúlvicos.

A divisão utilizada neste texto é a mesma encontrada no trabalho de Pohland & Harper, citada em trabalhos recentes [Marques2016, 27]. Outros autores apre-

sentam divisões diferentes, todavia todo o conteúdo é abordado. Por exemplo, o trabalho de Kjeldsen e colaboradores [22] estabelece 4 etapas, de tal modo que a hidrólise e a acidogênese são apresentadas como uma única fase, denominada “aeróbia”. Embora todos estejam corretos, o modelo de 5 fases é adotado no texto por fins de didática ao possibilitar maior segmentação, cada qual com suas características próprias.

Vale frisar que a duração de cada estágio é dependente dos tipos de resíduos dispostos, clima, manejo e tamanho do aterro. Assim, apesar do entendimento facilitado pela divisão, é comum que mais de uma etapa ocorra simultaneamente, visto que os aterros recebem depósitos várias vezes ao dia [11].

2.2.2 Composição

A constituição do lixiviado é bastante diversa por ser dependente de fatores como o perfil do material depositado, parâmetros operacionais do aterro, condições ambientais e dinâmica de degradação no interior dos compartimentos. Esse líquido pode ser caracterizado como uma mistura que contém frações orgânicas, inorgânicas e metais pesados [28].

A porção orgânica pode ainda ser dividida em dissolvida e xenobiótica. A primeira encerra os ácidos graxos voláteis e compostos recalcitrantes, como ácidos húmicos e fúlvicos, enquanto a segunda consiste em fármacos, pesticidas, organoclorados, entre outros representantes. Com relação à parte inorgânica, tem-se íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} . Já Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{3+} e Ni^{3+} são alguns dos metais pesados que são comumente encontrados [22].

Para mais, a constituição também varia com o tempo, uma vez que há reações químicas em curso conforme determinado volume atravessa as fases de digestão [7]. Logo, a composição do percolado varia de uma etapa para a outra e ilustra a atividade microbiológica presente [27]. Apesar de complexas, as características do lixiviado sofrem forte influência do tempo de operação. Com isso, a idade do aterro sanitário pode ser estimada levando em consideração alguns parâmetros de seu lixiviado, como evidenciada na Tabela 2.1.

TABELA 2.1: Classificação da idade de aterros sanitários de acordo com características de seu lixiviado.

Fonte: Adaptado de Bastos [7]

Classificação	Idade (ano)	pH	DQO (g/L)	DBO ₅ /DQO	Metais pesados
Recente	5 >	6,5	> 10	> 0,3	Médio
Intermediário	5 - 10	6,5 - 7,5	10 - 4	0,1 - 0,3	-
Maduro	10 <	> 7,5	< 4	< 0,1	Baixo

Deste modo, alguns parâmetros apresentam uma tendência, como o pH do meio, que está na faixa ácida inicialmente, passa por uma oscilação e tende a um valor básico. Já a biodegradabilidade, indicada pela razão DBO_5/DQO , é elevada nas fases iniciais e decai com a estabilização.

Diante disso, torna-se evidente que um percolado mais recalcitrante é obtido a partir de aterros em estágios avançados. Essa característica é associada aos ácidos húmicos, que são originados da polimerização de matéria orgânica e são os principais responsáveis pela coloração marrom do efluente [20]. Essas moléculas são refratárias ao tratamento biológico devido à sua toxicidade interromper o ataque do microorganismo, à presença de poucos grupos passíveis de biodegradação ou à formação de complexos que tornam tais moléculas menos acessíveis a enzimas [31].

2.2.3 Tratamento

O objetivo do tratamento é enquadrar o efluente nos padrões de lançamento vigentes estabelecidos pelas autoridades regulatórias pertinentes. Logo, a planta de condicionamento deve estar sempre retificada para comportar eventuais alterações na lei, bem como no material a ser depurado. Esse processo pode ser composto por métodos físicos, químicos e biológicos, que utilizam, respectivamente, alterações físicas, reações químicas e atividade biológica para remover poluentes [26].

Há várias tecnologias que representam esses recursos, que são usualmente agrupados em processos *preliminares*, *primários*, *secundários* e *terciários* conforme o poluente removido. No entanto, a ideia de ordenação imposta por essa nomenclatura não necessariamente precisa ser seguida, já que tudo depende da matriz a ser tratada e do grau de depuração desejado. A Tabela 2.2 esquematiza essas classificações com seus objetivos específicos.

TABELA 2.2: Classificação de tratamento de efluente pela ordem usualmente empregada. Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy [26]

Nível	Objetivo de remoção
Preliminar	Galhos, sólidos grosseiros, areia, gorduras e demais materiais que podem causar danos aos equipamentos subsequentes.
Primário	Sólidos suspensos, compostos orgânicos e material flotante. Pode preparar para o processo secundário.
Secundário	Compostos orgânicos biodegradáveis solúveis, nutrientes e sólidos suspensos.
Terciário	Sólidos suspensos, metais pesados, nutrientes, cor, sais minerais e orgânicos pouco biodegradáveis.

Fica evidente, portanto, que o lixiviado seguir da remoção mais simples à mais refinada é apenas um facilitador em determinadas conjunturas. Muitos aterros sa-

nitários tem justamente este condicionamento do percolado como uma etapa limitante operacionalmente, e como a matriz é complexa e variável, é inócuo estabelecer uma rota fixa para o tratamento. Assim, o surgimento de técnicas combinadas é uma alternativa promissora que vem ganhando espaço para essa classe de efluente [18].

Em aterros com pouco tempo de operação, o lixiviado apresenta um grau de biodegradabilidade suficiente para que tratamentos secundários entreguem desempenhos satisfatórios. Nesse caso, é comum encontrar lagoas aeróbias, anaeróbias e de maturação. Já em aterros maduros, essas tecnologias tornam-se inadequadas se desassistidas, fazendo-se necessária a aplicação de outros métodos, como os processos avançados [28].

2.3 Processos oxidativos avançados

A oxidação química no domínio do tratamento de efluentes é pautada no uso de agentes como O_2 , O_3 , H_2O_2 , MnO_4^- , ClO_4^- e é frequentemente utilizada para a redução de odor, controle de

A taxa de reação de POAs normalmente acompanha os potenciais de oxidação das espécies utilizadas. Naturalmente, também é função do pH do meio e da estrutura do composto a ser atacado, por exemplo [11]. Como o radical hidroxila apresenta um dos maiores valores para essa grandeza, indicado pela Tabela 2.3, sua utilização é atrativa para tratar uma matriz tão diversificada e complexa como o lixiviado de aterro sanitário.

TABELA 2.3: Potenciais de oxidantes comumente empregados em desinfecção de efluentes. Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy [26]

Oxidante	Potencial elétrico (V)
F	2,87
$\bullet OH$	2,80
O_3	2,08
H_2O_2	1,78
MnO_4^-	1,67
ClO^-	1,49
Cl_2	1,27
O_2	1,23

Os processos oxidativos avançados disponíveis podem ser usados isoladamente ou acoplados a outras técnicas, de acordo com o grau de limpeza desejado e características do fluido. Logo, diante de um rejeito heterogêneo como o lixiviado, a oxidação avançada pode operar tanto como pré-condicionamento quanto pós-condicionamento, a depender do projeto da estação de tratamento de efluentes

(ETE) [18].

O grande atrativo da oxidação avançada é a sua não-seletividade, o que facilita a conversão de compostos orgânicos a gás carbônico, água e ácidos minerais, reação denominada *mineralização* [26]. Essas reações apresentam velocidades específicas extraordinárias quando comparadas a outros oxidantes, e podem tanto degradar compostos que foram insensíveis aos tratamentos prévios como preparar o efluente para uma tecnologia posterior [12]. Assim, na literatura, inúmeros relatos de aspectos positivos são encontrados acerca da oxidação avançada, tais como [27]:

- Alterações importantes nos poluentes, podendo mineralizá-los;
- Não são pautados na transferência de fase do composto;
- Menor consumo de energia frente a outras técnicas;
- Reações com múltiplas classes de moléculas.

No entanto, o emprego indiscriminado de POA é desencorajado, pois existem limitações que podem se manifestar, como [11, 27]:

- Formação de co-produtos pouco desejáveis;
- Certos casos requerem grande tempo de residência;
- Poucos processos estão disponíveis nas escalas adequadas;
- Podem apresentar elevado grau de complexidade na operação.

Apesar dos inconvenientes, diversas pesquisas são pautadas na otimização dessas abordagens, a citar o reaproveitamento da radiação solar como solução ao custo com energia, como consta na literatura de processos fotoquímicos oxidativos avançados [11]. Com essa vanguarda, a tecnologia se torna mais acessível a diversas finalidades.

No que tange aos mecanismos de reação observados, o ataque do radical hidroxila via adição radicalar e abstração de hidrogênio é mais habitual. Entretanto, essa espécie pode reagir com o poluente através de três modos [3]:

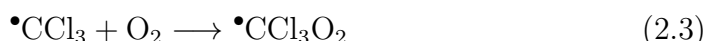
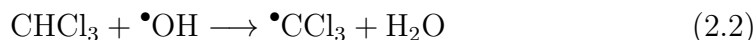
1. Adição radicalar

A adição do radical hidroxila a uma molécula insaturada gera um radical orgânico que pode reagir com outros oxidantes em reações em cadeia até que se obtenha um composto estabilizado.



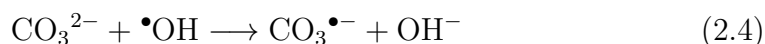
2. Abstração de hidrogênio

A perda de um átomo de hidrogênio forma um radical orgânico que reage com o oxigênio, produzindo o radical peroxila, intermediário que inicia as reações em cadeia de degradação



3. Transferência de elétrons

Ocorre normalmente em orgânicos halogenados. A transferência eletrônica leva o radical hidroxila a íon hidroxila.



Na prática, há diversos sistemas para promover a geração desse poderoso reagente. Normalmente, emprega-se um oxidante associado a uma fonte de radiação com catalisador, todavia outros arranjos são viáveis. As diferentes tecnologias estão classificadas na Tabela 2.4. Neste trabalho, o processo sem irradiação e homogêneo com $\text{O}_3/\bullet\text{OH}$ será tratado com maior aprofundamento no próximo item.

TABELA 2.4: Sistemas típicos de POA.

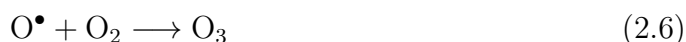
Fonte: Adaptado de Fioreze, dos Santos e Schmachtenberg [16]

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Foto-Fenton	$\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{O}_3/\bullet\text{OH}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, Fenton	$\text{O}_3/\text{catalisador}$

2.3.1 Ozonização

O ozônio é um gás instável, azulado e obtido a partir de oxigênio que, em virtude de suas fortes características oxidantes, encontra campo nos processos avançados para tratamento de efluentes com bons resultados. Dentre suas aplicações, podem-se citar sistemas para eliminação de compostos que conferem cor e odor, matéria orgânica recalcitrante e micro-organismos [23].

Tal reagente pode ser gerado através do efeito corona, onde uma descarga elétrica é aplicada em um ambiente rico em oxigênio, fotoquimicamente, com a irradiação UV de moléculas de O₂, ou eletroquimicamente, por meio da eletrólise de água de alta pureza. Devido à natureza instável, recomenda-se que o ozônio seja produzido *in situ* de modo a assegurar a existência de reagente no meio durante o processo [17]. As reações 2.5 e 2.6 ilustram o processo de geração de O₃ a partir de oxigênio molecular.



No tratamento de matrizes como o percolado de aterro sanitário, o ozônio pode ser borbulhado no seio da mistura licorosa para que as duas fases entrem em contato íntimo, facilitando o transporte de massa do oxidante para o líquido. Por isso, o emprego de reatores onde a batelada de poluentes a ser tratada é continuamente atravessada pela corrente gasosa é usual. Em larga escala, o sistema também pode ser integralmente contínuo [18].

Uma vez em fase aquosa, a atuação do oxidante pode ocorrer de duas maneiras, a depender do valor de pH do meio, principalmente. Diante de meios ácidos, o ozônio tende a atacar, direta e predominantemente, o poluente sob a forma molecular, enquanto a maioria das reações ocorre indiretamente, pela ação do radical hidroxila, em ambientes básicos [17].

O mecanismo direto de reação é favorecido, normalmente, em pH < 4. Aqui, o ozônio molecular ataca seletivamente os contaminantes e entrega menores taxas reacionais. Em face de insaturações de compostos alifáticos, a ação do oxidante provoca a ruptura dessas estruturas. Para mais, o ataque a aromáticos como eletrófilo causa a abertura desse arranjo em cadeias menores. Por outro lado, o mecanismo indireto de reação é auxiliado em meios com pH > 10. Nesse caso, o ozônio molecular é levado a espécies radicalares, dentre as quais se destaca o radical hidroxila. Logo, essa via é mais versátil, uma vez que o oxidante disponível ataca rapidamente os contaminantes com baixa seletividade [17].

Visto que o processo apresenta gasto incômodo com energia na geração de ozônio, uma possível solução para a redução da demanda de reagente é a sua associação a um método biológico posterior. Nesta variante, apenas aumenta-se a biodegradabilidade dos contaminantes com a oxidação avançada, e a corrente que deixa a unidade é enviada a um biorreator para que os micro-organismos realizem a degradação restante. Desse modo, trata-se um maior volume de efluente por quantidade de O₃

fornecida [17].

Por fim, objetivando o melhor desempenho realizável da ozonização, é necessário atentar-se a alguns parâmetros relevantes na operação, explanados a seguir:

pH

Este é o fator mais expressivo no favorecimento de mecanismos de reação [17]. Embora as reações de degradação sejam mais seletivas em meios com baixos valores de pH, a alcalinização do meio seria viável apenas se processos à jusante da ozonização entregassem maiores conversões diante de altos valores de pH. Essa variável altera não apenas o mecanismo favorecido, mas também a distribuição de outras espécies carregadas [26].

Dose de O₃

A quantidade de moléculas de ozônio presentes no meio pode transmutar a velocidade da degradação, afinal quanto mais oxidante disponível, maiores as chances de as reações ocorrerem. Contudo, o O₃ tem geração dispendiosa e é corrosivo. Desse modo, a regulação dessa variável se faz necessária para que se verifique o equilíbrio entre as reações de interesse e as laterais, menores custos com eletricidade e prolongamento da vida útil dos equipamentos [18].

Transferência de massa

Em concordância com a Lei de Fick, o fluxo mássico será maior quanto maior for a diferença de concentração existente. Dado que a pressão parcial do ozônio no gás injetado no reator é pequena, e seu aumento acarreta no incremento de custos, recorre-se a outras soluções para aumentar a difusão do oxidante. O emprego de borbulhadores que produzam bolhas menores do gás permite que se expanda a área de troca, e para melhores resultados, retém-se o gás por mais tempo no reator através de alterações na geometria do sistema.

Sequestrante de radical

Concentrações elevadas de íons como hidrogenocarbonato e carbonato, que podem reagir com o radical hidroxila, tendem a reduzir a eficiência de degradação. Por isso, esses compostos são denominados *sequestrantes*. Até mesmo moléculas de O₃ em excesso podem atrapalhar o radical, porém em menor proporção. Lixiviados que tenham alta alcalinidade devem passar por etapas de abrandamento antes de serem ozonizados a fim de reduzir o custo com a geração de ozônio [26].

Estado da arte

A atividade da ozonização como etapa de pré-tratamento foi avaliada isoladamente e combinada com a adsorção com carvão ativado no percolado coletado a partir

do aterro sanitário de Badajoz, na Espanha, cuja caracterização foi intermediária-madura. Para estudar a eficiência do ozônio no processo, manipulou-se a vazão de alimentação do gás, tempo de batelada e pH. Os resultados evidenciaram que a degradação ocorreu mais rapidamente quanto maior foi a dose de O_3 alimentada, todavia, após 1 h de reação, a carga orgânica atingiu um platô em torno de 30% de remoção. O melhor resultado foi alcançado com $pH = 3.2$, mas conversões similares foram obtidas com outros valores, o que levou o autor a concluir que os poluentes presentes reagiram preferencialmente através do mecanismo direto. Com isso, a ozonização foi capaz de reduzir moderadamente os contaminantes [30].

Em seguida, examinou-se a potencialidade de POA isolados e integrados à etapa biológica no condicionamento de lixiviado do aterro de Caximba/PR. Nos sistemas fundamentados em ozônio assistido por UV e H_2O_2 , as variáveis manipuladas, pH e vazão de alimentação de gás, proporcionaram as melhores condições quando assumiam os valores 9,5 e 8 L/h, respectivamente. Embora a redução de cor tenha sido notável, a remoção da carga orgânica e o aumento de biodegradabilidade foram insuficientes no ponto ótimo [11].

Posteriormente, o desempenho da ozonização foi avaliado para tratar o lixiviado do aterro de Nova Iguaçu/RJ, mais particularmente, visando o aumento da biodegradabilidade. Variando a dosagem do oxidante e o tempo de reação, foi notado que o propósito do processo foi atendido em parte. Houve, de fato, um incremento na relação DBO_5/DQO , porém esse parâmetro diminuiu conforme o crescimento do tempo de residência. Para mais, a degradação de orgânicos foi insatisfatória, só atingindo valores significativos diante de doses elevadas de ozônio, o que acarreta custos elevados [32].

Mais recentemente, otimizou-se o processo de ozonização aplicado ao lixiviado bruto do aterro de Seropédica/RJ. Neste trabalho, a influência do pH e concentração de O_3 foram avaliadas sobre DQO , cor verdadeira, carbono orgânico total e absorvância em 254 nm, originando um modelo pautado nessa última variável-resposta. Assim, o ponto ótimo de operação foi caracterizado por $[O_3] = 7,7 \text{ g/m}^3$ e $pH = 6,0$. Houve, também, diminuição da ecotoxicidade avaliada para este teste em particular, todavia o aumento da biodegradabilidade não ocorreu [7].

O estudo da viabilidade técnica do sistema ozonização-osmose inversa para tratar o lixiviado bruto do aterro de Seropédica/RJ ainda está em curso. No que tange à oxidação avançada, o índice de incrustação (MFI), resposta acompanhada, foi melhor diante de testes que alcalinizaram o meio inicialmente, enquanto os que o acidificaram, frustraram as expectativas. De todo modo, os resultados preliminares apontam que o POA é uma tecnologia potencial para ser um pré-tratamento de unidades com membranas [18].

2.4 Processos Adsorptivos

A remoção de constituintes de uma fase e conseqüente acúmulo em outra através da difusão é caracterizada como um processo unitário baseado na transferência de massa [26]. A concentração de espécies químicas, portanto, em regiões da superfície da fase sólida a partir do transporte na fase fluida é denominado *adsorção*. A reação genérica 2.7 exemplifica a química em questão, onde A, B e AB representam, respectivamente, os adsorvente, adsorvato e compostos adsorvidos [23].



O arranjo de átomos na superfície do sólido propicia uma interação eletrostática com os compostos em solução, atraindo-os ou repelindo-os. Decorre que, a partir dessas ações elétricas, a tendência de certo soluto ser adsorvido tem estreita relação com a afinidade que apresenta pelos solvente e adsorvente. Nesse sentido, moléculas que são estáveis em solução permanecerão no líquido, enquanto as demais tem maior propensão a serem adsorvidas [23].

Para que o fenômeno aconteça, é necessário, primeiramente, que o poluente seja transportado do seio do líquido até a superfície externa do sólido. Após essa etapa, o gradiente de concentração forçará a difusão desse composto na direção dos sítios ativos disponíveis. Por fim, interações entre o adsorvato e o adsorvente assentam a molécula [23]. Dessas três etapas, a mais lenta dita a velocidade do processo, sendo, assim, a etapa limitante. Eventualmente, algumas moléculas podem retornar à fase líquida, caracterizando o fenômeno da *desorção*. Neste caso, quando a taxa de adsorção torna-se igual à taxa de desorção, considera-se que o equilíbrio foi atingido [26]. Significa dizer que todos os sítios ativos ocupados e nenhuma alteração na velocidade do processo será manifestada diante de aumento na concentração do contaminante.

A adsorção pode transcorrer de duas formas: física e quimicamente, ainda que uma predomine. Na *fisissorção*, as interações existentes entre o sólido e o contaminante são do tipo força de van der Waals, sem transferência de elétrons e mais susceptíveis à reversibilidade. Esse tipo é pouco específico, isto é, ocasiona a formação de múltiplas camadas de adsorvato sobre a superfície. Por outro lado, a *quimissorção* é pautada em interações eletrostáticas e covalentes, que só ocorrem em sítios específicos do adsorvente. Logo, é mais forte que o outro modo e há a formação de monocamada, exclusivamente [23]. Essas informações estão esquematizadas na Tabela 2.5.

A adsorção possui campo no tratamento de efluentes para remover carga orgânica natural e sintética, como fármacos, geosmina, recalcitrantes e disruptivos endócrinos.

TABELA 2.5: Principais aspectos de fisissorção e quimissorção.

Fonte: Adaptado de Libânio [23]

Parâmetro	Física	Química
Interação	van der Waals	Eletrostática e covalente
Especificidade	Baixa	Elevada
Reação	Reversível	Tipicamente irreversível
Camadas	Múltiplas	Única

Nos verões de 2020 e 2021, a Companhia Estadual de Águas e Esgoto do Rio de Janeiro (CEDAE) recorreu ao condicionamento com carvão ativado a fim de reduzir a concentração de geosmina e outros compostos que conferiram cor e odor detectados na água “potável” com bons resultados. O método também consegue capturar metais pesados, inorgânicos prejudiciais à saúde e componentes-traço, como o cloro residual nos purificadores domiciliares [23].

2.4.1 Isotherma de adsorção

A quantidade de material adsorvido em uma matriz é função da temperatura, da concentração de adsorvato e suas características, como solubilidade, polaridade e estrutura molecular [26]. Esses dados são comumente relacionados através de isotermas de adsorção, curvas que evidenciam a dependência da concentração de poluente no equilíbrio com a massa de adsorvente utilizada a uma temperatura fixada.

Para o dimensionamento íntegro de leitos de adsorção, a primeira etapa consiste no estudo de isotermas do sistema poluente/matriz em questão. As informações coletadas nessa fase são imprescindíveis para o cálculo da quantidade total de adsorvente necessária para o processo, bem como para o ajuste adequado de demais parâmetros operacionais.

O levantamento de dados para construir uma isoterma é feito a partir da adição de uma quantidade conhecida de adsorvato dispersa em fase fluida a frascos com diferentes massas de adsorvente. Realizando um balanço de massa em um desses vasos, resulta que:

$$(\text{Massa adsorvida}) = (\text{massa inicial}) - (\text{massa final})$$

Isto é, em representação simbólica,

$$q_e M = VC_0 - VC_e \quad (2.8)$$

Isolando a concentração de adsorvato no equilíbrio, fica:

$$q_e = -\frac{V}{M}(C_e - C_0) \quad (2.9)$$

onde q_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio, em mg/g; V é o volume da alíquota, em L; M é a massa de adsorvente adicionada, em g; e C_0 e C_e são as concentrações de poluente inicial e no equilíbrio, respectivamente, ambas em mg/L. A expressão 2.9 é utilizada na organização dos dados experimentais a fim de se desenvolver os modelos de Freundlich e Langmuir.

Derivada empiricamente em 1912, a isoterma de Freundlich é largamente aplicada a estudos de adsorção com carvão ativado no campo de tratamento de efluentes em função do bom ajuste de dados [26]. A equação tem a seguinte forma:

$$\frac{x}{M} = K_f C_e^{1/n} \quad (2.10)$$

onde K_f e n são constantes experimentais, x/M é a massa de poluente (mg) adsorvida por massa de adsorvente (g) e C_e é a concentração de contaminante no equilíbrio ao término do processo, em mg/L.

Já em 1918, a isoterma de Langmuir foi inferida pelo físico de mesmo sobrenome, em estudos no campo de química de superfícies que resultaram no Nobel de Química de 1932 para o autor. A expressão é difundida na forma:

$$\frac{x}{M} = \frac{abC_e}{1 + bC_e} \quad (2.11)$$

onde a e b são constantes empíricas e x/M e C_e foram previamente definidos.

O desenvolvimento dessa abordagem considera que existe uma quantidade finita de sítios para a adsorção, todos com a mesma energia, e que, no equilíbrio, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção, ou seja, é um processo reversível. Ademais, cada sítio só pode receber uma molécula, que se dispõem sobre as faces do material, formando uma monocamada [26]. A questão envolvendo essa isoterma advém da suposição de uma superfície homogênea, posto que a maioria dos adsorventes possui contornos irregulares. Logo, a reportagem de dados com esse modelo pode ficar precária.

2.4.2 Carvão ativado

O carvão ativado é o produto obtido a partir da pirólise e posterior oxidação controlada de um precursor, mineral ou vegetal, que pode ser madeira, borracha, bagaço de cana-de-açúcar, entre outros. Esses processos resultam em uma matriz sólida extremamente porosa e com elevada área específica, características desejáveis em

um adsorvente [23]. A nível molecular, a estrutura desse composto é irregular, heterogênea e complexa. Um recorte simplificado da estrutura está evidenciado na Figura 2.3.

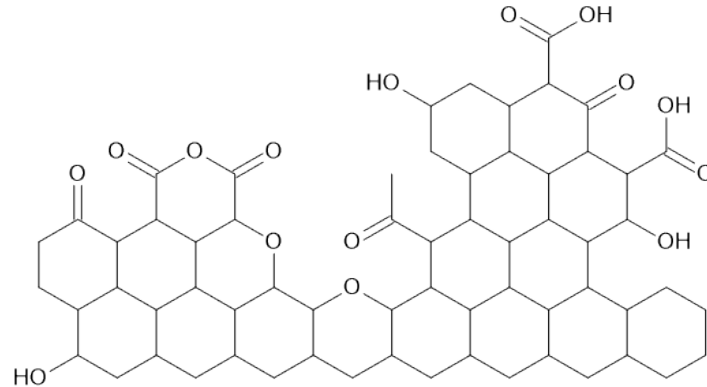


FIGURA 2.3: Estrutura molecular de um carvão ativado
Fonte: Autor

Comercialmente, pode ser encontrado em pó (CAP) ou granular (CAG). A diferença reside nas granulometrias, pois o primeiro apresenta partículas de tamanho 20 - 50 μm , enquanto o diâmetro médio do segundo varia entre 0,5 - 3,0 mm. A aplicação de determinado tipo é função de aspectos econômicos e sazonalidade do poluente a ser removido. Ou seja, o uso de carvão ativado granular é justificável quando doses elevadas do adsorvente em pó são necessárias durante períodos longos, isto é, quando o contaminante é perene no efluente [23].

O emprego de carvão ativado permite remover solventes aromáticos, pesticidas, moléculas alquiladas e hidrocarbonetos de grande peso molecular com facilidade. Logo, a aplicação dessa tecnologia para tratar lixiviado de aterro sanitário é recorrente, principalmente para a redução de compostos persistentes. [26]. Destaca-se que esse método também pode ser utilizado tanto como pré-tratamento quanto pós-tratamento, assim como os POA. A remoção de DQO é satisfatória, porém pode-se ter o consumo elevado do adsorvente [28].

Vale frisar que esse processo apresenta limitações e, assim como ocorre para a ozonização, seu uso indiscriminado é desaconselhável. Além da logística de transporte de quantidades expressivas de material finamente particulado, o carvão pode ser difícil de regenerar e demandar disposição final adequada como resíduo classe I [6]. Sabe-se que a atividade de um material regenerado é menor que de um novo e, em tratamento de efluentes, dificilmente se aplica um carvão regenerado, pois corre-se o risco de poluentes ainda presentes nos poros serem dessorvidos [26].

Por fim, objetivando o melhor desempenho alcançável da adsorção com carvão ativado, é necessário atentar-se a alguns parâmetros relevantes na operação, explanados a seguir:

pH

O valor de pH determina a distribuição de cargas superficiais no sistema, sendo assim um dos principais fatores que impacta o desempenho da técnica. O ajuste adequado deste parâmetro pode provocar um cenário onde o contaminante e o adsorvente tem cargas opostas, facilitando o processo. Como o carvão ativado tende a apresentar carga neutra em meios ácidos e a maioria dos compostos orgânicos, carga negativa em $\text{pH} = 7$, a acidificação favorece a adsorção [23].

Temperatura

Sabe-se que as moléculas tendem a vibrar mais intensamente em temperaturas altas. Desse modo, a capacidade de adsorção do carvão ativado diminui com o aumento de tal parâmetro. Entretanto, sua elevação reduz a viscosidade da água, o que facilita a difusão mássica dos poluentes. Portanto, o estudo de temperatura em que se determina o ponto no qual a maior massa de adsorvente é imobilizada por massa de adsorvato se faz necessário [23].

Estado da arte

Os benefícios potenciais da aplicação de carvão ativado granular ao lixiviado pré-tratado por ozonização foram investigados. Inicialmente, o estudo verificou a capacidade de adsorção do CAG diante do percolado bruto e, depois, realizou experimentos com diferentes dosagens do adsorvente, monitorando índices de contaminantes ao longo do tempo. Os resultados salientam que até 90% da DQO foi removida com uma dose de 30 g/L em, aproximadamente, 120 h. A quantidade de orgânicos remanescentes foi suficiente para que esse efluente pudesse ser tratado em conjunto com esgoto sanitário. Para mais, a biodegradabilidade também foi incrementada frente à adsorção de metais pesados [30].

O tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Gramacho/RJ foi conduzido em uma planta equipada com sistema biológico combinado com adsorção em carvão ativado. O estudo da adsorção foi realizado em ensaios de 24 h, uma vez que com 2 h, como recomenda a norma ASTM 3860, resultados pouco significativos foram observados. A análise dos dados desses experimentos foi feita através do ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir. Utilizando 5 g/L de CAP, a autora verificou 42,1% e 40% de redução na DQO e na absorbância a 254 nm, respectivamente [24].

A eficácia de adsorção do carvão ativado granular como pós-condicionamento foi examinada utilizando o lixiviado do aterro sanitário de Rolândia/PR, que é considerado de idade madura. Inicialmente, o adsorvente que propiciou a melhor redução na cor foi selecionado para a etapa com o efluente de interesse. Adiante, leitos filtrantes com o CAG selecionado na fase anterior foram utilizados para tratar

o chorume em um sistema contínuo. Os resultados apontaram 94 - 100% de remoção na cor, 45 - 76% de DQO e 23 - 67% de carbono orgânico total, ratificando o potencial da tecnologia aplicado a matrizes ricas em poluentes recalcitrantes [21].

Recentemente, avaliou-se a eficiência do carvão ativado em pó para remover compostos recalcitrantes no percolado de um aterro sanitário carioca com características intermediárias. Os experimentos foram feitos em 24 horas e variaram a concentração de CAP. A pesquisa apontou que o lixiviado apresentou menores concentrações de persistentes nos ensaios com maior quantidade de carvão. Contudo, 10 ou 20 g/L de adsorvente, doses avaliadas no trabalho, podem ser economicamente inviáveis dependendo do volume de líquido a ser tratado [15].

Capítulo 3

Materiais e métodos

Neste capítulo, são descritos os métodos e materiais utilizados em cada variante do tratamento de lixiviado em estudo, que foram realizadas no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTARE) da Escola de Química/UFRJ.

A configuração de experimentos adotada está separada de acordo com as tecnologias aplicadas. Inicialmente, cogitou-se a possibilidade de incluir um bloco de experimentos com o pH na faixa ácida para se avaliar as eficiências da ozonização, porém considerando os resultados encontrados na literatura e o volume de lixiviado disponível, optou-se por suprimir essa condição.

3.1 Lixiviado

Neste trabalho, usou-se o lixiviado provindo de uma central de resíduos sólidos da região metropolitana do Rio de Janeiro. Recolheram-se duas amostras de chorume distintas a partir da lagoa de equalização da estação de tratamento do aterro, assim denominado *efluente bruto*. Como os ensaios de ozonização consumiram um volume de lixiviado muito maior que os experimentos adsortivos, destinou-se uma bombona para cada método. Desse modo, a ozonização condicionou uma amostra; e o carvão ativado, a outra.

O lixiviado foi caracterizado com base nos valores dos parâmetros discutidos na seção 3.2. Qualitativamente, também foi possível notar a diferença de cor no líquido, tanto antes quanto após os condicionamentos. Em consonância com o item 2.2.2, como a composição do percolado varia com o tempo, o exame dos valores obtidos após os dois tratamentos foi feito de forma percentual, ou seja, a variação de uma grandeza após a depuração em relação ao lixiviado bruto correspondente.

3.2 Caracterização do efluente

As grandezas aferidas das amostras brutas e tratadas foram pH, demanda química de oxigênio (DQO) e absorvância em 254 nm (Abs_{254}). Para isso, lançou-se mão dos métodos analíticos estabelecidos pela Associação Americana de Serviços de Água (*American Water Works Association* [29]). Os parâmetros medidos, seus respectivos métodos e o equipamento correspondente estão organizados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1: Parâmetros usados na avaliação do lixiviado e seus respectivos métodos e equipamentos.

Parâmetro	Equipamento	Método
pH	pHmetro microprocessador Quimis	4500-B
DQO	Reator Hach e Espectrofotômetro DR2800	5220-D
Abs_{254}	Shimadzu UV mini 1240	5910-B

Para além dos supracitados, mediu-se um parâmetro extra de grande relevância caso exista algum sistema de filtro à jusante das tecnologias estudadas. O índice de incrustação (*modified fouling index - MFI*) mensura a resistência que um efluente apresenta durante sua filtração em função do depósito de sedimentos no meio filtrante. Para tal, o líquido é forçado através de uma membrana com $0,45 \mu m$ a uma pressão de 30 psi em um equipamento específico, tal qual ilustrado na Figura 3.1.



FIGURA 3.1: Equipamento para aferição do índice de incrustação.

Fonte: Autor

A coleta de dados aconteceu como orienta o algoritmo para a medição dessa gran-

deza, ou seja, deve ocorrer a 25°C, e o volume acumulado de permeado, anotado a cada 30 s a partir do instante em que se atinge a pressão de operação, não excedendo 20 minutos. A partir dessas informações, constrói-se um gráfico do inverso da taxa de filtração (t/V) em função do volume de permeado (V). O índice de incrustação é dado pelo valor da derivada na região linear da curva, que, fenomenologicamente, representa a etapa de formação da torta, porém sem sua compressão. Logo, quanto maior for o MFI, maior será a inclinação da reta e mais incrustante será o efluente, como evidenciado na Figura 3.2.

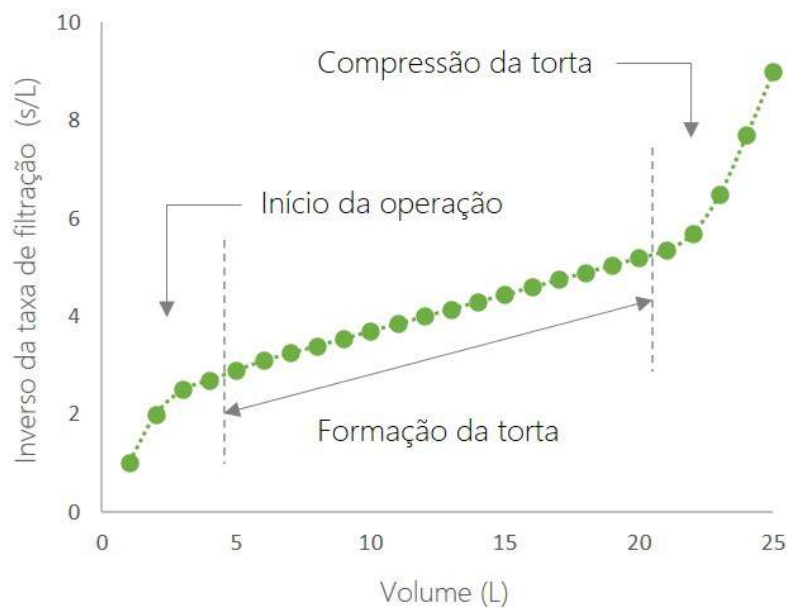


FIGURA 3.2: Curva típica de análise do índice de incrustação.

Fonte: Autor

3.3 Ozonização

A unidade de ozonização do LabTARE é constituída por gerador e analisador de O_3 , reator tipo batelada alimentada, separador gás-líquido, absorvedores de ozônio residual e peças de conexão e controle. Os experimentos foram divididos de acordo com o pH inicial da amostra, ou seja, separados em um grupo neutro e outro alcalino. Cada grupo foi constituído por 3 réplicas, de modo a reduzir as disparidades e erros que porventura poderiam retratar indevidamente a realidade. Todos os ensaios foram conduzidos na temperatura de 23°C e com 1 L de amostra do percolado. A Figura 3.3 traz um fluxograma simplificado com os principais itens da planta.

Os experimentos foram conduzidos alterando o pH inicial da amostra, por meio de volumes ínfimos de soluções aquosas concentradas de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. O tempo de reação foi determinado através de cálculos estequiométricos

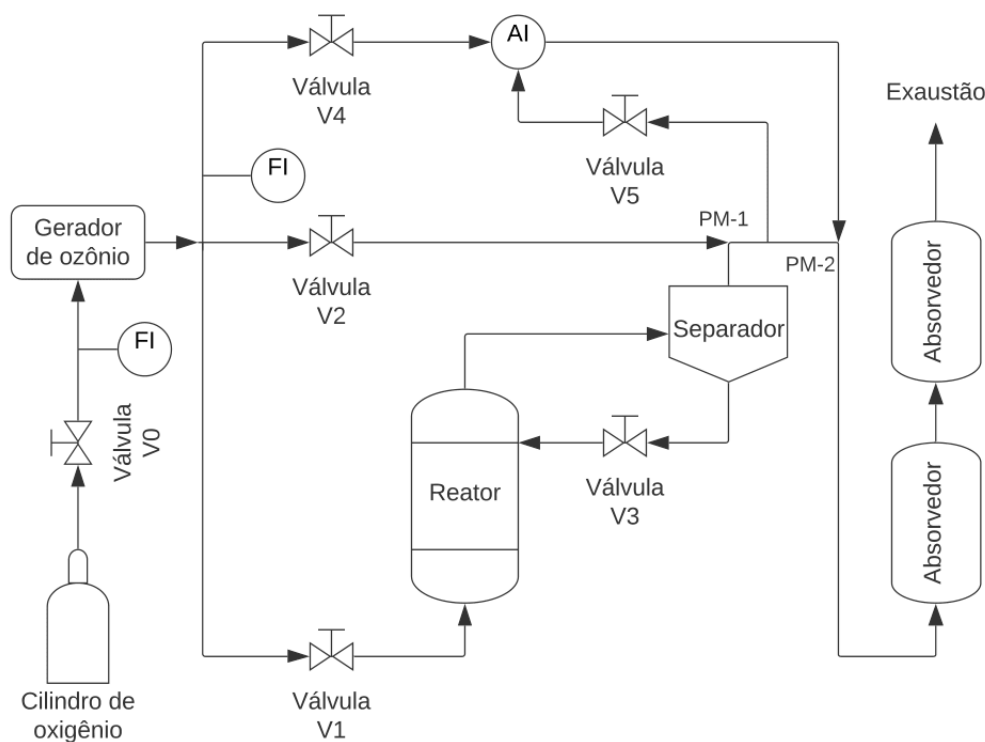


FIGURA 3.3: Fluxograma da unidade de ozonização do LabTARE.

Fonte: Autor

com base na vazão de alimentação do gás e da leitura do analisador para fornecer 6 g/L de O_3 ao meio reacional. Vale ressaltar que o valor final obtido representa um tempo de residência médio, pois dada a oscilação da concentração de alimentação de ozônio ao reator, a conta foi refeita múltiplas vezes ao longo do ensaio para assegurar a dose mínima correspondente com segurança.

Antes do início da reação, a amostra de lixiviado passa pelo ajuste de pH e, em seguida, é transferida para o reator, cuja capacidade nominal é de 2 L. Uma vez com o vaso vedado e as conexões corretamente montadas, a operação pode ser iniciada. O aporte gasoso da unidade é suprido por um cilindro com oxigênio a 99,5% e 9 psi que, por exigências do fabricante do gerador de ozônio, destina $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ do fluido para essa máquina. Este equipamento produz o ozônio através do efeito corona e possui um controlador da potência da descarga elétrica, o que permite gerar correntes mais ricas ou diluídas em O_3 . Em todos os experimentos, o gerador trabalhou em sua potência máxima.

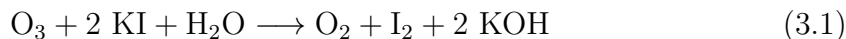
Na configuração que afere a concentração de ozônio alimentado ao reator, ou seja, válvula V4 aberta e V5 fechada, ao sair do gerador, o gás é direcionado para um divisor, onde uma pequena fração é enviada ao analisador IN USA modelo H1 e o restante, ao vaso reacional. Usualmente, a leitura nesse arranjo oscila entre 33

a 42 g.m^{-3} de ozônio. O gás de exaustão do analisador é conduzido ao ponto de mistura PM-2, onde é incorporado aos remanescentes da reação.

O ozônio entra no reator através de um difusor posicionado em sua base, responsável por criar bolhas de modo a facilitar a transferência do oxidante para a fase líquida. Nos instantes iniciais de operação, uma quantidade considerável de espuma é formada e carregada junto com os gases de exaustão. A questão é que porções da amostra também saem da zona de reação. A solução proposta consiste em um separador gás-líquido para permitir o acúmulo e a condensação da espuma no fundo enquanto os gases fluem livremente pela saída superior. Com isso, é possível recircular esse material quando condensado de volta para o reator em intervalos regulares de tempo ou conforme demanda.

Nessa etapa, o cronômetro é interrompido, fecha-se a válvula V1 e abre-se as válvulas V2 e V3, desviando a corrente rica em ozônio do gerador para o ponto de mistura PM-1, na saída do coletor. Desse modo, a fase condensada no separador escoava livremente de volta para o reator através da linha valvulada de retorno. Ao final da recirculação, fecha-se as válvulas V2 e V3, abre-se a válvula V1 e torna-se a contar o tempo, retornando à condução normal do ensaio.

Após sair do vaso de separação, a exaustão pode ter dois caminhos. O comum é que ela passe pelo ponto de mistura PM-2, onde é misturada à saída do analisador, e siga para o absorvedor de ozônio residual. Entretanto, caso a configuração objetive aferir a quantidade de O_3 na saída do reator, esses gases são enviados ao analisador e, depois, para a lavagem. Tal arranjo é atingido através da abertura da válvula V5 e fechamento da válvula V4. Para encerrar a trajetória do gás através da unidade, dois absorvedores de ozônio residual, que operam de acordo com a reação 3.1 e soluções de iodeto de potássio a 40 g.L^{-1} , estão posicionados em série, cuja saída é eliminada na capela de fluxo. A troca da solução aquosa de iodeto de potássio é feita quando a cor castanho-vivo morre e se torna incolor, indicando que todo o iodeto foi consumido.



Já que o lixiviado pode sofrer descaracterização durante a estocagem, ou seja, alguns parâmetros podem ser alterados, aferiram-se as variáveis monitoradas antes e após cada réplica da ozonização. Logo, reportaram-se os resultados de eficiência tendo como ligação os valores referentes ao percolado bruto coletados imediatamente antes de cada ensaio.

3.4 Adsorção

Em contraponto à unidade de ozonização, o aparato necessário para a etapa com carvão ativado é bem simples. Os experimentos de adsorção foram feitos em frascos Erlenmeyer de 250 mL, mantidos em homogeneização constante segundo a norma ASTM D 3860-98, em mesa agitadora adequada.

Para se determinar a capacidade adsorptiva do carvão utilizado (CAP NORIT), diferentes massas desse material, variando de 0,05 g até 10,00 g, foram pesadas em balança analítica e colocadas no interior dos recipientes. Transferiu-se, então, uma alíquota de 100 mL de percolado aferida em proveta para cada vaso, vedou-se a abertura e iniciou-se o teste. A frequência de agitação configurada foi de 160 rotações por minuto e a temperatura do ambiente ficou em torno de 23°C durante as 47 h de teste, sustentada por aparelho de ar condicionado. Embora a norma utilizada coloque que 2 h são satisfatórias para se considerar estado estacionário, com base nas reportagens da literatura, o sistema ficou em contato por um tempo maior, visto que a complexa composição do lixiviado poderia lentificar a cinética do processo [1, 15]. Ao término do tempo estipulado, a mesa foi desligada, o conteúdo de cada frasco, filtrado a vácuo com papel filtro, e o volume de tratado, armazenado em tubos para ser analisado.

Vale destacar que os procedimentos analíticos inicialmente empregados nos testes para determinar a capacidade adsorptiva do carvão foram apenas a DQO e a absorvância em 254 nm, em função do volume de lixiviado disponível frente a quantidade desse material necessária para se avaliar o MFI de uma única condição. A seleção desse estado foi feita através de leitura da quantidade de adsorvente que forneceria uma concentração de DQO igual a 200 mg/L no equilíbrio, presente nas isotermas levantadas com os dados das análises anteriores. Com isso, o índice de incrustação foi quantificado apenas para uma única situação. Para determinar essa grandeza na condição selecionada, uma versão do experimento original foi preparada em maior escala, isto é, calculou-se tanto o volume de lixiviado quanto a massa de carvão de modo a se obter, aproximadamente, 750 mL de tratado ao final do processo.

Nesta etapa, realizou-se a avaliação das variáveis monitoradas, também, antes e após cada réplica, visando a redução de erros por eventual alteração na amostra. Desse modo, reportaram-se os resultados de eficiência de forma percentual sempre com relação ao bruto correspondente.

Capítulo 4

Discussão de resultados

As variáveis resposta monitoradas durante os experimentos são apresentadas e debatidas neste capítulo. Os valores aqui apresentados consistem de média aritmética, onde cada elemento é o valor daquele parâmetro referente a cada réplica. As curvas de filtração e isothermas de adsorção estão organizadas no anexo.

Para além das variáveis acompanhadas, a partir de uma análise qualitativa visual, também foi possível perceber a mudança de coloração nas amostras durante os processos de depuração. Sabe-se que os ácidos húmicos estão presentes em altas concentrações no percolado e tais compostos são um dos principais responsáveis por conferir a coloração marrom ao efluente [20]. Logo, pode-se inferir que tanto a rota oxidativa quanto a adsortiva são bastante competentes na remoção dessas substâncias, uma vez que entregaram tratados com coloração notavelmente menos acentuada.

4.1 Caracterização do lixiviado

O lixiviado bruto foi analisado com base em quatro variáveis: pH, DQO, absorvância 254 nm e índice de incrustação. É necessário frisar que a amostra utilizada para os experimentos com carvão ativado não passou pela aferição de MFI, uma vez que não ocorreu a comparação desse parâmetro com o tratado. A Tabela 4.1 traz os valores medidos.

TABELA 4.1: Parâmetros de caracterização do lixiviado

Amostra	pH	DQO (mg/L)	Abs ₂₅₄	MFI (s/L ²)
1	7,07 ± 0,01	2177 ± 36	24,95 ± 0,01	3343527 ± 84332
2	7,90 ± 0,01	1282 ± 36	15,1 ± 0,01	Não aferido

Embora esteja em operação desde 2012, a caracterização do chorume evidenciou que o aterro em questão já pode ser considerado de idade avançada, ou seja, produ-

zindo um lixiviado de alta demanda química de oxigênio e pH levemente alcalino. Pode-se observar, também, a reduzida biodegradabilidade com base nas medidas de absorvância em 254 nm, pois retratam as concentrações de aromáticos, mesmo que indiretamente.

O valor substancial do índice de incrustação coloca em voga a preocupação com a qualidade da depuração que precisa ser atingida para não colmatar muito rapidamente uma unidade de filtração com membranas. Novamente, os ácidos húmicos e fúlvicos, juntos a uma classe de moléculas de geometria complexa e massa molar elevada, causam esse processo e são majoritariamente refratários aos tratamentos comumente empregados nas ETEs. Todavia, processos mais refinados como a adsorção e a oxidação avançada podem ser capazes de limitar o teor dessas espécies [Gripa2020 , 15].

4.2 Ozonização

Realizaram-se os ensaios de ozonização determinando-se o tempo necessário para que entrassem 6 g de O₃ por litro de lixiviado bruto na unidade pelo gás de alimentação, variando-se o pH inicial da alíquota a ser tratada, o que resultou em, aproximadamente, 35 minutos de reação. O grupo de amostras neutras apresentou pH médio de (7,12 ± 0,01), ao passo que nas amostras alcalinizadas, esse parâmetro foi avaliado em (9,52 ± 0,01). Os resultados coletados após a ozonização estão organizados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2: Variáveis resposta do tratamento com ozônio

Grupo	Réplica	DQO (mg/L)	Abs ₂₅₄	MFI (s ² /L)
Neutro	1	1013 ± 36	7,68 ± 0,01	40769 ± 10976
	2	1033 ± 36	7,24 ± 0,01	35230 ± 10976
	3	1068 ± 36	6,98 ± 0,01	56395 ± 10976
Alcalino	1	1114 ± 36	6,93 ± 0,01	66643 ± 21804
	2	1101 ± 36	7,09 ± 0,01	109723 ± 21804
	3	1086 ± 36	7,17 ± 0,01	94041 ± 21804

De imediato, pode-se perceber que os resultados entregados pelo condicionamento com pH na região neutra foram melhores que os aferidos com as amostras inicialmente alcalinas. Esse cenário representa um ânimo para os investimentos nesta tecnologia, visto que o ajuste de pH do lixiviado que chega à estação para ser tratado com essa tecnologia pode ser conseguido com pequenas quantidades de reagentes ou até mesmo supérfluo. Dependendo da escala e da quantidade de efluente bruto a ser tratado, os custos com soluções corretoras de pH podem ser inconvenientes a ponto de se optar por outra rota de depuração.

Com o objetivo de facilitar a análise dos resultados, construiu-se a Tabela 4.3 com as eficiências médias das três réplicas para cada variável resposta. A proximidade dos resultados indica que ambas as condições, neutra e alcalina, provocaram taxas de reação dos poluentes com o agente oxidante similares. Entretanto, há algumas diferenças que podem ser discutidas.

TABELA 4.3: Eficiência média após tratamento com ozônio

Eficiência	Grupo neutro	Grupo alcalino
Redução de DQO (%)	52,3	49,5
Redução de Abs ₂₅₄ (%)	70,7	71,7
Redução de MFI (%)	98,7	97,3

Teoricamente, matrizes mais alcalinas favorecem maiores eficiências de remoção das variáveis estudadas. Entretanto, os resultados revelam que os parâmetros avaliados atingem valores bastante próximos nos dois casos, se apresentando mais atrativamente no grupo neutro, por exemplo, diante da redução do índice de incrustação.

Como discutido na seção 2.3, em meios com $\text{pH} < 4$, o O_3 reage majoritariamente através do mecanismo direto, enquanto em meios básicos, ou seja, $\text{pH} > 10$, a degradação ocorre preferencialmente de maneira indireta. Na região de neutralidade, o ozônio pode tanto permanecer em sua forma molecular quanto ir a $\bullet\text{OH}$, e a reação ocorrer através das duas rotas, portanto.

A seletividade do ozônio diante de aromáticos favorece a atenuação da concentração desses compostos, apontada através da espectrofotometria a 254 nm. Essa redução tem vínculo, pois, com o mecanismo direto, uma vez que a chance de a molécula de O_3 reagir com um composto de cadeia linear é bem menor neste caso. Destaca-se que o radical hidroxila também é capaz de converter os compostos aromáticos, aumentando a remoção de Abs₂₅₄, portanto. Como o percolado apresenta inúmeros compostos passíveis de serem degradados por esse radical, é mais provável que essas reações ocorram que a de perda de aromaticidade.

Já as reduções de DQO e MFI podem estar correlacionadas com o mecanismo indireto. Sabe-se que os aromáticos são também responsáveis por elevar a resistência à filtração do tratado, porém esses compostos perdem sua aromaticidade após reação de abertura do anel, que pode ocorrer com O_3 ou $\bullet\text{OH}$. Agora, sob a forma de cadeias alifáticas, o radical hidroxila tem oportunidade de atacá-las, oxidá-las e até mineralizá-las, tornando-as mais simples, o que explica as reduções nessas duas variáveis.

Os compostos húmicos e fúlvicos, dois dos grandes responsáveis pelo poder incrustante, entretanto, são degradados seletivamente pela rota indireta. Isto é, reagem preferencialmente com o radical hidroxila até sua mineralização ou podem

ser apenas parcialmente oxidados. De todo modo, a segmentação dessas grandes moléculas em partes menores e mais elementares reduz a resistência ao escoamento através da membrana.

Apesar de se atingir excelentes eficiências de redução no índice de incrustação, alguma outra tecnologia seria necessária após a unidade de ozonização para enquadrar o tratado em uma faixa razoável dessa variável. Naturalmente, deve-se avaliar o sistema de filtração utilizado, bem como a frequência de manutenção necessária. Para ilustrar, efluentes com MFI (valores em s^2/L) na faixa de 0 a 10 podem passar por nanofiltração, enquanto membranas de osmose inversa requerem uma faixa mais seleta: 0 a 2 [13].

Pode-se inferir que os resultados ligeiramente menores na condição alcalina tem elo com a presença de sequestrantes. A alteração da distribuição das cargas do meio para que o valor de pH seja maior faz com que as espécies químicas também sofram essas mudanças elétricas. Em $pH \approx 9$, por exemplo, os íons do ácido carbônico estão na forma de hidrogenocarbonato, preferencialmente, que reage com o $\bullet OH$, inativando-o e reduzindo, assim, a eficiência do tratamento.

Para mais, os números mais satisfatórios em meio neutros podem ter relação com a composição do chorume utilizado. Sabe-se que o tratamento com ozônio do lixiviado da central de resíduos de Badajoz/ES, caracterizado como típico de aterro estabilizado, entregou melhores eficiências com matrizes acidificadas, apesar de os resultados serem próximos nas demais condições. O autor propôs que o percolado era rico em aromáticos, os quais são transformados preferencialmente com o O_3 . Dado o caráter não-seletivo das reações via radical livre com $\bullet OH$, essa espécie foi, provavelmente, consumida em reações paralelas e de pouca importância ou anulada por sequestrantes [30].

Estudos anteriores ratificam que a depuração com ozônio é, de fato, bastante eficiente na redução da recalcitrância do lixiviado, porém torna-se necessário o acoplamento da oxidação avançada com outra tecnologia para que o tratado deixe a unidade enquadrado nos padrões de lançamento vigentes. Por certo, houve oxidação parcial dos compostos persistentes, mas o aumento da biodegradabilidade não foi observado, o que sugere que esses produtos intermediários ainda são tóxicos ou demasiadamente complexos para serem metabolizados [7].

Com o objetivo de aumentar as conversões no processo, um outro estudo sugere que o tempo de reação seja prolongado. Novamente, a oxidação avançada foi capaz de consumir uma parte da carga orgânica, mas os compostos resultantes permaneceram refratários ao tratamento biológico. Para contornar esse impasse, uma maior dose de O_3 entraria no sistema, capaz de promover a oxidação completa das espécies mais complexas, porém o custo com o processo pode ficar inoportuno [32].

Dessa maneira, em face dos resultados obtidos, torna-se relevante quantificar a presença de sequestrantes na amostra antes de submetê-la à oxidação com ozônio e até abrandá-la, caso necessário. Esse processo auxiliaria na contenção da probabilidade de as reações radicalares serem desperdiçadas com poluentes que podem interferir na cinética de degradação, disponibilizando maiores quantidades de $\bullet\text{OH}$ para as transformações de interesse.

Com base nos resultados coletados neste trabalho, reporta-se que o condicionamento do lixiviado através da ozonização foi regular e satisfatório. A redução de cor, detectada apenas visualmente, foi significativa, o que indica a provável viabilidade da aplicação dessa tecnologia para remover compostos húmicos e fúlvicos, apesar de a remoção de carga orgânica ter sido mediana. Os percentuais elevados obtidos no teste de MFI indicam que grande parte do potencial incrustador do lixiviado foi solucionado, todavia ainda insuficiente para evitar a colmatação frequente de um sistema de filtros à jusante da unidade.

4.3 Adsorção

Os resultados referentes aos ensaios com carvão ativado para se determinar a capacidade adsorptiva e levantar as isotermas de adsorção estão organizados na Tabela 4.4. Uma vez que esses experimentos foram conduzidos em duplicata, cada entrada da tabela apresenta a média aritmética dos valores obtidos nas duas réplicas.

TABELA 4.4: Eficiência de remoção com carvão ativado

Massa de carvão (g)	DQO (mg/L)	Remoção de DQO (%)	Abs ₂₅₄	Remoção de Abs ₂₅₄ (%)
$0,0496 \pm 10^{-4}$	1099 ± 36	15,1	$11,52 \pm 0,01$	32,3
$0,0997 \pm 10^{-4}$	952 ± 36	33,3	$8,67 \pm 0,01$	52,2
$0,1997 \pm 10^{-4}$	673 ± 36	56,2	$5,48 \pm 0,01$	76,1
$0,5001 \pm 10^{-4}$	375 ± 36	76,0	$2,08 \pm 0,01$	88,8
$0,9998 \pm 10^{-4}$	237 ± 36	82,5	$1,33 \pm 0,01$	92,6
$2,0000 \pm 10^{-4}$	167 ± 36	88,8	$0,87 \pm 0,01$	95,4
$4,9992 \pm 10^{-4}$	122 ± 36	89,1	$0,54 \pm 0,01$	97,1
$10,0018 \pm 10^{-4}$	129 ± 36	88,3	$0,36 \pm 0,01$	97,7

É natural de se esperar que a remoção seja maior quanto mais adsorvente for adicionado ao meio. Entretanto, sabe-se que essa tecnologia se torna inviável diante de concentrações descomedidas de carvão, à vista dos custos com a operação. A determinação da capacidade adsorptiva permite que a menor massa possível seja alimentada ao processo sem que o grau de depuração sofra precarização. Para tal,

elaborou-se os gráficos de adsorção do poluente em função da massa de carvão com base nas leituras de DQO e Abs₂₅₄, como ilustra a figura 4.1. As curvas de remoção das variáveis resposta em função da massa de carvão ratificam que quantidades maiores que 2,0 g conferem avanços irrisórios na eficiência, como denota a Figura 4.2.

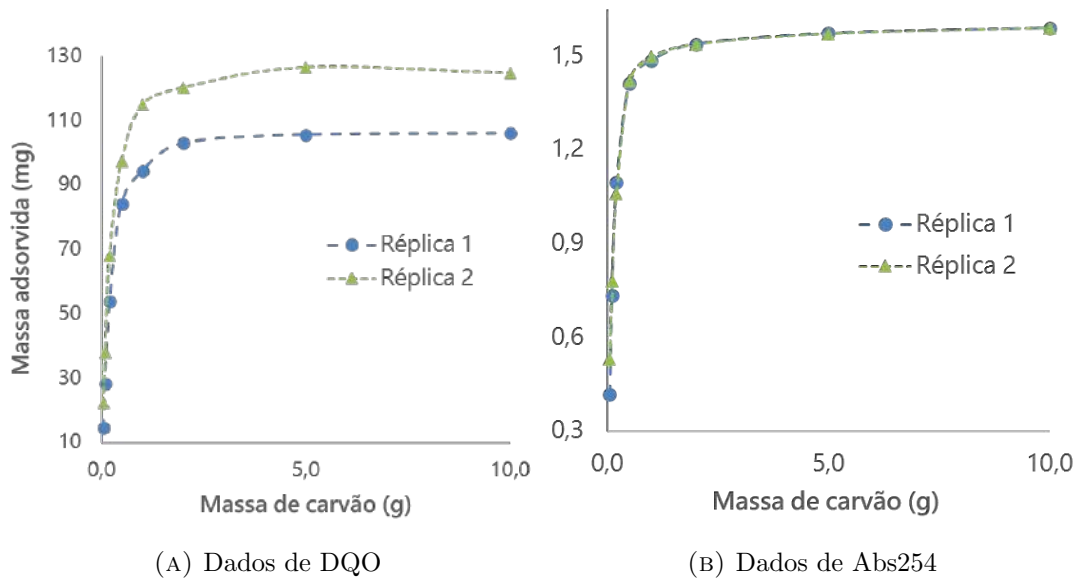


FIGURA 4.1: Variação da massa adsorvida em função da massa de carvão adicionada

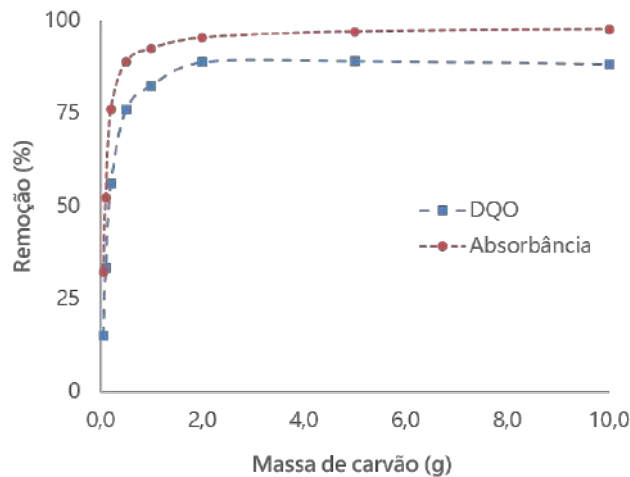


FIGURA 4.2: Percentuais de remoção em função da massa de carvão adicionada

Percebe-se que a partir de 2,0 g de carvão adicionados, a quantidade de adsorvato imobilizada no adsorvente atinge um platô e pouco se altera, portanto, caso massas maiores sejam colocadas em contato com a amostra. Com base nos dados de DQO, aproximadamente 120 mg de poluente adsorvem em cada grama de carvão, enquanto

para o outro parâmetro, esse valor ocorre em torno de 1,5 unidades de absorvância. Pode-se dizer, então, que atingiu-se a capacidade adsorptiva máxima nesta condição ($m = 2,0 \text{ g}$).

A adição de mais adsorvente no ensaio para a determinação do potencial incrustante é inócua, visto que acarretaria em mais custos para o processo, bem como poderia dificultar a filtração do tratado para as análises. Sendo assim, o experimento com maior volume – para fornecer o tratado cujo MFI seria avaliado – foi elaborado sob essa condição, que retornou reduções de demanda química de oxigênio e absorvância 254 nm de, 85,5% e 94,9%, respectivamente. Os valores medidos para o ensaio grande estão em conformidade com os obtidos para a alíquota de 100 mL, ratificando que a eficiência é pouco sensível ao aumento de escala.

Após a passagem da suspensão por filtro para separar o carvão do líquido, o aspecto do tratado em comparação com o lixiviado bruto foi bastante satisfatório, como evidencia a Figura 4.3. Em função da excelência no condicionamento realizado, a quantificação do índice de incrustação se mostrou inviável devido ao rápido consumo de todo o líquido. Durante o ensaio, o manômetro acusou valores abaixo de 15 psi, o que também impediu a condução adequada do experimento. Qualitativamente, entretanto, essa observação ratifica um valor mínimo de potencial incrustante, ou seja, a resistência do efluente a essa operação unitária é mínima.



FIGURA 4.3: Comparação do tratado com o bruto após condicionamento com 20 g/L de carvão ativado

Acredita-se que as moléculas responsáveis por incrustarem e aumentarem a re-

sistência à filtração foram adsorvidas com facilidade em função de seu tamanho e sua concentração. É bastante provável que ácidos húmicos e fúlvicos, um dos responsáveis pela coloração do chorume, tenham sido removidos da matriz por esta técnica sem desembaraço, uma vez que a redução de cor foi bastante significativa.

Na literatura, encontram-se diversos relatos a respeito da boa remoção de carga orgânica através de adsorção com carvão ativado. O estudo de avaliação de aplicação desse processo adsortivo em conjunto com tratamento biológico retornou eficiências de remoção de DQO e Abs₂₅₄ de 42,1% e 40%, respectivamente, com uma dose de 5 g/L de adsorvente [24]. Já com doses maiores, a eliminação de 80% de orgânicos foi alcançada diante de 10 g/L de carvão [8]. Ambos os trabalhos utilizaram o lixiviado do aterro sanitário de Gramacho/RJ como matriz, denotando o êxito no condicionamento desse tipo de efluente.

De modo a se avaliar a interação do carvão com o poluente, levantou-se as isotermas de Freundlich e Langmuir, para cada réplica, com base nos dados de DQO e absorvância. Aqui, cabe uma ressalva: como essas curvas foram construídas a partir de dados semi-quantitativo, elas representam uma extrapolação da realidade, todavia essa metodologia é validada em alguns trabalhos na literatura, o que aprova seu uso com parcimônia [24, 15]. A Tabela 4.5 traz os valores dos parâmetros de cada modelo para cada variável avaliada, bem como os coeficientes de correlação para os respectivos ajustes lineares. As isotermas com as regressões correspondentes estão organizadas na seção A.2.

TABELA 4.5: Constantes das isotermas construídas

Variável	Réplica	Freundlich			Langmuir		
		K_f	$1/n$	R^2	a	b	R^2
DQO	1	0,0105	1,4799	0,9548	-70,9220	-0,0011	0,8574
	2	0,0329	1,3358	0,9816	-128,2051	-0,0010	0,9503
Abs ₂₅₄	1	0,4126	1,1344	0,9761	-2,4420	-0,1198	0,9640
	2	0,4160	1,1953	0,9770	-2,2002	-0,1321	0,9505

A regressão linear com o modelo de Langmuir retornou valores negativos para as duas constantes, o que tira a conotação física da isoterma. Se $a < 0$, a capacidade adsortiva cresce para valores negativos com comportamento hiperbólico. Se $b < 0$, a curva se aproxima do gráfico de uma função ímpar, o que, novamente, é um absurdo físico. Já o modelo de Freundlich foi capaz de ajustar os dados de DQO com mais qualidade, uma vez que o coeficiente de correlação foi o mais próximo de 1 dentre os avaliados.

Na literatura, bons ajustes com o modelo de Freundlich são recorrentes [26]. Dados de DQO e absorvância também foram mais bem representados por esse modelo do que pela equação de Langmuir [24, 15]. Contudo, vale frisar que dados bem

mapeados por essa abordagem indicam que há grande probabilidade de que as premissas utilizadas na dedução da isoterma se façam mais presentes que as adotadas na concepção de Langmuir.

De fato, a adsorção em múltiplas camadas em superfície heterogênea traduz melhor a realidade do fenômeno. Além disso, o decaimento logarítmico da energia dos sítios com a sua ocupação se mostra mais realista, para esse caso, frente aos sítios de mesma energia e sem interação dos adsorvatos entre si. Diante do exposto, a adsorção dos poluentes do lixiviado em questão com carvão ativado é melhor traduzida pela isoterma de Freundlich, fortemente influenciada pelos efeitos da fisissorção.

O tratamento do lixiviado com carvão ativado foi ótimo, removendo aromáticos e carga orgânica com excelência. Particularmente, a redução de cor e a ínfima resistência ao teste de filtração o tornam um processo esplêndido para condicionar o percolado. Vale ressaltar que outros parâmetros precisam ser quantificados para se enquadrar o efluente à legislação ambiental cabível, porém a eficiência da tecnologia nos parâmetros avaliados torna a adsorção altamente atrativa para o percolado.

Capítulo 5

Conclusão

Este projeto teve como objetivo avaliar o desempenho de tecnologias que utilizam ozonização ou adsorção com carvão ativado no tratamento do lixiviado bruto do aterro sanitário de um município da região metropolitana do Rio de Janeiro. Fez-se o acompanhamento dessas técnicas com respeito às reduções em carga orgânica, compostos aromáticos e potencial incrustador, reportados em relação ao percolado bruto correspondente.

O processo oxidativo avançado trouxe bons resultados nos parâmetros avaliados, porém os valores resultantes ainda são insuficientes para que o efluente esteja dentro do padrão de lançamento. Torna-se necessário, portanto, que se avaliem otimizações e alterações a serem implementadas a fim de elevar a conversão nessa unidade sem que o custo-benefício fique demasiadamente oneroso.

A Engenharia Química pode aparelhar a unidade de ozonização com dispositivos que aumentem o transporte de massa da fase gás para a condensada. Difusores mais eficientes, recheios, dispositivos de contato, entre outras soluções, podem fazer com que a molécula de O_3 apresente maior tempo de residência no leito, aspecto que favorece a difusão para o líquido. Com mais ozônio dissolvido, as reações de degradação têm taxas maiores e a eficiência do processo aumenta.

De grande relevância é, também, o processo de abrandamento para que os íons sequestrantes sejam removidos. Baixas concentrações de carbonatos e fosfatos levam a mais radicais livres disponíveis para reagirem com a matriz, ou seja, se atinge maiores conversões na unidade.

O processo adsortivo foi competente na redução das variáveis estudadas, e mais ainda na atenuação da resistência à filtração. Tal tecnologia, diante disso, tem grande potencial para ser colocada a montante de uma unidade de membranas, que seria responsável por concluir o condicionamento do lixiviado para o adequado descarte ou reúso.

Neste caso, faz-se interessante um estudo cinético a fim de se dimensionar, sem superfaturamentos, vazão e reator necessários para o processo. A regeneração do

carvão ativado, embora acarrete menores eficiências após esse processo, também precisa ser avaliada, para se estimar a vida útil dos leitos.

Referências

- (1) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM 3860-98: Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique.*, 2003.
- (2) AMPLA Meio Ambiente. *Relatório de Impacto Ambiental: Central de Tratamento de Resíduos Sólidos de Belford Roxo/RJ*. Rio de Janeiro, 2012.
- (3) ARAUJO, F. V. F. *Estudo do processo Fenton heterogêneo utilizando hematita como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo*. 2008, 183 p., Tese de D. Sc. (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- (4) ASSAD, L., *Aplicação de Política nacional para resíduos sólidos pode transformar lixo em dinheiro*. Ciência e Cultura; vol. 64, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21800/S0009-67252012000300004>. Acesso em: 03 jul. 2020.
- (5) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. *Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2018/2019*. São Paulo, 2019.
- (6) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Norma Brasileira 10.004: Resíduos sólidos - Classificação*, 2004.
- (7) BASTOS, H. B. *Aplicação do planejamento de experimentos em processos de ozonização para tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. 2018, 123 p., Dissertação de M. Sc. (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
- (8) BORGES V. A.; FREITAS, R. A. *Avaliação preliminar do uso de carvão ativado no tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. Resumo de Projeto Final apresentado à Escola de Química, Centro de Tecnologia Mineral: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- (9) BRASIL. Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010, *Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)*.
- (10) CASTILHOS Jr., A. B.; (Coord.), *Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte*. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

- (11) DE MORAIS, J. L. *Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário*. 2005, 229 p., Tese de D. Sc. (Programa de Pós-Graduação em Química) – Setor de Ciências Exatas: Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- (12) DEZOTTI, M., *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*, 1^a ed.; Brasil: E-Papers, 2008.
- (13) DURANCEAU S. J.; TAYLOR, J. S.; ALEXANDER, A., *Membranes: Water Quality and Treatment – A Handbook on Drinking Water*, 6^a ed.; Estados Unidos da América: McGraw-Hill, 2011.
- (14) FENK, K., *Ecotoxicological problems associated with contaminated sites: Review*. Toxicology Letters; vol. 12, pp. 1–13, 2003.
- (15) FERREIRA, V. A. *Aplicação de carvão ativado em pó como etapa de tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. 2019, 118 p., Dissertação de M. Sc. (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.
- (16) FIOREZE, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N., *Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental*. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital/UFSM; vol. 18, n. 1, pp. 79–91, 2014.
- (17) GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A., *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application*. 2^a ed.; Weinheim: Wiley-VHC, 2010.
- (18) GRIPA, E.; COSTA, A. M.; CAMPOS, J. C.; DA FONSECA, F. V., *Ozonation Pretreatment for Reduction of Landfill Leachate Fouling on Membranes: A Response Surface Methodology Analysis*. Processes; vol. 8, pp. 506, 2020.
- (19) IPEA - INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. *Diagnóstico sobre Catadores de Resíduos Sólidos*. Brasília, 2012.
- (20) KANG, K. H.; SHIN, H. S.; PARK, H., *Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications*. Water Research; vol. 36, n. 6, pp. 4023–4032, 2002.
- (21) KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M. B.; JÚNIOR, V. G. A.; GOMES, V. H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E. Y.; KURODA, E. K., *Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado*. Engenharia Sanitária e Ambiental; vol. 19, pp. 235–244, 2014.
- (22) KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T., *Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review*. Environmental Science e Technology; vol. 32, pp. 297–336, 2002.
- (23) LIBÂNIO, M., *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*, 4^a ed.; Campinas: Átomo, 2016.

- (24) MAIA, L. S. *Uso de carvão ativado em pó no tratamento biológico de lixiviado de aterro de resíduos*. 2012, 176 p., Dissertação de M. Sc. (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- (25) MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C., *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*. Applied Catalysis B: Environmental; vol. 37, pp. 1–15, 2002.
- (26) METCALF, L.; EDDY, H. P., *Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos*, 5^a ed.; Estados Unidos da América: McGraw-Hill, 2016.
- (27) MORAVIA, W. G. *Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas*. 2010, 262 p., Tese de D. Sc. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Escola de Engenharia: Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- (28) RENO, S.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; GIVAUDAN, J. G., *Landfill leachate treatment: review and opportunity*. Journal of Hazardous Materials; vol. 150, pp. 468–493, 2008.
- (29) RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, E. D., *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 21^a ed.; Estados Unidos da América: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2005.
- (30) RIVAS, F. J.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; ACEDO, B.; CARVALHO, F., *Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics*. Water Research; vol. 37, pp. 4823–4834, 2003.
- (31) SILVA, A. C. *Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado*. 2002, 126 p., Dissertação de M. Sc. (Programa de Engenharia Civil) – COPPE: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
- (32) TELLES, C. A. S. *Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. 2010, 148 p., Dissertação de D. Sc. (Programa de Engenharia Química) – COPPE: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Apêndice A

Dados experimentais

A.1 Ozonização

A figura A.1 traz as curvas obtidas na determinação do índice de incrustação para as réplicas cujo pH antes do condicionamento foi mantido em torno de 7,0.

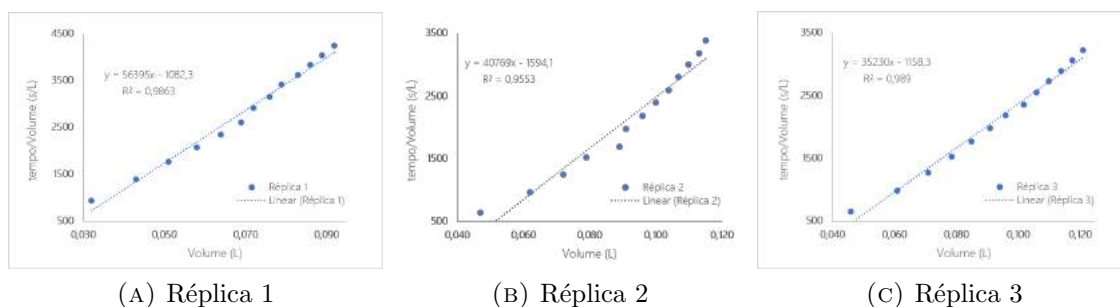


FIGURA A.1: Curvas de filtração dos tratados na condição neutra

A figura A.2 traz as curvas obtidas na determinação do índice de incrustação para as réplicas cujo pH antes do condicionamento foi ajustado em torno de 9,5.

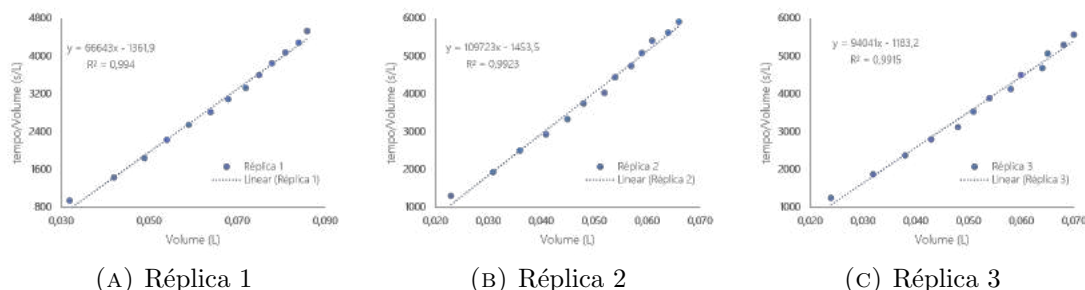


FIGURA A.2: Curvas de filtração dos tratados na condição básica

A.2 Isotermas de adsorção

A figura A.3 mostra as isotermas de Freundlich e Langmuir construídas a partir de dados de DQO para cada réplica, bem como suas respectivas regressões lineares.

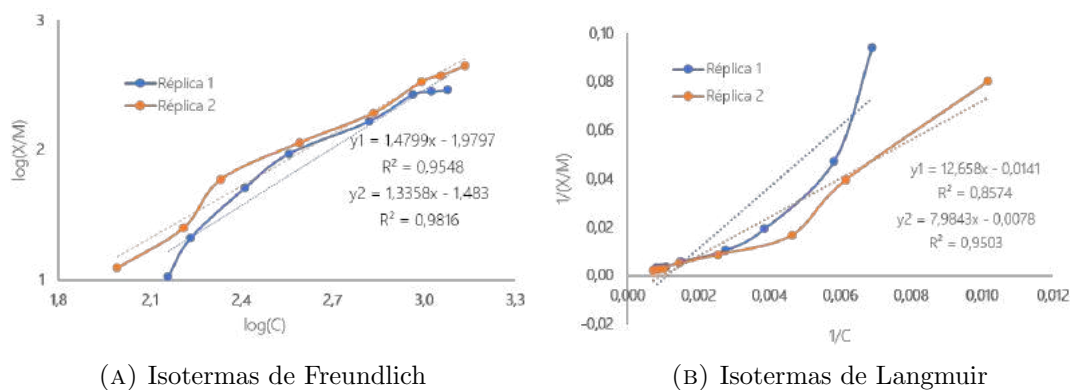


FIGURA A.3: Isotermas de adsorção baseadas na DQO

A figura A.4 mostra as isotermas de Freundlich e Langmuir construídas a partir de dados de absorbância para cada réplica, bem como suas respectivas regressões lineares.

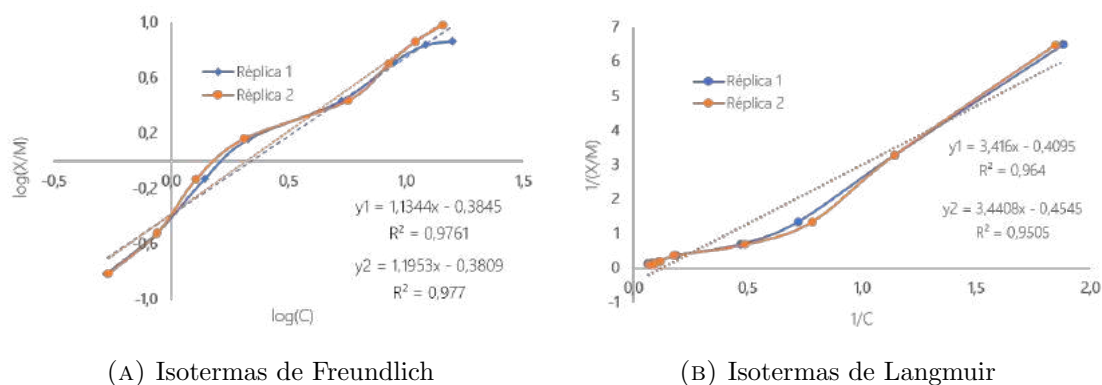


FIGURA A.4: Isotermas de adsorção baseadas na Abs₂₅₄