



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

NAIARA ANGELO GOMES

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO TORRE  
DE *AIR STRIPPING* E ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

CAMPINA GRANDE-PB

2022

NAIARA ANGELO GOMES

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO TORRE  
DE *AIR STRIPPING* E ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Engenharia de Recursos Hídricos e Sanitária

Orientador: Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo  
Coorientadora: Profa. Dra. Veruschka Escarião Dessoles Monteiro

CAMPINA GRANDE-PB

2022

G633g Gomes, Naiara Angelo.  
Tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando torre de *air stripping* e adsorção em leito fixo / Naiara Angelo Gomes. – Campina Grande, 2022.  
205 f. : il. : color.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2022.

"Orientação: Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo;  
Coorientação: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Veruschka Escarião Dessoles Monteiro".  
Referências.

1. Lixiviado de Aterro Sanitário. 2. *Air Stripping*. 3. Efeitos Fitotóxicológicos. 4. Adsorção em Leito Fixo. 5. Semiárido. I. Melo, Márcio Camargo de. II. Monteiro, Veruschka Escarião Dessoles. III. Título.

CDU 628.472:631.432.3(043)

NAIARA ANGELO GOMES

**TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO TORRE  
DE AIR STRIPPING E ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Engenharia de Recursos Hídricos e Sanitária

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Márcio Camargo de Melo  
(Orientador – UFCG)

---

Profa. Dra. Veruschka Escarião Dessoles Monteiro  
(Coorientadora – UFCG)

---

Prof. Dr. Laércio Leal dos Santos  
(Examinador externo – UEPB)

---

Prof. Dr. Camilo Allyson Simões de Farias  
(Examinadora externo – CCTA/UFCG)

---

Prof. Dr. Rui de Oliveira  
(Examinador externo – UEPB)

---

Profa. Dra. Libânia da Silva Ribeiro  
(Examinadora interna – UFCG/PPGECA)

Campina Grande-PB, 18 de fevereiro de 2022.





21/02/2022, às 14:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, de [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael de Oliveira**, Usuário Externo, em 21/02/2022, às 17:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, de [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Melara Angelo Gomes**, Usuário Externo, em 22/02/2022, às 11:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, de [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **WELLINGTON LAURENTINO DOS SANTOS, SECRETÁRIO (A)**, em 22/02/2022, às 12:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, de [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARCO CAMARGO DE MELO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/02/2022, às 13:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, de [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **CAMILLO ALYSON SIMÕES DE FARIAS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 24/02/2022, às 15:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, de [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **VERUSCHKA ESCARIM DOSSOLES MONTEIRO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 02/03/2022, às 13:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, de [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <http://seil.ufmg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador 2097275 e o código CRC D17A58F1.

Ao Altíssimo Senhor, por me erguer quando não tinha mais forças para seguir e por me fazer voar alto como uma águia incansável, permitindo a concretização deste grande Sonho. Também, dedico a minha querida vizinha, Maria Oliveira (*in memoriam*), que mesmo não estando nesta dimensão, sinto a sua proteção.

## AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus, dono da minha vida, por ter trilhado junto comigo um caminho de vitórias, muito além do que eu pensei e planejei. A ti, toda honra e glória.

Ao meu querido e amável esposo, Francisco Ramon, por sempre estar ao meu lado, ajudando-me a seguir em frente e ser perseverante nos meus objetivos. A você, agradeço por todos os momentos que ao longo do Doutorado compartilhamos juntos.

Aos meus pais, Elizete e Nailson, por não terem tido oportunidade de estudar e por serem exemplo de honestidade e coragem, não medindo esforços para contribuir com a minha educação. A todos os meus amados irmãos, Nailton, José Hilton, Nadjane, Josefa e Aparecida, pelas palavras de fortaleza e orações. Vocês são a minha melhor parte.

Aos meus orientados, Prof. Márcio e Profa. Veruschka, pelo acolhimento no grupo de pesquisa e por todos os ensinamentos transmitidos, os quais levarei comigo na vida acadêmica e pessoal. A vocês, agradeço de coração tudo que aprendi e evolui.

A Thais, anjo vivo e incansável que Deus colocou no meu caminho, por ter sido fundamental na execução de todos os experimentos realizados nesta pesquisa. Minha fiel companheira de laboratório, te agradeço por tudo e mais um pouco.

Ao Grupo de Geotecnia Ambiental, especialmente a Elisa, Thaís, Luísa, Wlisses, Danilo, Jeovana Jisla, Manuela, Thiago Fernandes e Amanda Bezerra por toda ajuda nos ensaios laboratoriais e discussões informais dos resultados. A todos os integrantes do subgrupo de físico-química. Vocês são espetaculares.

A profa. Libânia, por suas sábias palavras de força e coragem quando eu mais precisei.

A Samanda, pela amizade compartilhada e por sempre ajudar a sanar minhas dúvidas.

A Elisa, Thaís, Luísa, Danilo, Amanda Bezerra, Jeovana Jisla, Jordan, Samanda e Jeane pelos momentos de amizade, risadas, refeições e companheirismo.

Aos membros da banca avaliadora, Prof. Camilo, Prof. Rui, Profa. Libânia e Prof. Laércio, pelas valiosas contribuições de melhoria prestadas a este trabalho.

Ao prof. William, por toda ajuda na parte de análise estatística dos dados determinados experimentalmente.

A Igor, técnico do Laboratório de Saneamento e exemplar funcionário público, pela sua disponibilidade e gentileza em ajudar-me sempre que precisava.

A Mayara, por ter deixado de fazer suas atividades para me ajudar na elaboração do esquema ilustrativo do sistema de tratamento proposto nesta Tese. Um exemplo de pessoa do bem e de empatia pelo próximo.



Aos funcionários e técnicos do Laboratório de Engenharia de Pavimentos, Ladjane, Ildinho, Jadilson e Arthur, por não medirem esforços para me ajudar sempre que necessário.

As professoras Ana Paula e Líbia, por terem autorizado o uso dos Laboratórios de Análises Químicas e de Engenharia Bioquímica em momentos de pico da Pandemia de COVID-19. Muito obrigada!

A Cecília, por sua solicitude e presteza em plena Pandemia de COVID-19.

A administração do Aterro Sanitário em Campina Grande-PB, em nome do João Azevedo, por colaborar com esta pesquisa.

Ao Prof. André Fiquene, por fornecer água destilada para a realização dos ensaios de laboratório.

Aos professores do PPGECA, que contribuíram com a minha formação acadêmica durante o curso de Doutorado.

Aos funcionários do PPGECA, Welligton e Flávio, por toda a ajudar nas resoluções dos meus processos acadêmicos.

As minhas queridas tias, Nádia e Eliane, pelas orações. À minha prima Jeane, por todas as orações e desejo de conclusão deste Doutorado.

Enfim, estendo meus sinceros agradecimentos a todos que colaboraram incansavelmente, aos que ajudaram pontualmente, bem como aos que me fortaleceram com palavras de restauração e amizade. Todos vocês foram essenciais para a finalização desta pesquisa. Obrigada por tudo!

## RESUMO

O tratamento de lixiviado de aterro sanitário se configura como um dos principais desafios enfrentados na gestão de resíduos sólidos urbanos, em virtude desse subproduto ser heterogêneo e apresentar uma composição complexa e variável. Assim, a presente pesquisa investigou os processos de *air stripping* e Adsorção em Leito Fixo (ALF) para tratar o lixiviado de um Aterro Sanitário localizado no Semiárido Brasileiro. Para isso, confeccionou-se uma torre e colunas de ALF utilizando peças de policloreto de vinila, com dimensões de 1,50 x 0,15 m e 0,70 x 0,05 m (altura total e diâmetro, respectivamente). A torre foi recheada com anéis de eletroduto corrugado de 0,03 x 0,02 m (comprimento e diâmetro interno), tendo como alimentação o fluxo intermitente com recirculação e uma relação gás (G):líquido (L) de 140. Já as colunas de adsorção foram empacotadas com uma composição de Carvão Ativado Granular comercial (CAGc) e Argila Bentonítica cálcica (ABc) determinada por meio de um planejamento fatorial e a taxa de fluxo aplicada variou de 8 a 22 mL min<sup>-1</sup>, para alturas de leito de 0,65 m. Realizaram-se cinco experimentos em batelada (Exp-1, Exp-2, Exp-3, Exp-4 e Exp-5) na torre, enquanto as colunas trataram os efluentes finais resultantes dos Exp-2 (C1), Exp-3 (C2), Exp-4 (C3) e Exp-5 (C4). A razão G:L manteve-se constante no *air stripping*, entretanto, o potencial hidrogeniônico (pH) dos lixiviados foi ajustado para 10 ± 1 e 12 ± 1, com cal hidratada comercial do tipo I (Exp-2 e Exp-3) e hidróxido de sódio padrão analítico (Exp-4 e Exp-5). O desempenho dos métodos de tratamento estudados foi analisado mediante o monitoramento de indicadores físico-químicos e fitotóxicológicos. Com base nos resultados determinados, verificou-se que, nos experimentos realizados na torre, as remoções de Nitrogênio Amoniacal Total (NAT) e os coeficientes de transferência de massa volumétrica (k<sub>La</sub>) foram de 99% e 0,030 h<sup>-1</sup> (Exp-1); 98% e 0,061 h<sup>-1</sup> (Exp-2); 98% e 0,091 h<sup>-1</sup> (Exp-3); 98% e 0,093 h<sup>-1</sup> (Exp-4) e 97% e 0,097h<sup>-1</sup> (Exp-5). As remoções e as capacidades adsorptivas dinâmicas das C1, C2, C3 e C4 diminuíram com o tempo de operação, em função da saturação do leito adsorvente composto por CAGc (75%) + ABc (25%). Logo, as capacidades máximas de adsorção (q<sub>Th</sub>) e as constantes de velocidade de Thomas (K<sub>Th</sub>) do Cr, Cu e Ni, nas colunas de ALF, variaram de 0,84 a 1,59 mg kg<sup>-1</sup> e 0,007 a 0,037 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>; 4,83 a 8,45 mg kg<sup>-1</sup> e 0,02 a 0,011 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>; e 0,32 a 1,59 mg kg<sup>-1</sup> e 0,009 a 0,067 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, respectivamente. Portanto, os métodos *air stripping* e ALF demonstraram ser eficientes e com perspectivas promissoras à aplicação prática, pois, removeram a teores ambientalmente aceitáveis o NAT, Cr, Cu, Ni e reduziram significativamente a demanda química de oxigênio de lixiviado de aterro sanitário de região semiárida.

**Palavras-chave:** Lixiviado de aterro sanitário. *Air stripping*. Efeitos fitotóxicológicos. Adsorção em leito fixo. Semiárido.

## ABSTRACT

The treatment of sanitary landfill leachate has become one of the main challenges in the management of urban solid wastes, because this subproduct is heterogeneous and exhibits a complex and variable composition. Thus, this study aimed to evaluate the use of the air stripping and fixed-bed adsorption (FBA) processes in the treatment of leachate produced in a sanitary landfill located in the Brazilian semiarid region. FBA tower and columns were produced using polyvinyl chloride pieces, with dimensions of  $1.50 \times 0.15$  m and  $0.70 \times 0.05$  m (total height  $\times$  diameter), respectively. The tower was filled with corrugated conduit rings with  $0.03 \times 0.02$  m (length  $\times$  internal diameter), and fed by an intermittent flux with recirculation and gas (G): liquid (L) ratio of 140. The adsorption columns were packed with a mixture of commercial granular activated carbon (GACc) and calcium bentonite clay (BCc), whose percentages were determined by a factorial planning, and the flux rate varied in the range of 8 to 22 mL min<sup>-1</sup> for bed heights of 0.65 m. Five batch experiments (Exp-1, Exp-2, Exp-3, Exp-4, and Exp-5) were conducted in the tower, and the final effluents of Exp-2 (C1), Exp-3 (C2), Exp-4 (C3), and Exp-5 (C4) were treated in the columns. The G:L ratio was maintained constant during the air stripping process, but the hydrogenionic potential (pH) of leachates was adjusted to  $10 \pm 1$  and  $12 \pm 1$  using commercial lime type I (Exp-2 and Exp-3) and sodium hydroxide analytical reagent grade (Exp-4 and Exp-5), respectively. The performance of the methods evaluated was analyzed by monitoring physico-chemical and phytotoxicological indicators. Based on the results, in the experiments conducted in the tower, the total ammoniacal nitrogen (TAN) removal and the volumetric mass transfer coefficients ( $k_{La}$ ) were: 99% and 0.030 h<sup>-1</sup> (Exp-1); 98% and 0.061 h<sup>-1</sup> (Exp-2); 98% and 0.091 h<sup>-1</sup> (Exp-3); 98 % and 0.093 h<sup>-1</sup> (Exp-4); and 97% and 0.097h<sup>-1</sup> (Exp-5), respectively. The removal and dynamic adsorptive capacities of C1, C2, C3, and C4 decreased with the operation time based on the saturation of the adsorbent bed composed of GACc (75%) + BCc (25%). Thus, the maximum adsorptive capacities ( $q_{Th}$ ) and Thomas rate constants ( $K_{Th}$ ) of Cr, Cu, and Ni in FBA columns varied in the following ranges: 0.84–1.59 mg kg<sup>-1</sup> and 0.007–0.037 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>; 4.83–8.45 mg kg<sup>-1</sup> and 0.02–0.011 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>; and 0.32–1.59 mg kg<sup>-1</sup> and 0.009–0.067 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, respectively. Therefore, the FBA and air stripping methods were efficient and have potential to be used in practical applications, as they removed the TAN, Cr, Cu, and Ni contents to environmentally acceptable contents and significantly reduced the chemical demand of oxygen of the leachate from a sanitary landfill in the semiarid region.

**Keywords:** Sanitary landfill leachate. Air stripping. Phytotoxicological effects. Fixed-bed adsorption. Semiarid.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Porcentagem de $\text{NH}_4^+$ e $\text{NH}_3$ em função do pH, a uma temperatura de 25 °C .....	38
Figura 2 – Fluxograma indicando o tipo de tratamento adequado para o lixiviado com base em indicadores químicos .....	45
Figura 3 – Esquema de uma torre de <i>air stripping</i> .....	52
Figura 4 – Etapas do processo de adsorção em sólidos porosos .....	56
Figura 5 – Tipos de isothermas de adsorção.....	62
Figura 6 – Esquema ilustrativo da saturação do leito fixo e da curva de ruptura.....	64
Figura 7 – Localização do Aterro Sanitário em Campina Grande-PB .....	70
Figura 8 – Municípios que depositam resíduos sólidos urbanos no ASCG .....	71
Figura 9 – Células no Aterro em Campina Grande-PB.....	72
Figura 10 – Temperaturas máxima e mínima médias históricas .....	74
Figura 11 – Precipitação média histórica .....	75
Figura 12 – Evaporação média histórica .....	75
Figura 13 – Comportamento hídrico simplificado considerado para a área do ASCG.....	76
Figura 14 – Fluxograma com as etapas metodológicas da pesquisa .....	77
Figura 15 – Etapas metodológicas realizadas para avaliar a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes.....	80
Figura 16 – Equipamentos usados para determinar as composições química e mineralógica dos materiais adsorventes: A) EDX; B) DRX.....	81
Figura 17 – Esquema ilustrativo dos experimentos realizados no planejamento fatorial .....	83
Figura 18 – Lixiviado diluído utilizado nos ensaios de equilíbrio em lote .....	85
Figura 19 – Soluções utilizadas no ensaio de isothermas de adsorção para o cromo: A) Soluções padrões; B) Lixiviados sintéticos .....	85
Figura 20 – Esquema ilustrativo das etapas metodológicas do ensaio das isothermas de adsorção .....	87
Figura 21 – Componentes do Tri-Flex 2 utilizados no ensaio de permeabilidade vertical: A) Painel de controle; B) Câmara de permeabilidade; C) Reservatório de água destilada; D) Reservatório de lixiviado.....	91
Figura 22 – Etapas do ensaio de permeabilidade vertical: A) Montagem do corpo de prova; B) Inserção da membrana de silicone no corpo de prova; C) Câmara de permeabilidade fechada .....	92
Figura 23 – Ensaios de alcalinização: A) CH-I; B) NaOH P.A .....	93

Figura 24 – Sobrenadantes resultantes do processo de alcalinização (pH = 12 ± 1).....	94
Figura 25 – Esquema do sistema <i>air stripping</i> /ALF .....	95
Figura 26 – Recheio da torre de <i>air stripping</i> .....	96
Figura 27 – Extremidade superior da torre: A) Conexões para o recolhimento do gás amônia; B) Distribuidor do afluente.....	97
Figura 28 – Tê sanitário implantado na torre de <i>air stripping</i> : A) Fundo falso; B) Entrada do gás de arraste .....	98
Figura 29 – Resumo ilustrativo do ensaio de fitotoxicidade .....	102
Figura 30 – Colunas de adsorção: A) Compactação do material adsorvente; B) Inserção da camada de algodão e tela de fibra de vidro após compactação do material adsorvente.....	106
Figura 31 – Difrátogramas dos materiais adsorventes.....	115
Figura 32 – Gráficos de Pareto: A) DQO; B) NAT; C) Cr .....	118
Figura 33 – Superfícies de resposta: A) DQO; B) NAT; C) Cr .....	119
Figura 34 – Demanda química de oxigênio: A) Modelos linear e de <i>Freundlich</i> ; B) Eficiência de remoção.....	121
Figura 35 – Nitrogênio amoniacal total: A) Modelos linear e de <i>Freundlich</i> ; B) Eficiência de remoção .....	122
Figura 36 – Cromo: A) Modelos linear, de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i> ; B) Eficiência de remoção .....	122
Figura 37 – Cobre: A) Modelos linear, de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i> ; B) Eficiência de remoção .....	122
Figura 38 – Níquel: A) Modelos linear, de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i> ; B) Eficiência de remoção .....	123
Figura 39 – Modelos cinéticos aplicados à composição de CAGc (75%) + ABc (25%): A) Pseudo-primeira ordem; B) Pseudo-segunda ordem .....	127
Figura 40 – Comportamento da permeabilidade ao lixiviado .....	128
Figura 41 – Quantidades consumidas de CH-I e NaOH P.A para elevação do pH do lixiviado do ASCG coletado na Campanha 3 .....	129
Figura 42 – Cápsulas de porcelana contendo os lodos secos formados na alcalinização: A) CH- I; B) NaOH P.A .....	130
Figura 43 – Comportamento da turbidez nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 realizados na torre de <i>air stripping</i> .....	133
Figura 44 – Comportamento do pH nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 realizados na torre de <i>air stripping</i> .....	134

Figura 45 – Comportamento da alcalinidade total nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 realizados na torre de <i>air stripping</i> .....	136
Figura 46 – Evolução da demanda química de oxigênio nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 realizados na torre de <i>air stripping</i> .....	138
Figura 47 – Desempenho do experimento 1: A) Comportamento e remoção de NAT ao longo do tempo; B) Logaritmo da razão da concentração de NAT.....	139
Figura 48 – Desempenho do experimento 2: A) Comportamento e remoção de NAT ao longo do tempo; B) Logaritmo da razão da concentração de NAT.....	140
Figura 49 – Desempenho do experimento 3: A) Comportamento e remoção de NAT ao longo do tempo; B) Logaritmo da razão da concentração de NAT.....	140
Figura 50 – Desempenho do experimento 4: A) Comportamento e remoção de NAT ao longo do tempo; B) Logaritmo da razão da concentração de NAT.....	140
Figura 51 – Desempenho do experimento 5: A) Comportamento e remoção de NAT ao longo do tempo; B) Logaritmo da razão da concentração de NAT.....	141
Figura 52 – Germinação relativa e crescimento relativo das raízes determinados para o lixiviado do experimento 1: A) <i>Allium cepa</i> ; B) <i>Brassica oleracea</i> .....	145
Figura 53 – Germinação relativa e crescimento relativo das raízes determinados para o lixiviado do experimento 2: A) <i>Allium cepa</i> ; B) <i>Brassica oleracea</i> .....	148
Figura 54 – Germinação relativa e crescimento relativo das raízes determinados para o lixiviado do Experimento 3: A) <i>Allium cepa</i> ; B) <i>Brassica oleracea</i> .....	151
Figura 55 – Germinação relativa e crescimento relativo das raízes determinados para o lixiviado do Experimento 4: A) <i>Allium cepa</i> ; B) <i>Brassica oleracea</i> .....	153
Figura 56 – Germinação relativa e crescimento relativo das raízes determinados para o lixiviado do Experimento 5: A) <i>Allium cepa</i> ; B) <i>Brassica oleracea</i> .....	156
Figura 57 – Curvas de ruptura resultantes do tratamento do lixiviado por ALF para a coluna 1 (Q = 10 mL min <sup>-1</sup> e pH = 9,02): A) Cu e Ni; B) NAT.....	165
Figura 58 – Curvas de ruptura resultantes do tratamento do lixiviado por ALF para a coluna 2 (Q = 18 mL min <sup>-1</sup> e pH = 9,72): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT.....	166
Figura 59 – Curvas de ruptura resultantes do tratamento do lixiviado por ALF para a coluna 3 (Q = 8 mL min <sup>-1</sup> e pH = 10,36): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT.....	166
Figura 60 – Curvas de ruptura resultantes do tratamento do lixiviado por ALF para a coluna 4 (Q = 22 mL min <sup>-1</sup> e pH = 11,80): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT.....	166
Figura 61 – Gráficos lineares do modelo de Thomas para os indicadores (Coluna 1): A) Cu e Ni; B) NAT.....	173

Figura 62 – Gráficos lineares do modelo de Thomas para os indicadores (Coluna 2): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT.....	173
Figura 63 – Gráficos lineares do modelo de Thomas para os indicadores (Coluna 3): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT.....	173
Figura 64 - Gráficos lineares do modelo de Thomas para os indicadores (Coluna 4): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT.....	174

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação das técnicas de tratamento de lixiviado.....	46
Quadro 2 – Eficácia e desempenho de métodos de tratamento físico-químicos e biológicos aplicados ao lixiviado .....	47
Quadro 3 – Vantagens e desvantagens de métodos físico-químicos usados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário .....	49
Quadro 4 – Indicadores físico-químicos monitorados nas CP1, CP2 e CP3.....	78
Quadro 5 – Características físicas das unidades experimentais de tratamento.....	95
Quadro 6 – Protocolo de monitoramento da torre de <i>air stripping</i> .....	100
Quadro 7 – Resumo metodológico do teste definitivo de fitotoxicidade .....	103
Quadro 8 – Protocolo de monitoramento das colunas de adsorção .....	107
Quadro 9 – Testes estatísticos utilizados para o tratamento dos dados .....	108



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições de lixiviados com base em diferentes idades de aterros sanitários ..	33
Tabela 2 – Caracterizações físico-químicas de lixiviados de aterros sanitários brasileiros .....	33
Tabela 3 – Metais pesados em lixiviados de aterros sanitários localizados no semiárido de diferentes países.....	41
Tabela 4 – Resumo de estudos científicos que aplicaram o <i>air stripping</i> para tratar lixiviado de aterro sanitário .....	55
Tabela 5 – Propriedades químicas dos íons amônio, cromo, cobre e níquel.....	57
Tabela 6 – Valores Máximos Permitidos (VMP) de metais para o lançamento de lixiviado tratado em corpo receptor .....	69
Tabela 7 – Dimensões, áreas superficiais, capacidades de armazenamento e períodos de construção das lagoas de acumulação de lixiviado no ASCG.....	73
Tabela 8 – Vazão de lixiviado e carga orgânica volumétrica média aplicada à L1 no decorrer dos meses agosto/2017 a maio/2021 (média ± desvio padrão) .....	74
Tabela 9 – Variáveis e níveis definidos para o DCCR .....	82
Tabela 10 – Matriz de planejamento do DCCR com as codificações dos experimentos .....	83
Tabela 11 – Características iniciais dos lixiviados diluídos utilizados no ensaio de isotermas de adsorção .....	85
Tabela 12 – Teores de $Cr^{3+}$ , $Cu^{2+}$ e $Ni^{2+}$ dos lixiviados sintéticos.....	86
Tabela 13 – Experimentos realizados na torre de <i>air stripping</i> .....	99
Tabela 14 – Classificação qualitativa do grau de fitotoxicidade em função do IG .....	104
Tabela 15 – Experimentos realizados nas colunas de adsorção em leito fixo.....	106
Tabela 16 – Resultados médios determinados para os indicadores físico-químicos analisados nos lixiviados.....	110
Tabela 17 – Propriedades da argila bentonítica cálcica.....	114
Tabela 18 – Composição química elementar dos materiais adsorventes.....	115
Tabela 19 – Respostas do DCCR .....	116
Tabela 20 – Valores de p obtidos com base na ANOVA do DCCR .....	118
Tabela 21 – Valores de pH antes e após o <i>batch test</i> realizado para a determinação das isotermas de adsorção .....	120
Tabela 22 – Coeficientes de distribuição médios ( $K_d$ , médio) e seletividades determinadas experimentalmente.....	124
Tabela 23 – Critérios de ajuste dos modelos isotérmicos.....	125

Tabela 24 – Coeficientes cinéticos dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem .....	127
Tabela 25 – Custos e características dos lodos gerados durante a alcalinização do lixiviado .....	130
Tabela 26 – Desempenho dos alcalinizantes .....	131
Tabela 27 – Relações entre o consumo de alcalinidade total e a redução de NAT nos experimentos realizados na torre de <i>air stripping</i> .....	137
Tabela 28 – Desempenho e taxas de remoção de NAT ( $k_{La}$ ) determinadas nesta pesquisa em relação às evidenciadas por outros autores .....	143
Tabela 29 – Resultados médios (n=3) dos elementos Cr, Cu e Ni .....	144
Tabela 30 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial da germinação relativa (Experimento 1) .....	146
Tabela 31 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial do crescimento relativo das raízes (Experimento 1).....	147
Tabela 32 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial da germinação relativa (Experimento 2) .....	149
Tabela 33 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial do crescimento relativo das raízes (Experimento 2).....	149
Tabela 34 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial da germinação relativa (Experimento 3) .....	151
Tabela 35 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial do CRR (Experimento 3).....	152
Tabela 36 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial da germinação relativa (Experimento 4) .....	155
Tabela 37 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial do crescimento relativo das raízes (Experimento 4).....	155
Tabela 38 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial da germinação relativa (Experimento 5) .....	157
Tabela 39 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial do crescimento relativo das raízes (Experimento 5).....	157
Tabela 40 – Valores de IG e CE <sub>50</sub> para as sementes de <i>Allium cepa</i> e <i>Brassica oleracea</i> .....	159
Tabela 41 – Resumos dos experimentos realizados na torre de <i>air stripping</i> .....	163
Tabela 42 – Pontos de ruptura e exaustão para os experimentos realizados nas colunas de adsorção em leito fixo.....	167

Tabela 43 – Remoção dos indicadores Cr, Cu, Ni, DQO e NAT (Coluna 1).....	169
Tabela 44 – Remoção dos indicadores Cr, Cu, Ni, DQO e NAT (Coluna 2).....	169
Tabela 45 – Remoção dos indicadores Cr, Cu, Ni, DQO e NAT (Coluna 3).....	170
Tabela 46 – Remoção dos indicadores Cr, Cu, Ni, DQO e NAT (Coluna 4).....	170
Tabela 47 – Capacidades adsorptivas dinâmicas obtidas para as C1, C2, C3 e C4 .....	172
Tabela 48 – Coeficientes do modelo Thomas para o Cr, Cu, Ni, DQO e NAT .....	174

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E NOMENCLATURAS

AB	Argila Bentonítica
ABc	Argila Bentonítica cálcica
AF	Ácido Fúlvico
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
AH	Ácido Húmico
ALF	Adsorção em Leito Fixo
As	arsênio
ASCG	Aterro Sanitário em Campina Grande-PB
AT	Alcalinidade Total
BDMEP	Banco de Dados Meteorológicos para Pesquisa e Ensino
BOA	Bactérias Oxidantes do íon Amônio
BON	Bactérias Oxidantes do Nitrito
CA	Carvão Ativado
Ca	cálcio
CAG	Carvão Ativado Granular
CAGc	Carvão Ativado Granular comercial
CaO	óxido de cálcio
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
Cd	cádmio
CE	Condutividade Elétrica
CH-I/CH-III	Cal Hidratada do tipo I ou do tipo III
CH <sub>4</sub>	metano
Cl <sup>-</sup>	Cloreto
Co	cobalto
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	carbonato
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CP1, 2 e 3	Campanhas de lixiviado 1, 2 e 3
Cr	cromo
CTC	Capacidade de Troca Catiônica

Cu	cobre
DBO <sub>5</sub>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios-X
EDX	Florescência de raios-X
ER	Eficiência de Remoção
Fe	ferro
P	fósforo
GGA	Grupo de Geotecnia Ambiental
G/L	relação Gás/Líquido
H	hidrogênio
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	bicarbonato
HELP	Hydrologic Evaluation of Landfill Performance
Hg	mercúrio
H <sub>2</sub> O	molécula da água
INSA	Instituto Nacional do Semiárido
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
k	permeabilidade
K	potássio
KCl	cloreto de potássio
LB	Lixiviado Biodegradável
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LIS	Laboratório de Irrigação e Salinidade
LGA	Laboratório de Geotecnia Ambiental
LPB	Lixiviado Pouco Biodegradável
LS	Lixiviado Sintético
L1, 2, 3 e 4	Lagoa de Acumulação de Lixiviado 1, 2, 3 e 4
MO	Matéria Orgânica
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
Mn	manganês
N <sub>2</sub>	nitrogênio molecular
Na	sódio
NaOH	hidróxido de sódio

NAT	Nitrogênio Amoniacal Total
NBR	Norma Brasileira
Ni	níquel
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	íon amônio
NH <sub>3</sub>	amônia livre, gasosa ou volátil
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitrito
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	nitrato
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
O <sub>2</sub>	oxigênio molecular
P.A	padrão analítico
Pb	chumbo
PB	Paraíba
PE	Ponto de Exaustão
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
POA	Processos Oxidativos Avançados
PR	Ponto de Ruptura
PVC	Policloreto de vinila
pH	potencial hidrogeniônico
RCC	Resíduos da Construção Civil
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
Se	selênio
ST	Sólidos Totais
STV	Sólidos Totais Voláteis
TA	Tempo de Agitação
UAEA	Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola
UAEALI	Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos
UAEC	Unidade Acadêmica de Engenharia Civil
UAEM	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
VMP	Valor Máximo Permitido
Zn	zinco
ZTM	Zona de Transferência de Massa

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>26</b>
1.2	OBJETIVOS .....	28
1.2.1	Geral .....	28
1.2.2	Específicos .....	28
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>29</b>
2.1	LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO .....	29
2.1.1	Aspectos quantitativos do lixiviado .....	29
2.1.2	Aspectos qualitativos do lixiviado .....	31
2.1.3	Matéria orgânica dissolvida em lixiviados .....	35
2.1.4	Nitrogênio amoniacal total em lixiviados .....	37
2.1.5	Metais pesados em lixiviados .....	39
2.1.6	Potencial poluidor e tóxico do lixiviado .....	41
2.2	TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO .....	44
2.2.1	Tratamentos físico-químicos aplicados aos lixiviados .....	48
2.3	TRATAMENTO DE LIXIVIADO UTILIZANDO <i>AIR STRIPPING</i> .....	50
2.3.1	Torres de <i>air stripping</i> .....	51
2.3.2	Experimentos realizados em torres de <i>air stripping</i> .....	53
2.4	TRATAMENTO DE LIXIVIADO UTILIZANDO ADSORÇÃO .....	55
2.4.1	Materiais adsorventes .....	57
2.4.1.1	Carvão ativado .....	58
2.4.1.2	Argila bentonítica .....	60
2.4.2	Isotermas de adsorção .....	61
2.4.3	Adsorção em leito fixo .....	63
2.4.3.2	Experimentos realizados em colunas de adsorção em leito fixo .....	66
2.5	LANÇAMENTO DE LIXIVIADO TRATADO NO MEIO AMBIENTE .....	68
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>70</b>
3.1	ATERRO SANITÁRIO EM CAMPINA GRANDE-PB: ASPECTOS GERAIS .....	70
3.1.1	Sistema de tratamento de lixiviado do ASCG .....	72
3.1.1.1	Características operacionais da lagoa de acumulação de lixiviado 1 (L1) .....	73
3.1.2	Comportamento meteorológico na área do ASCG .....	74
3.2	ETAPAS METODOLÓGICAS DA PESQUISA .....	76
3.3	FASE 1: ENSAIOS LABORATORIAIS PRELIMINARES .....	77

3.3.1	Coletas de lixiviado na L1 do ASCG.....	77
3.3.2	Caracterização físico-química dos lixiviados .....	78
3.3.3	Materiais adsorventes .....	80
3.3.3.1	Caracterização dos materiais adsorventes .....	81
3.3.3.2	Escolha da dosagem dos materiais adsorventes .....	82
3.3.3.3	Ensaio de equilíbrio em lote ( <i>batch test</i> ) .....	84
3.3.3.3.1	<i>Batch test – Isotermas de adsorção</i> .....	84
3.3.3.3.2	<i>Batch test – Cinética de adsorção</i> .....	89
3.3.3.4	Ensaio de permeabilidade vertical à água e ao lixiviado.....	90
3.3.4	Ensaio de alcalinização.....	93
3.4	FASE 2: SISTEMA EXPERIMENTAL.....	94
3.4.1	Torre de <i>air stripping</i> .....	96
3.4.1.1	Dimensionamento, construção e operação da torre de <i>air stripping</i> .....	96
3.4.1.2	Protocolo de monitoramento da torre de <i>air stripping</i> .....	99
3.4.1.2.1	<i>Testes de fitotoxicidade</i> .....	100
3.4.1.3	Análise dos dados fitotóxicológicos .....	104
3.4.2	Colunas de adsorção em leito fixo .....	104
3.4.2.1	Dimensionamento, construção e operação das colunas .....	104
3.4.2.2	Protocolo de monitoramento das colunas .....	107
3.4.2.3	Análise dos dados experimentais das colunas .....	107
3.4.3	Tratamento estatístico dos dados experimentais.....	108
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	110
4.1	ENSAIOS LABORATORIAIS PRELIMINARES .....	110
4.1.1	Caracterização físico-química dos lixiviados.....	110
4.1.2	Caracterização dos materiais adsorventes.....	113
4.1.3	Definição das dosagens dos materiais adsorventes .....	116
4.1.4	Ensaio de equilíbrio em lote – Isotermas de adsorção .....	120
4.1.5	Ensaio de equilíbrio em lote – Cinética de adsorção.....	126
4.1.5	Permeabilidade vertical à água e ao lixiviado .....	128
4.1.6	Ensaio de alcalinização.....	129
4.2	SISTEMA EXPERIMENTAL.....	132
4.2.1	Experimentos na torre de <i>air stripping</i> .....	132
4.2.1.1	Análise da remoção de turbidez.....	132
4.2.1.2	Análise do pH e remoção da alcalinidade total.....	134



4.2.1.3	Análise da demanda química de oxigênio .....	137
4.2.1.4	Análise da remoção de nitrogênio amoniacal total .....	139
4.2.1.5	Análise do cromo, cobre e níquel .....	144
4.2.1.6	Efeitos fitotóxicológicos do lixiviado – Experimento 1 .....	144
4.2.1.7	Efeitos fitotóxicológicos do lixiviado – Experimento 2 .....	147
4.2.1.8	Efeitos fitotóxicológicos do lixiviado – Experimento 3 .....	150
4.2.1.9	Efeitos fitotóxicológicos do lixiviado – Experimento 4 .....	153
4.2.1.10	Efeitos fitotóxicológicos do lixiviado – Experimento 5 .....	156
4.2.1.11	Índices de germinação e concentrações efetivas medianas .....	159
4.2.1.12	Resumo dos resultados determinados na torre de <i>air stripping</i> .....	162
<b>4.2.2</b>	<b>Experimentos nas colunas de adsorção em leito fixo .....</b>	<b>164</b>
4.2.2.1	Curvas de ruptura das colunas .....	164
4.2.2.2	Eficiências de remoção e capacidades adsorptivas dinâmicas das colunas ...	168
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>176</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>178</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>201</b>
	<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>202</b>
	<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>203</b>
	<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>204</b>
	<b>APÊNDICE E.....</b>	<b>205</b>
	<b>APÊNDICE F.....</b>	<b>206</b>
	<b>APÊNDICE G .....</b>	<b>207</b>
	<b>APÊNDICE H.....</b>	<b>208</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O lixiviado de aterro sanitário contém elevados teores de matéria orgânica, Nitrogênio Amoniacal Total (NAT), cloreto, sulfato, metais pesados (FOUL *et al.*, 2009; BABAEI; SABOUR; MOVAHED, 2021) e substâncias emergentes (MASONER *et al.*, 2014), que o tornam um efluente altamente poluído (KALČÍKOVÁ *et al.*, 2012), de natureza complexa (RENOU *et al.*, 2008) e com elevada toxicidade (VAVERKOVÁ *et al.* 2020). Estudos relatam que os poluentes tóxicos inerentes a esses efluentes têm efeitos cumulativos e prejudiciais ao desenvolvimento da vida aquática, à ecologia e cadeias alimentares, levando a graves problemas de saúde pública, incluindo efeitos carcinogênicos, toxicidade aguda e genotoxicidade (MUKHERJEE *et al.*, 2015; BUDI *et al.*, 2016; LUO *et al.*, 2020).

Em razão disso, o tratamento do lixiviado é essencial para alcançar padrões e condições ambientais que possibilitem o seu lançamento nos corpos hídricos e minimizem os riscos à saúde humana. Contudo, tratar adequadamente esse efluente tem sido um dos principais desafios enfrentados pelos profissionais da área de Saneamento Ambiental e gestores de aterros sanitários, tanto pelo alto custo envolvido como pela necessidade de tornar o processo ambientalmente sustentável.

O lixiviado pode ser tratado por métodos físico-químicos, biológicos ou a integração de dois ou mais desses processos (COSTA; CAMPOS; ALFAIA, 2019), com a finalidade de atender aos padrões regulatórios estabelecidos pelas legislações ambientais, dentre os quais incluem: precipitação química (LI *et al.*, 2015), adsorção (DENG *et al.*, 2018; FERREIRA *et al.*, 2021), *air stripping* (SANTOS *et al.*, 2020; BRASIL *et al.*, 2021; KURNIAWAN *et al.*, 2021), Foto-Fenton (LUCENA; ROCHA, 2015), biorreator de membranas (AHMED; LAN, 2012) e lodos ativados (COLOMBO *et al.*, 2019).

No Aterro Sanitário em Campina Grande (ASCG), Paraíba (PB), Brasil, campo experimental desta pesquisa, o tratamento do lixiviado é realizado pelas técnicas de evaporação natural e recirculação para as células de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) em operação, resultando um efluente com concentrações de matéria orgânica, NAT e metais pesados (GOMES *et al.*, 2020) em desacordo com os padrões ambientais (CONAMA, 2005; 2011). Uma maneira de remover esses poluentes, é por meio dos processos de *air stripping* (SANTOS *et al.*, 2020; KURNIAWAN *et al.*, 2021) e adsorção em leito de Carvão Ativado (CA) (FOO; LEE; HAMEED, 2013; HALIM; SIDI; HANAFIAH, 2017; ELJAIEK-URZOLA *et al.*, 2017).

O método físico-químico de *air stripping* é considerado promissor (ZHANG *et al.*, 2018) e tem ganhado destaque por ser de baixo custo, fácil de instalar e remover

satisfatoriamente a amônia gasosa ( $\text{NH}_3$ ) (LIU *et al.*, 2015), que por consequência reduz os teores de NAT do lixiviado. No *air stripping*, o  $\text{NH}_3$  é transferido do meio aquoso para bolhas de ar que podem ser liberadas na atmosfera ou recuperadas em solução ácida (SANTOS *et al.*, 2020). Esse método pode ser otimizado a partir do ajuste do potencial hidrogeniônico (pH) ou pelo aquecimento do efluente. Quanto ao ajuste do pH, os produtos químicos empregados, além de favorecer a remoção de  $\text{NH}_3$ , também, reduzem previamente metais pesados e cor dos lixiviados (FERRAZ; POVINELLI; VIEIRA, 2013).

No que concerne à Adsorção em Leito Fixo (ALF), o uso do CA não é viável em países em desenvolvimento, devido ao seu alto custo de produção e à necessidade de reativações periódicas (JAWAD *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2020). Adsorventes alternativos de baixo valor, a exemplo da Argila Bentonítica (AB), podem ser associados ao CA e reduzir o custo do processo de ALF, bem como aumentar a capacidade adsorptiva do meio. Isso acontece porque ambos os materiais possuem alta capacidade de troca catiônica, elevada superfície específica e adsorvem uma ampla gama de solutos (PUTRO *et al.*, 2017; GUPT *et al.*, 2020; DETHO *et al.*, 2021). Tais características permitem que esses adsorventes sejam eficazes, principalmente, na remoção de matéria orgânica, NAT e metais pesados em sistemas aquosos (MU'AZU; ESSA; LUKMAN, 2017; UDDIN, 2017; DETHO *et al.*, 2021).

Nesse contexto, a principal hipótese desta pesquisa consiste em verificar se as técnicas de *air stripping* e ALF de CA mais AB removem de maneira eficiente, atendendo aos padrões das Resoluções ambientais vigentes (CONAMA, 2005; 2011), poluentes como matéria orgânica, NAT, cromo (Cr), cobre (Cu) e níquel (Ni) de lixiviado gerado em aterro sanitário de região semiárida. Logo, o uso combinado das citadas técnicas justifica-se por ser simples e de fácil construção, e reunir em um único local processos capazes de remover contaminantes orgânicos e inorgânicos desse subproduto aquoso.

Sendo assim, o desenvolvimento deste estudo se torna relevante pelo fato dos resultados obtidos servirem de subsídio para a formulação de um banco de dados, que pode ser utilizado como suporte para: (i) obter parâmetros de projeto nas etapas de concepção, implantação e operação de futuros sistemas de tratamento de lixiviado no ASCG e em outros aterros que tratam resíduos sólidos urbanos com propriedades físicas e características hidrogeológicas semelhantes às de Campina Grande-PB; (ii) orientar os gestores de aterros sanitários, no que se refere à escolha de sistemas de tratamento de lixiviado e ao redirecionamento da operação desses empreendimentos; e (iii) contribuir com a ciência no aperfeiçoamento da temática tratamento de efluente, em especial, de lixiviado.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Geral

Tratar lixiviado de aterro sanitário utilizando os processos físico-químicos de *air stripping* e adsorção em leito fixo.

### 1.2.2 Específicos

- Obter características quali-quantitativas do lixiviado gerado no Aterro Sanitário em Campina Grande-PB e dos materiais adsorventes empregados nos ensaios de adsorção.
- Definir a dosagem ideal de carvão ativado granular com argila bentonítica para aplicação em testes de adsorção, bem como estimar as isotermas e a cinética de sorção desses materiais usando lixiviado natural e sintético.
- Determinar a eficiência da torre *air stripping*, nas diferentes condições experimentais testadas, avaliando indicadores físico-químicos e os efeitos fitotóxicos do lixiviado.
- Quantificar as remoções de indicadores químicos e as capacidades adsorptivas dinâmicas das colunas de adsorção em leito fixo.
- Fornecer critérios técnicos e ambientais para difundir a aplicabilidade do *air stripping* e da adsorção em leito fixo em aterros de pequeno e médio portes, principalmente, aqueles situados em regiões semiáridas.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

#### 2.1.1 Aspectos quantitativos do lixiviado

O conhecimento sobre a geração e a composição dos líquidos lixiviados é um requisito de fundamental importância na definição de estratégias eficazes de gestão e procedimentos de tratamento a serem adotados em projetos (MOODY; TOWNSEND, 2017). Contudo, diversos fatores naturais e operacionais influenciam direta e indiretamente a quantificação e/ou a qualidade desses subprodutos nos aterros sanitários, tais como: a natureza e umidade inicial dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) aterrados, a precipitação, as taxas de infiltração e evaporação, o grau de compactação aplicado aos RSU; e o tipo de cobertura impermeável instalada ao final da operação das células (FOUL *et al.*, 2009; MUKHERJEE *et al.*, 2015; MIAO *et al.*, 2019). Aterros que aplicam alto grau de compactação nos RSU geram menos lixiviado, visto que ocorre uma redução na taxa de infiltração da água precipitada (EL-FADEL *et al.*, 2002).

Salienta-se que, quando a água precipitada entra em contato com a massa de RSU aterrada são desencadeadas interações complexas entre reações hidrológicas e biogeoquímicas, ocorrendo a diluição do lixiviado, a lixivia ou “arraste” e a transferência de poluentes aderidos aos resíduos (matéria orgânica, sais inorgânicos, poluentes orgânicos e metais pesados) para esse efluente (RENOU *et al.*, 2008; MUKHERJEE *et al.*, 2015). Essas interações atuam como mecanismos de transferência de massa para produzir teor de umidade suficientemente alto, iniciando, assim, um fluxo de líquido no maciço sanitário, que é induzido pela força gravitacional, precipitação, escoamento superficial, recirculação, codisposição de resíduos líquidos, intrusão de águas subterrâneas e decomposição dos RSU (FOO; HAMEED, 2009).

Assim, aterros sanitários localizados em regiões com elevado índice pluviométrico tendem a gerar uma maior quantidade de lixiviado em relação a locais que apresentam baixa pluviometria. No caso do Semiárido Brasileiro, a precipitação máxima é da ordem de 800 mm ano<sup>-1</sup> (INSA, 2021), ocorrendo nos meses de março/abril a agosto (DINIZ, 2013). Durante esses meses (menor temperatura e menor evaporação), há uma maior geração de lixiviado, todavia, alguns poluentes apresentam-se em menores teores, em virtude desse subproduto estar diluído. De maneira oposta, no período seco (setembro a fevereiro), a vazão volumétrica é menor se comparada aos meses chuvosos, o que contribui com o aumento da concentração de poluentes nesse efluente, dificultando o seu tratamento.

Abunama, Othman e Nilam (2021) investigaram a interferência de condições climáticas na geração de lixiviados em aterros sanitários. Concluíram que, no semiárido, esse subproduto foi gerado em menores taxas, mas com maior potencial de poluição devido aos baixos quantitativos de chuva que precipitaram nessas regiões (ABUNAMA; OTHMAN; NILAM, 2021). Cabe mencionar que, a maior ou menor geração de lixiviado nos aterros em função da precipitação está condicionada, principalmente, à declividade e ao tipo de solo de cobertura utilizado nas células, à capacidade dessa camada reter e infiltrar água até o maciço sanitário e a capacidade de absorção de água pelos RSU.

Estudos realizados no Nordeste brasileiro enfatizaram que a produção de lixiviado não foi imediatamente afetada pelas precipitações. Os autores relataram que em razão da não saturação das camadas de cobertura e dos resíduos aterrados, o efeito das chuvas demorou um certo tempo para ser observado na vazão de líquidos gerada e que a biodegradação também interferiu no volume mensurado, sugerindo uma estreita relação entre a precipitação, a biodegradação de resíduos e a vazão de lixiviados (LINS *et al.*, 2011).

Com base nos aspectos meteorológicos, operacionais e de biodegradação dos RSU, a estimativa do quantitativo de lixiviado gerado ou do desempenho hidrológico nos aterros pode ser feita por meio da aplicação de métodos empíricos simples, a exemplo do Método Suíço (ORTH, 1981), ou por intermédio do uso de modelos computacionais, como o *Hydrologic Evaluation of Landfill Performance (HELP) Model* (SCHROEDER *et al.*, 1994) e o MODUELO (CORTÁZAR *et al.*, 2002).

O modelo HELP destaca-se por ser o mais empregado (BERGER, 2015) e simula a geração e o transporte de lixiviado em estado estacionário, assumindo que os parâmetros de entrada são constantes (GRUGNALETTI *et al.*, 2016). Para superar essas limitações, fenômenos como o método de aterramento de resíduos, o consumo de águas pelas reações anaeróbias e a água que é liberada com o biogás não podem ser negligenciados (MATEUS; MACHADO; BARBOSA, 2012).

Frikha, Fellner e Zairi (2017) aplicaram o HELP para simular a geração de lixiviado em uma célula do aterro sanitário da cidade de Sousse, semiárido da Tunísia, e constataram que os volumes de lixiviado foram influenciados por duas fontes principais de água: teor de umidade inicial dos RSU (60-70%) e a infiltração da precipitação (30-40%).

### 2.1.2 Aspectos qualitativos do lixiviado

A qualidade do lixiviado é complexa, heterogênea e variável, diferindo não apenas em aterro distintos, mas também em um mesmo aterro em diferentes locais e durante as épocas do ano (MUKHERJEE *et al.*, 2015). Compreender a complexidade, heterogeneidade e a variação das características desse subproduto aquoso tem se tornado fundamental para traçar estratégias e tomar decisões de gestão, principalmente relacionadas ao seu tratamento.

Ressalta-se que, as características físico-químicas, biológicas e toxicológicas do lixiviado são influenciadas pelos fatores mencionados na subseção 2.1.1 e pelo tipo de flora microbiana prevalecente no processo de degradação biológica dos RSU (SEKHOHOLA-DLAMINI; TEKERE, 2020). Isso demonstra que, ao longo da vida útil de um aterro sanitário, a composição do lixiviado sofre constantes mudanças que devem ser consideradas no ato da escolha do tipo de tratamento a ser adotado.

A microbiota predominante no processo de biodegradação depende dos estágios/etapas/fases de evolução dos RSU aterrados, os quais podem ser classificados em: aeróbio, ácido anaeróbico, metanogênico e etapa de estabilização ou maturação (NAVEEN *et al.*, 2017). Na prática, essas fases acontecem de forma simultânea no aterro, visto que, diariamente são depositados RSU novos nas células, resultando uma massa de resíduos com diferentes idades e estágios de biodegradação.

No início da operação das células no aterro sanitário ocorre a fase aeróbia que geralmente dura apenas alguns dias ou semanas e é relativamente sem importância em termos de qualidade do lixiviado (KALČÍKOVÁ *et al.*, 2012). Nessa fase, os fungos e bactérias aeróbias colonizam os RSU aterrados, iniciando a degradação de moléculas orgânicas complexas. Almeida (2015) identificou morfológicamente que o gênero do fungo *Aspergillus* foi dominante em um lisímetro preenchido com RSU da cidade de Campina Grande-PB, com 48 isolados, destacando-se as espécies *A. fumigatus* e *A. flavus*. Ainda, durante essa fase, as bactérias produzem dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e há um aumento da temperatura no interior do aterro devido às reações biológicas exotérmicas (WIJEKOON *et al.*, 2022).

Quando as fontes de oxigênio molecular (O<sub>2</sub>) se esgotam na fase aeróbia, há um declínio nas populações dos microrganismos estritamente aeróbios. Em função disso, se instala uma fase de transição na massa de RSU aterrada, na ausência O<sub>2</sub>, predominando uma microbiota anaeróbia facultativa, especialmente bactérias (KJELDSEN *et al.*, 2002; AIRES, 2018).

Na fase de transição acontece uma acentuada produção de CO<sub>2</sub> em razão da fermentação da celulose e hemicelulose, que contribui para a queda dos valores do potencial hidrogeniônico (pH) do lixiviado (KALČÍKOVÁ *et al.*, 2012). Posteriormente, prevalecem grupos específicos de bactérias, com características metabólicas diferentes, que convertem a fração orgânica dos RSU em metano (CH<sub>4</sub>) e CO<sub>2</sub>, permanecendo no aterro até a completa estabilização da Matéria Orgânica (MO) dos RSU.

Durante a etapa ácida de degradação, a atividade microbiana caracterizada pela presença de bactérias acidófilas produz grandes quantidades de ácidos orgânicos, sendo os Ácidos Graxos Voláteis (AGV) predominantes. Devido à essa elevada produção de AGV, o pH do lixiviado decresce para valores de levemente a fortemente ácidos, os quais contribuem para a solubilização de metais pesados no interior do aterro, atribuindo a esse efluente as características de quimicamente agressivo ao meio ambiente e à saúde humana e de potencialmente tóxico aos ecossistemas aquáticos e terrestres (RENOU *et al.*, 2008; GOMES *et al.*, 2018).

Após vários anos de operação no aterro sanitário, as condições metanogênicas são estabelecidas no maciço sanitário e uma quantidade mensurável de CH<sub>4</sub> é produzida. Nessa fase, os ácidos orgânicos produzidos na fase ácida são convertidos em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> pelas arqueas metanogênicas e o lixiviado se torna neutro ou básico, com uma baixa biodegradabilidade decorrente da presença de substâncias recalcitrantes (ácidos húmicos e fúlvicos), mas consideravelmente poluído (NAVEEN *et al.*, 2017; KALČÍKOVÁ *et al.*, 2012).

Além do processo de biodegradação, outro aspecto que exerce influência na composição do lixiviado é a idade do aterro sanitário. Dependendo dos valores e/ou teores mensurados no lixiviado para indicadores como pH, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio Amoniacal Total (NAT) e relação DBO<sub>5</sub>/DQO, os quais variam em função da idade dos RSU aterrados, os aterros podem ser enquadrados em três categorias: (i) jovem (idade inferior a 5 anos); (ii) intermediário (idade entre 5 e 10 anos); ou (iii) velho (idade superior a 10 anos) (FOO; HAMEED, 2009; AHMED; LAN, 2012). Segundo Bashir *et al.* (2016), a idade do aterro é um fator determinante na seleção das técnicas ou dos sistemas de tratamento de lixiviado. Na Tabela 1, são mostradas composições de lixiviados provenientes de aterros sanitários com diferentes idades.

Já na Tabela 2, pode-se observar a caracterização de lixiviados *in natura* de aterros sanitários brasileiros com diferentes idades (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019). Os referidos autores reuniram e avaliaram dados de 6 aterros brasileiros, dentre os quais 3 estavam localizados na região Sudeste, 2 situavam-se na região Sul e 1 encontrava-se na região Nordeste.



Na Tabela 2, também foram acrescentados resultados médios da composição do lixiviado gerado no ASCG, obtidos por Ribeiro (2019).

Tabela 1 – Composições de lixiviados com base em diferentes idades de aterros sanitários

Indicadores	Idade do aterro sanitário (anos)		
	Jovem (0-5)	Intermediário (5-10)	Velho (> 10)
pH (adimensional)	3-6	6,5-7,5	> 7,5
SDT (mg L <sup>-1</sup> )	10.000-25.000	5.000-10.000	2.000-5.000
DBO <sub>5</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	10.000-25.000	1.000-4.000	50-1.000
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	> 10.000	4.000-10.000	< 4.000
Compostos orgânicos	80% de AGV	5-30% AGV + AH e AF	AH e AF
NAT (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	500-1.500	300-500	50-200
NTK (mg L <sup>-1</sup> )	1.000-3.000	400-600	75-300
Metais pesados	Baixo a médio	Baixo	Baixo
Ca (mg L <sup>-1</sup> )	2.000-4.000	500-2.000	300-500
Na, K (mg L <sup>-1</sup> )	2.000-4.000	500-1.500	100-500
Mg, Fe (mg L <sup>-1</sup> )	500-1.500	500-1.000	100-500
Zn, Al (mg L <sup>-1</sup> )	100-200	50-100	10-50
Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	1.000-3.000	500-2.000	100-500
Sulfato total (mg L <sup>-1</sup> )	500-2.000	200-1.000	50-200
Fósforo total (mg L <sup>-1</sup> )	100-300	10-100	N. A

Fonte: Adaptado de Mukherjee *et al.* (2015) e Aziz *et al.* (2015)

Legenda: pH – potencial hidrogeniônico; SDT – Sólidos Dissolvidos Totais; DBO<sub>5</sub> – Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl; Ca – cálcio; Na – sódio; K – potássio; Mg – manganês; Fe – ferro; Zn – zinco; Al – alumínio; Cl<sup>-</sup> – cloreto; AH – Ácidos Húmicos; AF – Ácidos Fúlvicos; N.A – Não Analisado.

Tabela 2 – Caracterizações físico-químicas de lixiviados de aterros sanitários brasileiros

Indicadores*	Localização do aterro sanitário						
	SP	MG	PE	ES	PR	SC	PB
Idade (anos)	30	9	27	10	11	9	3,5
Tipo	Sanitário	Sanitário	Controlado	Sanitário	Sanitário	Sanitário	Sanitário
ST	N. A	8.801	10.386	N.A	6.556	N.A	N.A
pH	8,1	8,3	7,9	8,3	9,1	8,1	7,8
AT	10.720	5.263	143	10.824	4.238	5.863	7.188
DBO <sub>5</sub>	2.060	68	136	1.746	55	1.683	15.000
DQO	7.373	2.354	6.077	6.214	1.819	3.581	12.487
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,28	0,003	0,02	0,28	0,03	0,47	1,20
NAT	2.183	1.055	154	1.639	859	1.419	1.152
Cl <sup>-</sup>	N.A	2.190	20.095	N.A	N.A	N.A	N.A

Fonte: Adaptado de Costa, Alfaia e Campos (2019)

Legenda: \*Todos os indicadores estão na unidade de mg L<sup>-1</sup>, exceto o pH que é adimensional; ST – Sólidos Totais; pH – potencial hidrogeniônico; AT – Alcalinidade Total; DBO<sub>5</sub> – Demanda Bioquímica de Oxigênio; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; Cl<sup>-</sup> – Cloreto; SP – São Paulo; MG – Minas Gerais; PE – Pernambuco; ES – Espírito Santo; PR – Paraná; SC – Santa Catarina; PB – Paraíba; N.A – Não Analisado.

Lixiviados de aterros jovens, geralmente, produzidos na fase ácida de degradação, contêm elevadas concentrações de AGV e MO facilmente degradável, que contribuem para a obtenção de altos valores da relação DBO<sub>5</sub>/DQO. Conforme a idade do aterro aumenta, a MO biodegradável diminui, ficando disponíveis compostos orgânicos recalcitrantes, que interferem diretamente na biodegradabilidade desse efluente (ABUABDOU *et al.*, 2020). Ademais, o lixiviado velho ou de difícil biodegradação, normalmente, possui uma composição mais complexa em relação ao lixiviado jovem ou de fácil decomposição biológica (AZIZ *et al.*, 2015; AZMI *et al.*, 2016; BASHIR *et al.*, 2016).

Cabe destacar que, a relação DBO<sub>5</sub>/DQO expressa indiretamente a idade do aterro e diretamente a biodegradabilidade do lixiviado, indicando de forma quali-quantitativa o quão o lixiviado é biodegradável, sendo relevante na escolha da técnica de tratamento a ser implantada. Quando essa relação é elevada (DBO<sub>5</sub>/DQO > 0,50), o lixiviado pode ser tratado biologicamente. Enquanto, valores baixos (DBO<sub>5</sub>/DQO < 0,40) indicam o emprego de técnicas físico-químicas ou a conjugação de técnicas físico-químicas com biológicas (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019).

A resistência do lixiviado a processos de tratamento biológicos pode ser associada à presença de compostos de elevada massa molar com estruturas complexas, como é o caso das substâncias húmicas, a exemplo dos ácidos húmicos e fúlvicos (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011). Esses ácidos são os principais responsáveis por diminuir a relação DBO<sub>5</sub>/DQO e atribuir coloração ao lixiviado.

Diante do exposto, como regra geral, os lixiviados de aterros sanitários têm coloração escura e contêm poluentes que podem ser categorizados em quatro principais grupos (KAMARUDDIN *et al.*, 2017; BABAEI; SABOUR; MOVAHED, 2021):

- Matéria orgânica dissolvida (carboidratos, proteínas, DQO, Carbono Orgânico Total (COT), AGV e ácidos húmicos e fúlvicos);
- Matéria inorgânica dissolvida (carbonatos, cloreto (Cl<sup>-</sup>), fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), cálcio (Ca<sup>2+</sup>), ferro (Fe<sup>2+</sup>), magnésio (Mg<sup>2+</sup>), potássio (K<sup>+</sup>) e sódio (Na<sup>+</sup>));
- Metais pesados (cádmio (Cd<sup>2+</sup>), cromo (Cr<sup>3+</sup>), cobre (Cu<sup>2+</sup>), chumbo (Pb<sup>2+</sup>), níquel (Ni<sup>2+</sup>) e zinco (Zn<sup>2+</sup>));
- Compostos xenobióticos (hidrocarbonetos monoaromáticos e halogenados).

É importante frisar que, o conhecimento da composição físico-química, microbiológica e toxicológica dos lixiviados otimiza a operação de aterros sanitários e previne danos ao meio ambiente e à saúde pública, sendo útil para auxiliar a escolha e o dimensionamento da técnica ou sistema de tratamento a ser adotado e para pressupor os potenciais impactos negativos aos ecossistemas aquáticos e à vida humana, caso ocorra lançamento inadequado desse efluente em corpos hídricos receptores.

Portanto, ao serem gerados, os lixiviados devem ser coletados e tratados adequadamente com técnicas ou sistemas de tratamento que acoplem conjuntamente processos físicos, químicos e/ou biológicos, com os objetivos de: (i) remover os poluentes orgânicos, inorgânicos e os microrganismos patogênicos; (ii) reduzir a toxicidade do efluente; e (iii) atender aos padrões regulamentados pelas legislações ambientais.

### **2.1.3 Matéria orgânica dissolvida em lixiviados**

A Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) em lixiviados de aterros sanitários corresponde ao material que passa através de uma membrana de filtração de 0,45  $\mu\text{m}$  com ampla faixa de pesos e tamanhos moleculares, englobando os facilmente biodegradáveis até os de difícil decomposição biológica, a exemplo dos aminoácidos, AGV, ácidos hidrofílicos e compostos dos tipos húmico e fúlvico (FOO; HAMEED, 2009; WIJEKOON *et al.*, 2022). É importante salientar que, a MOD é responsável pela cor marrom escura do lixiviado, sendo resultante da formação de complexos entre as substâncias húmicas e fúlvicas com colóides de hidróxido férrico (WIJESEKARA *et al.*, 2014).

Na prática, os compostos orgânicos individuais no lixiviado são difíceis de serem determinados experimentalmente. Normalmente, os indicadores rotineiramente usados para representar o conteúdo de MOD em RSU e efluentes, incluem: COT e Carbono Orgânico Dissolvido (COD),  $\text{DBO}_5$ , DQO, AGV e  $\text{CH}_4$  (KJELDSEN *et al.*, 2002). Altos teores de  $\text{DBO}_5$  e DQO indicam elevada presença de MOD no lixiviado, enquanto a baixa relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  demonstra baixas concentrações de AGV e maiores quantidades de compostos húmicos e fúlvicos (ADHIKARI; KHANAL, 2015).

Em estudos de tratabilidade de lixiviados, as relações entre indicadores ( $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  e  $\text{AGV}/\text{DQO}$ ) têm sido utilizadas com frequência como forma de auxiliar a escolha de técnicas a serem implementadas, expressando a biodegradabilidade desse efluente. Essa biodegradabilidade retrata o quantitativo de MO susceptível a degradação pela ação de microrganismos aeróbios e/ou anaeróbios. Segundo Maia (2015), os compostos orgânicos

podem ser rapidamente, moderadamente, lentamente biodegradáveis e resistentes à biodegradação. Os rapidamente biodegradáveis encontram-se na forma solúvel, consistindo em moléculas mais simples, que são utilizadas diretamente pelas bactérias heterotróficas. Os compostos moderadamente e lentamente biodegradáveis apresentam-se na forma particulada. Já os recalcitrantes, são os que resistem à biodegradação e tendem a persistir e a se acumular no ambiente.

Em aterros na fase ácida de degradação, a quantidade de MO de fácil biodegradação está em elevados teores no lixiviado, reduzindo com o aumento da idade das células. Na fase metanogênica, esse quantitativo decresce significativamente, predominando compostos orgânicos de alto peso molecular, ou seja, substâncias húmicas, tornando o lixiviado resistente à decomposição biológica. Frisa-se que, poluentes com baixo peso molecular ( $< 3.500$  Da) podem ser facilmente absorvidos por células vegetais, enquanto os com alto peso molecular (substâncias húmicas  $> 3.500$  Da) interagem apenas com a parede celular (NARDI *et al.*, 2002; COLOMBO *et al.*, 2019).

Vithanage, Wijsekara e Mayakaduwa (2017) realizaram um estudo para a análise da MOD no lixiviado do lixão de Gohagoda, Sri Lanka. As frações de COT, COD e dos ácidos húmico (AH), fúlvico (AF) e hidrofílicos foram isoladas e purificadas com o uso de técnicas de resina. Os valores máximos de COT e COD registrados foram  $56.955$  e  $28.493$   $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. Com base no fracionamento do COD, os ácidos hidrofílicos corresponderam a aproximadamente 60%, seguido dos AH e AF com 22% e 17%, de modo respectivo, retratando a fase madura do lixão.

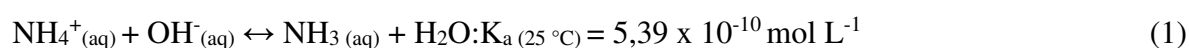
Além do aumento da idade das células de RSU, outro fator que pode influenciar a variação de MOD no lixiviado diz respeito à sazonalidade meteorológica no aterro. Kawai *et al.* (2012) verificaram as características de um aterro sanitário considerado antigo, localizado no noroeste de Surabaya, Indonésia, durante 1 ano. Obtiveram como resultados, no período seco, DQO de  $9.004$   $\text{mg L}^{-1}$ , valor duas vezes maior que o determinado em épocas de chuva, que foi de  $4.539$   $\text{mg L}^{-1}$ . Os mesmos pesquisadores concluíram que a diferença entre os teores aferidos de DQO foram devido à redução das precipitações e aumento das evaporações na estação seca.

### 2.1.4 Nitrogênio amoniacal total em lixiviados

Em lixiviados de aterros sanitários, o Nitrogênio Amoniacal Total (NAT) pode atingir teores superiores a 2.000 mg L<sup>-1</sup> (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019), sendo, portanto, considerado um dos principais problemas enfrentados pelos gestores de aterros sanitários (CHEN *et al.*, 2021). Quando em excesso nos corpos hídricos receptores, o NAT pode intensificar a eutrofização, ser tóxico e causar a mortandade de organismos aquáticos e terrestres, diminuir o nível de oxigênio dissolvido na água (LAUTERBÖCK *et al.*, 2012; BRASIL *et al.*, 2021), causar doenças em seres humanos (SILVA, 2016; DASARATHY *et al.*, 2017) e ainda inibir processos de tratamento biológicos (SPROVIERI; SOUSA; CONTRERA, 2020).

O NAT é formado pelo somatório da amônia ionizada (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e não tóxica, denominada de íon amônio, e a não ionizada (NH<sub>3</sub>) e tóxica, conhecida por amônia gasosa, volátil ou livre (VON SPERLING, 2014). No lixiviado, o NAT, é encontrado nas formas de bicarbonato de amônio (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) e NH<sub>3</sub>, sendo gerados durante a digestão anaeróbia de proteínas dos resíduos orgânicos com alto teor de nitrogênio, como restos de alimentos (JIANG *et al.*, 2019), resíduos de laticínios e do processamento de carnes (KRAKAT *et al.*, 2017). O NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> é predominante no interior do aterro, se formando a partir da neutralização da amônia pelo ácido carbônico (SPROVIERI; SOUSA; CONTRERA, 2020).

Em condições aquosas, o nitrogênio na forma de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pode ser convertido em NH<sub>3</sub> por meio da inserção de uma base (OH<sup>-</sup>), como observado na Equação 1. Dependendo do pH adotado para o tratamento do lixiviado, a amônia livre pode ser removida por volatilização, diferentemente do NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, que não se volatiliza. Diante disso, o equilíbrio da reação (Equação 1) tende à direita quando o pH apresenta valores superiores a 7, favorecendo a forma da amônia livre, e à esquerda quando o pH é inferior a 7, contribuindo para o aumento das concentrações do íon amônio (METCALF; EDDY, 2013). Como a distribuição das espécies de amônia é função do pH, a concentração de amônia gasosa pode ser determinada pela Equação 2.



$$\text{NH}_3 = \frac{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]}{1 + ([\text{H}^+]/K_a)} \quad (2)$$

Em que:

$\text{NH}_4^+$ : íon amônio;

$\text{NH}_3$ : amônia livre;

$\text{OH}^-$ : hidróxido;

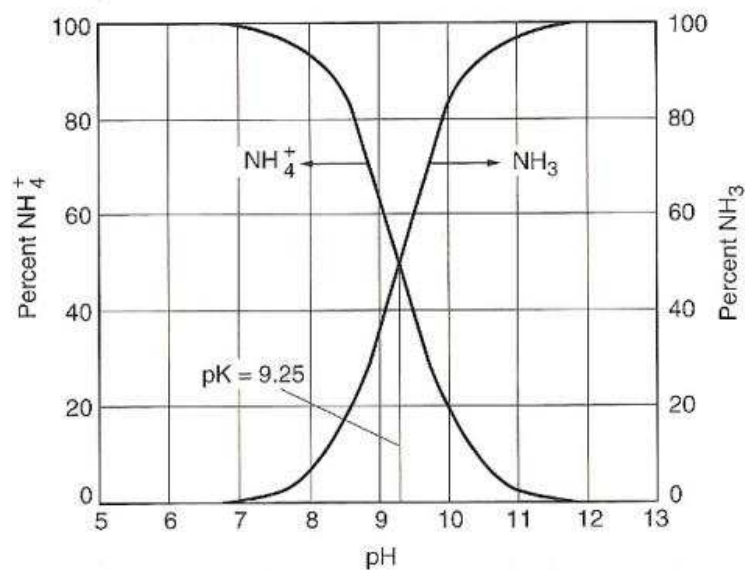
$\text{H}_2\text{O}$ : molécula de água;

$K_a$ : constante de ionização;

$\text{H}^+$ : íon hidrogênio.

Sendo assim, a uma temperatura de 25 °C e um pH em torno da neutralidade, praticamente todo o NAT encontra-se na forma ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ). Já quando o pH se encontra em torno de 9,20, cerca de 50% do NAT está na forma de amônia livre ( $\text{NH}_3$ ) e 50% na forma de íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ). Em pH superior a 11, há uma dominância do NAT na forma livre ou gasosa (METCALF; EDDY, 2013; VON SPERLING, 2014), conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Porcentagem de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$  em função do pH, a uma temperatura de 25 °C



Fonte: Metcalf e Eddy (2013)

O  $\text{NH}_4^+$  no lixiviado pode ser removido por métodos biológicos, como a nitrificação autotrófica, que consiste na oxidação biológica do  $\text{NH}_4^+$  em nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), e deste a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Essas conversões são realizadas por dois grupos específicos de microrganismos: (i) Bactérias Oxidantes do íon Amônio (BOA), e (ii) Bactérias Oxidantes do Nitrito (BON) (LI; LI, 2018).

Dessa forma, para que a nitrificação aconteça, o sistema de tratamento adotado deve propiciar condições favoráveis ao desenvolvimento dos microrganismos nitrificadores. Tais condições compreendem: faixa de pH entre 7 e 8,3 (RAPER *et al.*, 2018); oxigênio dissolvido

mínimo igual a 1 mg L<sup>-1</sup>; temperatura entre 5 e 40 °C; baixos teores de NH<sub>3</sub> e ácido nitroso livre (WISZNIOWSKI *et al.*, 2006). O NH<sub>3</sub> é considerado inibitório do referido processo, afetando principalmente as BON por serem mais sensíveis, tolerando concentrações entre 0,1 e 1 mg L<sup>-1</sup>; enquanto, as bactérias pertencentes ao grupo BOA são inibidas na faixa de 10 a 50 mg L<sup>-1</sup> (KIM; LEE; KELLER, 2006).

O NH<sub>3</sub> pode ser removido a partir da elevação do pH com espécies químicas básicas e a introdução de ar na massa de lixiviado, processo denominado de *air stripping* ou *stripping* de amônia. Tanto o hidróxido de sódio (NaOH) quanto a Cal Hidratada (CH) comercial podem ser utilizados como alcalinizantes para o ajuste do pH (METCALF; EDDY, 2013; CHEN *et al.*, 2021). Ao adicionar a CH, gera-se o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) que atua como coagulante dos sólidos em suspensão (CHEN *et al.*, 2021), reduzindo a cor, turbidez e metais do efluente (FERRAZ; POVINELLI; VIEIRA, 2013). Hanira *et al.* (2017a) estudaram o desempenho de uma torre de *air stripping* para a remoção de NAT do lixiviado de um aterro sanitário na Malásia, e alcançaram remoção de 96,30% de NAT ao adicionar uma dosagem de 9,80 g L<sup>-1</sup> de CH nesse efluente, visando a elevação do pH para 11.

Por ser tóxica, a amônia livre (NH<sub>3</sub>) causa preocupação ambiental e pode acarretar problemas econômicos e de saúde pública, sendo necessário, portanto, tratar adequadamente o lixiviado antes de lançá-lo nos corpos d'água superficiais (SPROVIERI, SOUZA; CONTRERA, 2020). Para os organismos aquáticos, a NH<sub>3</sub> pode ser letal mesmo em baixas concentrações (CAMPOS *et al.*, 2013).

No Brasil, a Resolução n. 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011) instituiu como padrão de lançamento de lixiviado tratado o Valor Máximo Permitido (VMP) de 20 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Todavia, visando a preservação e proteção da vida aquática, a Resolução n. 357 (CONAMA, 2005) estabelece para corpos d'água doce Classe 3, os seguintes VMP de NAT (mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>): 13,3 para pH ≤ 7,5; 5,6 para 7,5 < pH ≤ 8; 2,2 para 8 < pH ≤ 8,5; 1 para pH > 8,5.

### **2.1.5 Metais pesados em lixiviados**

A investigação de metais pesados em lixiviados de aterros ou em outros tipos de efluentes (esgotos domésticos e águas residuárias industriais) tem ganhado destaque nos programas de promoção à saúde em escala mundial, visto que todas as formas de vida podem ser afetadas direta ou indiretamente por suas concentrações (MAIA, 2015).

Os elementos metálicos típicos em lixiviados são zinco (Zn), níquel (Ni), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr) e cádmio (Cd), além de traços de arsênio (As), selênio (Se), mercúrio (Hg) e cobalto (Co) (WIJEKOON *et al.*, 2022). Devido à natureza não biodegradável e solúvel, esses metais persistem por longos períodos nos lixiviados, podendo sofrer biomagnificação, pois se acumulam ao longo das cadeias alimentares, causando diversos efeitos adversos a humanos e outros seres vivos (WIJESEKARA *et al.*, 2014; ISHAK *et al.*, 2016). Tais efeitos podem surgir, em maior ou menor grau, dependendo de fatores como o tempo e a frequência de exposição do indivíduo, o seu peso corporal e a dose ingerida.

A presença de metais pesados nos aterros sanitários e por consequência nos lixiviados, se dá pelo fato de juntamente com os RSU serem aterrados equipamentos elétricos e eletrônicos, baterias usadas, lodo de tratamento de água/esgoto, sucata e entulhos da construção e demolição (SIZIRICI *et al.*, 2018). A transferência em maiores ou menores concentrações dos elementos contidos nesses resíduos para os lixiviados é fortemente influenciada pelo pH do meio (MAYAKADUWA *et al.*, 2012). Mecanismos como adsorção e complexação também interferem em sua solubilidade (XIE *et al.*, 2015).

Durante a fase ácida de degradação, os baixos valores de pH (menor que 6,00) no interior do maciço sanitário permitem que as concentrações de metais pesados no lixiviado aumentem, em virtude de estarem mais solúveis no meio (WIJEKOON *et al.*, 2022). Na fase metanogênica, influenciada pela complexação, que é induzida pelos elevados valores de pH e o conteúdo de MOD, os teores desses elementos são baixos (MAYAKADUWA *et al.*, 2012). A precipitação de sulfetos e carbonatos também contribui para a redução das concentrações de metais pesados como Cd, Ni, Zn, Cu e Pb em lixiviados de aterros (KJELDSEN *et al.*, 2002). Nesse sentido, durante a fase ácida de degradação, o lixiviado confere uma maior periculosidade ao meio ambiente e à saúde humana, caso seja descarregado em corpos d'água.

Gomes *et al.* (2018) determinaram altos teores de Cr (1,24 a 1,89 mg L<sup>-1</sup>) e Zn (0,29 a 4,03 mg L<sup>-1</sup>), durante a fase de degradação ácida de uma célula de RSU em escala real no ASCG, que durou 60 dias. A partir do 75º dia de monitoramento, as concentrações de Cr (0,18 a 0,16 mg L<sup>-1</sup>) e Zn (0,19 a 1,47 mg L<sup>-1</sup>) decaíram significativamente, havendo, também, um declínio nos teores de AGV e uma tendência do pH para valores maiores que 7,00.

Na Tabela 3, encontram-se exemplos de concentrações de metais observadas em lixiviados de aterros localizados em clima semiárido (Brasil<sup>1</sup>, Tunísia, Irã e Grécia), assim como em aterros sanitários brasileiros de um modo geral (Brasil<sup>5</sup>).



Tabela 3 – Metais pesados em lixiviados de aterros sanitários localizados no semiárido de diferentes países

Metal	País				
	Brasil <sup>1</sup>	Tunísia <sup>2</sup>	Irã <sup>3</sup>	Grécia <sup>4</sup>	Brasil <sup>5</sup>
Idade (ano)	0,5	9	12	5	D.I
As (mg L <sup>-1</sup> )	N.A	N.A	0,03-0,93	N.A	N.A
Hg (mg L <sup>-1</sup> )	N.A	< 0,01	0,01-3,29	0,001-0,01	N.A
Cu (mg L <sup>-1</sup> )	N.A	0,05 ± 0,01	0,01-4,58	0,14-0,69	0,01-0,60
Ni (mg L <sup>-1</sup> )	0,29-1,23	0,50 ± 0,01	0,61-1,08	N.A	0,03-1,10
Cr (mg L <sup>-1</sup> )	0,16-1,89	1,80 ± 0,03	0,13-0,25	0,49-2,88	0,003-0,80
Pb (mg L <sup>-1</sup> )	0,19-0,52	< 0,01	0,001-0,42	N.A	0,01-2,80
Zn (mg L <sup>-1</sup> )	0,19-4,03	0,70 ± 0,01	0,09-8,25	0,16-1,39	0,01-8

Fonte: <sup>1</sup> Adaptados de Gomes *et al.* (2018); <sup>2</sup> Frikha, Fellner e Zairi (2017); <sup>3</sup> Vahabian, Hassanzadeh e Marofi (2019); <sup>4</sup> Tsarpali, Kamilari e Dailianis (2012); e <sup>5</sup> Souto e Povinelli (2011)

Legenda: As – arsênio; Hg – mercúrio; Cu – cobre; Ni – níquel; Cr – cromo; Pb – chumbo; Zn – zinco; D.I – Diferentes Idades; N.A – Não Analisado.

### 2.1.6 Potencial poluidor e tóxico do lixiviado

Em virtude da complexa composição do lixiviado (ver subseção 2.1.2) associado à presença de compostos emergentes na faixa de nano a micrograma (DASO *et al.*, 2017), o lixiviado de aterro sanitário tem um elevado potencial de causar poluição e/ou contaminação na superfície do solo e nas águas subterrâneas e superficiais, além de ser considerado um efluente altamente tóxico aos ecossistemas aquáticos, a organismos terrestres e à saúde humana (KLAUCK *et al.*, 2017a; 2017b; BADERNA; CALONI; BENFENATI, 2019; ABUNAMA; OTHMAN; NILAM, 2021; WIJEKOON *et al.*, 2022).

Dessa maneira, os lixiviados precisam de tratamento adequado antes de serem lançados no meio ambiente, de forma a não poluir os corpos d'água superficiais e garantir a qualidade de vida da população. Conforme a Organização Mundial da Saúde, aproximadamente 80% das doenças que atingem a humanidade são devidos às águas poluídas (NEGI; MOR; RAVINDRA, 2018), podendo ser causadas enfermidades como diarreia, vômito, dor abdominal, hepatite e disenteria (MAITI *et al.*, 2016). Ravindra, Kaur e Mor (2016) observaram doenças semelhantes às relatadas em trabalhadores do aterro de Chandigarh, na Índia.

Outros efeitos negativos do lançamento de lixiviado bruto ou tratado inadequadamente nos recursos naturais, são: fitotoxicidade às plantas (COLOMBO *et al.*, 2019; NASCIMENTO, 2021), depleção de oxigênio dissolvido, mudanças nas características do *habitat* da fauna e flora de corpos d'água e mortandade de organismos aquáticos, principalmente peixes, em razão da toxicidade da amônia gasosa (NH<sub>3</sub>) (KJELDSEN *et al.*, 2002). Assim, o potencial poluidor e

tóxico dos lixiviados pode ser atribuído, especialmente, às elevadas cargas orgânicas e nitrogenadas, aos teores de metais pesados e às altas concentrações de sais minerais.

Uma forma de determinar o potencial poluidor dos lixiviados é aplicando uma ferramenta conhecida como Índice de Poluição por Lixiviados (IPL) (RAJOO *et al.*, 2020). O IPL foi concebido com base no *feedback* de 80 especialistas da área de gestão de resíduos (KUMAR; ALAPPAT, 2005), reunindo dados de 18 indicadores físico-químicos e biológicos (pH, STD, DBO<sub>5</sub>, DQO, NTK, NAT, Fe total, Cu, Ni, Zn, Pb, Cr total, Hg, As, compostos fenólicos, cloreto, cianeto e coliformes totais), e é utilizado com frequência por pesquisadores de diferentes países (BHALLA; SAINI; JHA, 2014 ; SALAMI *et al.*, 2015 ; ODIA *et al.*, 2016 ; OFOMOLA; U MAYAH; AKPOYIBO, 2017; RAJOO *et al.*, 2020).

Já a avaliação toxicológica do lixiviado de aterro, convencionalmente, é baseada na identificação de contaminantes individuais por meio de análises químicas. Porém, apenas essa abordagem não é suficiente para detectar os agentes tóxicos e não revela as interações complexas existentes entre esses poluentes (GHOSH; THAKUR; KAUSHIK, 2017). Como maneira de complementar as análises químicas de rotina, o uso de bioensaios é vantajoso e tem se tornado uma ferramenta popular e poderosa no campo da ecotoxicologia ambiental (MAÑAS; HERAS, 2017), pois avalia o potencial tóxico de compostos/substâncias desconhecidas, misturas de produtos químicos ou amostras de composição complexa, por exemplo, resíduos e efluentes, integrando os seus efeitos sinérgicos, antagonísticos ou aditivos (BETTIOL *et al.*, 2016; ARUNBABU; INDU; RAMASAMY, 2017).

Nos bioensaios, organismos-testes são expostos a diferentes concentrações de determinado composto químico, misturas complexas, efluentes líquidos ou amostras ambientais. Ao longo do teste ou decorrido o tempo de exposição máxima, os efeitos tóxicos (sobrevivência, alterações morfológicas, fisiológicas e comportamentais) são observados e quantificados (GHOSH; THAKUR; KAUSHIK, 2017; BARSZCZ *et al.*, 2019). Diversos bioindicadores (organismos-testes) podem ser empregadas em ensaios desse tipo, tais como: sementes vegetais, plantas, plâncton, animais e microrganismos (PARMAR; RAWTANI; AGRAWAL, 2016).

A escolha do bioindicador deve ser realizada considerando quatro premissas básicas (DOMINGUES; BERTOLETTI, 2014; NASCIMENTO, 2021): (i) objetivo do estudo; (ii) a sensibilidade dos organismos, pois é preciso que a espécie seja sensível aos compostos químicos investigados; (iii) a disponibilidade dos organismos, dando prioridade aos que sejam de fácil aquisição e cultivo em laboratório; e (iv) utilizar espécies autóctones ou representativas do ecossistema em estudo.

Além disso, cabe mencionar que, os ensaios ecotoxicológicos (bioensaios) podem avaliar tanto a toxicidade aguda (curta duração) quanto a toxicidade crônica (longa duração) de um determinado composto químico ou amostra. No primeiro caso, os organismos-teste escolhidos ficam expostos aos poluentes ambientais por um curto período, 0 a 96 h. No ensaio de toxicidade crônica, os bioindicadores são submetidos a uma exposição contínua ao agente tóxico em doses subletais, por um longo tempo (MAIA, 2015).

Dentre os testes ecotoxicológicos disponíveis e estudados, os que avaliam a toxicidade em sementes vegetais (ensaios de fitotoxicidade) são simples, sensíveis, econômicos, eficazes e em um curto tempo, sem necessitar de equipamentos sofisticados, apresentam respostas fitotóxicas confiáveis (GHOSH; THAKUR; KAUSHIK, 2017). Em virtude dessas características, tais ensaios têm sido empregados com regularidade para analisar a ecotoxicidade de lixiviados de aterros sanitários (KLAUCK; RODRIGUES; SILVA, 2015; BUDI *et al.*, 2016; GHOSH; THAKUR; KAUSHIK, 2017; GOMES, 2017; KLAUCK *et al.*, 2017a; 2017b; COLOMBO *et al.*, 2019; VAVERKOVÁ *et al.*, 2019; BOŽYM, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020; PALM *et al.*, 2022).

Os ensaios de fitotoxicidade permitem identificar de forma quali-quantitativa os efeitos que o lixiviado bruto ou tratado, ao ser lançado no meio ambiente, causa em espécies vegetais. Para Tíquia (2010) e Mañas e Heras (2017), esses efeitos (inibição da germinação e crescimento) são resultantes da combinação de vários fatores, como exposição a metais pesados, amônia, sais minerais e ácidos graxos de baixo peso molecular, e a falta de oxigênio devido à alta atividade microbiana. Klauck *et al.* (2017a) acrescentam que, além da toxicidade aguda, os bioensaios fitotóxicológicos também possibilitam avaliar o potencial mutagênico e a citotoxicidade dos poluentes ambientais investigados.

Uma diversidade de sementes vegetais vem sendo utilizada como bioindicadores nos testes de fitotoxicidade, tendo como meio contaminante o lixiviado de aterro sanitário, a exemplo de: *Sinapis alba* (mostarda-branca) (ŠOURKOVÁ *et al.*, 2020; PALM *et al.*, 2022) *Lepidium sativum* L. (agrião) (PINHO *et al.*, 2017); *Lactuca sativa* (alface) (COLOMBO *et al.*, 2019; NASCIMENTO, 2021), *Solanum lycopersicum* (tomate) (BUDI *et al.*, 2016; GOMES, 2017); *Allium cepa* (KLAUCK; RODRIGUES; SILVA, 2015; KLAUCK *et al.*, 2017a; 2017b; ADEYEMI-ALE; ANIFOWOSHE; ABDULKAREEM, 2018; SRIVASTAVA; SINGH, 2020); *Brassica oleracea* (repolho) (SILVA *et al.*, 2015; GOMES, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2020; NASCIMENTO, 2021) e *Zea mays* L. (milho) (LI *et al.*, 2017).

Algumas das respostas fitotóxicas observadas nas sementes vegetais, no teste de fitotoxicidade aguda, são representadas por meio dos seguintes indicadores (PAVEL *et al.*, 2013;

BUDI *et al.*, 2016; MENDES *et al.*, 2016): Germinação Relativa (GR), Crescimento Relativo das Raízes (CRR), Índice de Germinação (IG) e Concentração Efetiva mediana (CE<sub>50</sub>). Os resultados expressos como IG indicam se o meio contaminante contém substâncias prejudiciais à germinação de sementes ou ao crescimento das raízes, classificando as amostras estudadas em quatro categorias quanto ao seu grau de fitotoxicidade (PINHO *et al.*, 2017). A CE<sub>50</sub> corresponde à concentração que afeta 50% dos organismos-teste e dá 50% do efeito máximo dos agentes tóxicos (BUDI *et al.*, 2016). Quanto menor a CE<sub>50</sub>, maior é a toxicidade do meio analisado.

No Brasil, os testes com sementes para investigar o potencial tóxico de lixiviado bruto e tratado ainda são escassos, principalmente em aterros sanitários do semiárido. Desse modo, a avaliação dos danos desses efluentes em espécies vegetais específicas evita e previne a sua toxicidade severa e contínua, bem como é uma necessidade ambiental, sendo uma forma rápida e segura de analisar os riscos que o lixiviado pode causar à vegetação aquática e terrestre.

## 2.2 TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

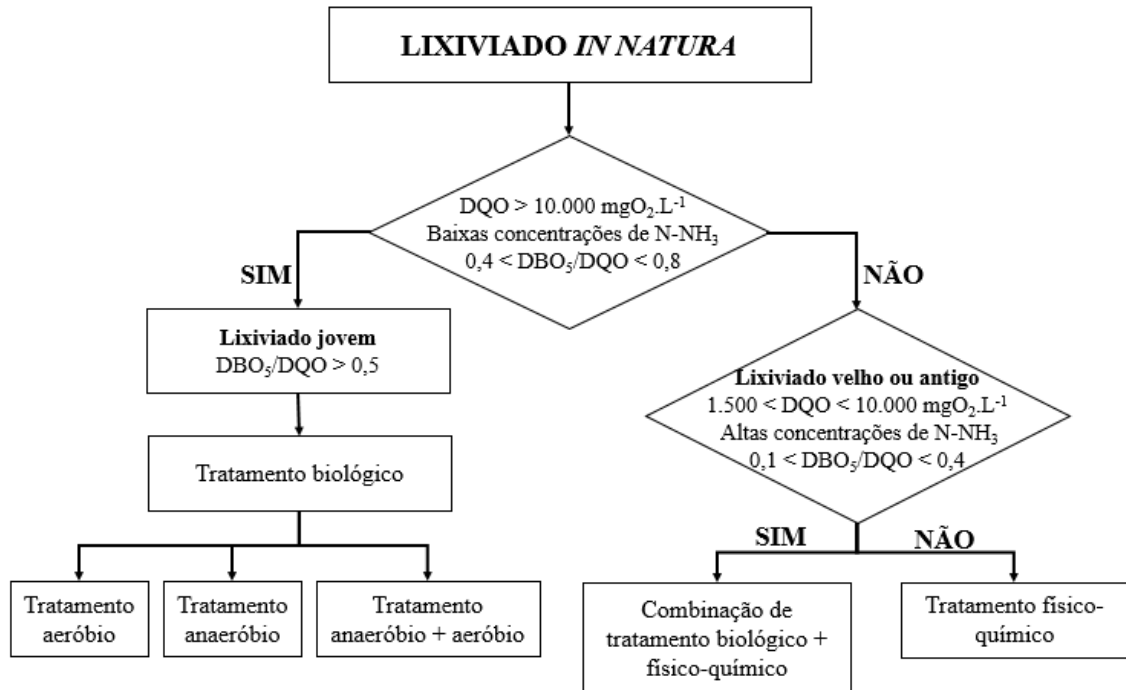
Uma das dificuldades enfrentadas pelos gestores de aterros sanitários corresponde à geração inevitável de lixiviado, uma água residuária altamente agressiva ao meio ambiente e à saúde da população, que precisa de tratamento antes de ser lançada na natureza. Na grande maioria dos aterros brasileiros, as sistemáticas aplicadas ao lixiviado são típicas do tratamento de esgotos domésticos e até dimensionadas com base nas características desse efluente, o que ocasiona ineficiência nos processos devido às composições de ambos os líquidos serem totalmente distintas, tendo como resultado o não atendimento das premissas legais.

Algumas técnicas de tratamento consideradas eficientes do ponto de vista técnico e ambiental, a exemplo da nanofiltração e osmose reversa, removem satisfatoriamente diversos contaminantes inerentes aos lixiviados, mas apresentam custo elevado em relação aos métodos físico-químicos e biológicos convencionais, sendo até mais onerosas que a implantação e operação de células nos aterros, limitando, dessa forma, sua aplicabilidade em escala real.

No ato da seleção do tipo de tratamento de lixiviado a ser implementado no aterro, alguns aspectos técnicos devem ser cuidadosamente analisados, entre os quais se destacam: o volume de lixiviado gerado; as características físicas, químicas, biológicas e toxicológicas desse efluente aquoso; e o atendimento às exigências do órgão ambiental competente e às legislações ambientais vigentes sejam de âmbito federal, estadual ou municipal. Na Figura 2, ilustra-se um

fluxograma indicando a alternativa de tratamento mais adequada para o lixiviado baseando-se na avaliação da DQO, relação  $DBO_5/DQO$  e Nitrogênio Amoniacal Total (NAT).

Figura 2 – Fluxograma indicando o tipo de tratamento adequado para o lixiviado com base em indicadores químicos



Fonte: Adaptado de Renou *et al.* (2008) e de Costa, Alfaia e Campos (2019)

Conforme a Figura 2, o tratamento biológico é indicado para casos em que o lixiviado apresenta altos teores de MO biodegradável; baixos teores de NAT, especialmente na forma de  $NH_3$ , visto que a amônia livre pode inibir a atividade microbiana; e uma elevada relação  $DBO_5/DQO$ . Em contrapartida, os tratamentos físico-químicos ou a combinação de tratamentos físico-químicos com biológicos (processos híbridos) são comumente empregados quando se tem um lixiviado antigo ou estabilizado. Logo, os métodos/técnicas disponíveis para o tratamento desses efluentes são classificados em três grandes grupos, apresentados no Quadro 1.

De acordo com Silva *et al.* (2016) e Huang *et al.* (2017), para que os limites impostos pelos padrões de lançamento direto de efluentes nas águas superficiais sejam atendidos, os lixiviados necessitam ser tratados por uma conjugação de métodos, ou seja, uma integração de processos físico-químicos e biológicos em um único sistema. De modo geral, não há técnica que, atuando isoladamente, seja capaz de tratar efluentes tão recalcitrantes e com elevada carga poluente como os lixiviados de aterros.

Quadro 1 – Classificação das técnicas de tratamento de lixiviado

Grupo	Técnica de tratamento
Transferência de lixiviado	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Recirculação;</li> <li>- Co-tratamento com águas residuárias domésticas.</li> </ul>
Biológico (processos aeróbios, anaeróbios e facultativos)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lodos ativados;</li> <li>- Lagoas de estabilização;</li> <li>- Filtros biológicos;</li> <li>- <i>Wetlands</i> ou banhados construídos;</li> <li>- Reatores anaeróbios.</li> </ul>
Físico-químico	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Remoção de NAT por arraste com ar (<i>air stripping</i>)</li> <li>- Oxidação química (Processos Oxidativos Avançados – POA);</li> <li>- Adsorção;</li> <li>- Precipitação química;</li> <li>- Evaporação;</li> <li>- Coagulação/floculação/sedimentação;</li> <li>- Filtração por membranas;</li> <li>- Processos eletroquímicos etc.</li> </ul>

Fonte: Adaptado de Renou *et al.* (2008) e Lucena e Rocha (2015)

Diversos autores obtiveram êxito ao estudar o tratamento de lixiviado utilizando métodos físico-químicos, biológicos ou a associação destes (CASTILHOS Jr.; DALSSASSO; ROHERS, 2010; AHMED; LAN, 2012; KAWAHIGASHI *et al.*, 2014; LINS *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015; EL-GOHARY; KAMEL, 2016; KLAUCK *et al.*, 2017a; 2017b; ISHAK; HAMID; MOHAMAD, 2017; COLOMBO *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2020; SPROVIERE; SOUZA; CONTRERA, 2020; BRASIL *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2022; SUN *et al.*, 2022).

Kawahigashi *et al.* (2014) alcançaram um desempenho satisfatório na utilização de *stripping* de amônia e lodos ativados como pré-tratamento, e o uso da coagulação/floculação/sedimentação e de filtros com carvão ativado como pós-tratamento. Os resultados indicaram que, a eficiência global das técnicas variou entre 94 e 100% para a cor verdadeira e na faixa de 45 e 76% para a DQO (KAWAHIGASHI *et al.*, 2014). Ishak *et al.* (2017) avaliaram a viabilidade da coagulação/floculação acoplada à reação de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro estabilizado, e identificaram remoção de turbidez e DQO de 100% e 84%, respectivamente. Klauck *et al.* (2017b) investigaram processos como a fotoeletrooxidação com a adição de carvão ativado para também tratar um lixiviado de um aterro estabilizado, bem como verificar a toxicidade por meio de bioensaios em *Allium cepa*. A integração dos citados processos apresentou uma remoção de DQO e NAT de 67% e 58%, de modo respectivo, e reduziu a toxicidade e citotoxicidade na *A. cepa* (KLAUCK *et al.*, 2017b).

Sun *et al.* (2022) estudaram a pirita como catalisador na oxidação do persulfato e doador de elétrons para posterior desnitrificação bacteriana de lixiviado tratado biologicamente em aterro sanitário. Os resultados demonstraram um desempenho de 45% para a DQO e uma taxa de remoção de nitrogênio de 108 mg L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>.

A eficácia dos processos de tratamento de lixiviado em função da idade do aterro sanitário e a eficiência de remoção de poluentes inerentes a esse subproduto aquoso, da grande maioria das técnicas citadas no Quadro 1, são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Eficácia e desempenho de métodos de tratamento físico-químicos e biológicos aplicados ao lixiviado

Método de tratamento	Idade do aterro sanitário (ano)			Eficiência de remoção (%)			
	Jovem (< 5)	Intermediário (5-10)	Velho (> 10)	DBO <sub>5</sub>	DQO	NTK	Turb.
Recirculação	Boa	Média	Ruim	> 90	60-80	N.A	N.A
Co-tratamento com esgotos domésticos	Boa	Média	Ruim	Depende do tipo de estação utilizada			
Tratamento aeróbio (crescimento suspenso)	Boa	Média	Ruim	> 80	60-90	> 80	N.A
Tratamento aeróbio (crescimento aderido)	Boa	Média	Ruim	> 80	60-90	> 80	N.A
Tratamento anaeróbio (crescimento suspenso)	Boa	Média	Ruim	> 80	60-80	> 80	N.A
Tratamento anaeróbio (crescimento aderido)	Boa	Média	Ruim	> 80	60-80	> 80	N.A
Evaporação natural	Boa	Boa	Boa	N.A	N.A	N.A	N.A
Coagulação/floculação	Ruim	Média	Média	N.A	40-60	< 30	> 80
Precipitação química	Ruim	Média	Ruim	N.A	< 30	< 30	> 80
Adsorção	Ruim	Média	Boa	> 80	70-90	N.A	50-70
<i>Air stripping</i>	Ruim	Média	Média	N.A	< 30	> 80	30-40
Troca iônica	Boa	Boa	Boa	N.A	N.A	N.A	N.A
Microfiltração	Ruim	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
Nanofiltração	Boa	Boa	Boa	80	60-80	60-80	> 99
Osmose reversa	Boa	Boa	Boa	> 90	> 90	> 90	> 99

Fonte: Adaptado de Renou *et al.* (2008) e Costa, Alfaia e Campos (2019)

Legenda: DBO<sub>5</sub> – Demanda Biológica de Oxigênio; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NTK – Nitrogênio Total Kjeldahl; Turb. – Turbidez; N.A – Não Analisado.

No Aterro Sanitário em Campina Grande-PB (ASCG), o lixiviado é armazenado em lagoas que ficam expostas à ação de fenômenos naturais, como a insolação, vento e evaporação, para posteriormente ser recirculado às células em operação. No tratamento por evaporação, o efluente líquido é submetido ao aquecimento natural ou forçado (usando uma fonte de energia) para que os contaminantes sejam removidos (SÁ; JUCÁ; MOTTA SOBRINHO, 2012). De

acordo com Consoni *et al.* (2018), a evaporação reduz o volume de lixiviado, concentra poluentes não voláteis e promove a volatilização de amônia e compostos orgânicos.

Na recirculação, o lixiviado é reintroduzido na massa de RSU aterrada por aspersão utilizando tubulações perfuradas sobre ou inseridas nas células de resíduos, sendo ideal para aterros situados em locais com baixa pluviosidade. Esse processo aumenta a umidade dos RSU aterrados, fornece nutrientes e enzimas para os microrganismos atuantes nas fases da digestão anaeróbia e reduz o tempo de estabilização dos resíduos (RENOU *et al.*, 2008). Entretanto, as frequências e os volumes de lixiviado recirculados devem ser monitorados continuamente, dado que, repetidos ciclos de recirculação podem resultar no acúmulo de substâncias refratárias no referido efluente e formar bolsões de líquidos no interior do aterro, causando problemas de saturação e de estabilidade estrutural no maciço sanitário, além de dificultar o tratamento subsequente do lixiviado (TENG *et al.*, 2021).

Cabe frisar que, os atuais tipos de tratamento no ASCG vêm sendo ineficientes no processo de purificação do lixiviado, ou seja, as concentrações de poluentes, a exemplo de NAT e metais pesados, estão superiores aos padrões estabelecidos nas Resoluções n. 430 e 357 (CONAMA, 2005; 2011) (GOMES *et al.*, 2020). Diante disso, faz-se necessária a aplicação de tratamentos adicionais antes de seu lançamento no meio ambiente.

Portanto, o foco deste estudo consiste em tratar por métodos físico-químicos o lixiviado do ASCG. Em razão disso, nas Seções subsequentes serão apresentadas revisões sucintas sobre tais processos de tratamento (subseção 2.2.1), com ênfase no *air stripping* (subseção 2.3) e na adsorção em leito fixo (subseção 2.4), visto que são os principais alvos da presente pesquisa.

### **2.2.1 Tratamentos físico-químicos aplicados aos lixiviados**

Os tratamentos físico-químicos são aplicados quando se pretende reduzir sólidos em suspensão, partículas coloidais, material flutuante, cor e compostos não biodegradáveis (ácidos húmicos e fúlvicos) e/ou indesejáveis, a exemplo de metais pesados e bifenilos policlorados, de lixiviados de aterro (RENOU *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2017). Podem ser empregados como pré ou pós-tratamento de lixiviados intermediários e velhos (baixa biodegradação) para o bom desempenho de processos biológicos (LUCENA; ROCHA, 2015), ou para tratar um poluente específico (remoção de amônia).

Os principais tratamentos físico-químicos incluem: coagulação/floculação, precipitação química, adsorção, filtração por membrana, troca iônica, *air stripping* ou *stripping* de amônia, processos de oxidação química/oxidação avançada (POA) e processos eletroquímicos (LUO *et*



al., 2020). No Quadro 3, são apresentadas vantagens e desvantagens de alguns dos citados métodos quando aplicados à remoção de poluentes de lixiviado de aterros sanitários.

Quadro 3 – Vantagens e desvantagens de métodos físico-químicos usados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Coagulação/ Floculação	- Remoção até 75% da DQO de lixiviados intermediários e velhos.	- Uso de produtos químicos, elevando o custo do processo; - Geração de lodo; - Aumento dos teores de alumínio ou ferro na fase líquida.
Flotação	- Remoção de ácidos húmicos de até 99% após tratamento biológico.	- Processo oneroso.
Precipitação química	- Funciona como pré-tratamento para remover elevados teores de NH <sub>3</sub> antes de um processo biológico; - Pode remover fósforo e metais pesados.	- Baixa eficiência na remoção de DQO (27-50%); - Uso dos produtos químicos; - Sensibilidade ao pH; - Alta dosagem do composto precipitante.
Oxidação química e POA	- Remover compostos orgânicos recalcitrantes após tratamento biológico; - Eficiência de remoção de DQO entre 45-85%; - Processo com fenton é uma tecnologia simples;	- Uso de grandes quantidades de oxidantes; - Alta demanda de energia elétrica e elevados custos; - Alguns reagentes são tóxicos e requerem cuidados (peróxido de hidrogênio); - Geração de lodo excedente.
Adsorção	- Alta remoção de DQO de lixiviados velhos (70%); - Remove substâncias hidrofóbicas; - Pode remover metais pesados tóxicos e compostos orgânicos como bifenilas policloradas e halógenos.	- Baixo desempenho na remoção de DQO de lixiviados jovens. - Regeneração do material adsorvente; - Alguns adsorventes são de alto custo.
<i>Air stripping</i>	- Remove altos teores de NAT do lixiviado (pode alcançar mais de 90%); - Não é requerido pré-tratamento.	- Não apresenta bom funcionamento em climas frios; - Liberação de NH <sub>3</sub> para a atmosfera, causando poluição; - Problemas relacionados a geração de espuma; - Eficiência de remoção de DQO limitada; - Incrustações no material de recheio.
Osmose reversa	- Remoção de 98% de DQO; - Não é sensível a variações de compostos tóxicos.	- Problemas de incrustações na membrana; - Altos custos de instalação; - Alto consumo de energia.

Fonte: Adaptado de Ifeanyichukwu (2008) e Luo *et al.* (2020)

Legenda: POA – Processos Oxidativos Avançados; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NH<sub>3</sub> – amônia gasosa; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; pH – potencial hidrogeniônico.

Devido à diversidade e variabilidade de poluentes nos lixiviados, Chen *et al.* (2019) ressaltam a importância da aplicabilidade de sistemas de tratamento (combinação de duas ou mais técnicas) em aterros por serem mais eficientes e eficazes do que o uso de técnicas individuais. A escolha dessas técnicas, de forma sustentável, deve ser baseada nos critérios de

eficácia do processo; do custo de implantação, operação e manutenção; e da análise dos impactos ambientais que podem ser ocasionados nos meios abiótico, biótico e antrópico (LUO *et al.*, 2020).

### 2.3 TRATAMENTO DE LIXIVIADO UTILIZANDO *AIR STRIPPING*

O *air stripping* (arraste com ar) é usualmente utilizado para remover  $\text{NH}_3$  de lixiviado, visando reduzir as concentrações de NAT no efluente final. Conforme descrito na subseção 2.1.4, o NAT representa um dos problemas a serem solucionados nos aterros, devido ser encontrado em abundância (concentrações de até  $2.000 \text{ mg L}^{-1}$ ), ter o potencial de causar toxicidade ao meio e degradar ecossistemas aquáticos e terrestres. De acordo com Abood *et al.* (2014), esse é o método físico-químico mais econômico usado para reduzir o NAT de lixiviados de aterros. A remoção do  $\text{NH}_3$  segue uma reação de primeira ordem, pois a taxa de transferência de massa da fase aquosa à gasosa depende das concentrações iniciais desse gás volátil (DE; HAZRA; DUTTA, 2019).

Segundo Yuan *et al.* (2016), o *air stripping* consiste no processo de passar um grande volume de ar forçado pelo lixiviado, a fim de promover a transferência de massa de algumas substâncias indesejáveis da fase líquida para a fase gasosa. Esse tipo de tratamento é uma alternativa à nitrificação biológica, em virtude da sua elevada eficácia de remoção de  $\text{NH}_3$ , e, conseqüentemente, NAT de efluentes. Seu desempenho é função do pH, temperatura e tempo de retenção (LUO *et al.*, 2020).

No processo de *air stripping*, o pH do lixiviado pode ser ajustado para valores superiores a 9,50 com a finalidade de converter  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NH}_3$  (ver Equação 1) e otimizar a remoção de NAT. Em relação ao uso de alcalinizantes para a elevação do pH, além de favorecer a remoção de  $\text{NH}_3$ , os produtos empregados, geralmente Cal Hidratada comercial (CH) e hidróxido de sódio padrão analítico (NaOH P.A), também removem previamente metais pesados e cor, em virtude do processo de precipitação química (FERRAZ; POVINELLI; VIEIRA, 2013). O gás de arraste (geralmente ar), introduzido em quantidades suficientes, promove o desprendimento desse  $\text{NH}_3$  do meio líquido. O  $\text{NH}_3$ , por ser volátil e solúvel, pode ser liberado para a atmosfera ou recuperado em soluções para fins comerciais (ABOOD *et al.*, 2014).

Para não onerar o tratamento, corriqueiramente, as alcalinizações dos lixiviados em pesquisas desenvolvidas com *air stripping* são realizadas com o uso de cales, porém como desvantagens desse processo, citam-se: a geração elevada de lodo, que precisa de uma

disposição final ambientalmente correta, e a probabilidade de incrustação do recheio pela precipitação do carbonato de cálcio (LUO *et al.*, 2020).

Os sistemas de *air stripping* quanto à dispersão das fases líquidas e gasosas podem ser categorizados em dois grupos: (i) a fase líquida é contínua, havendo dispersão da fase gasosa; e (ii) a fase gasosa é contínua, havendo dispersão da fase líquida. No primeiro caso, o  $\text{NH}_3$  é removido em tanques de arraste, dotados de aeração por ar difuso ou agitadores mecânicos, que permitem aumentar a superfície de contato Gás/Líquido (G/L), elevando a transferência de massa através dessa interface. O segundo grupo faz referência à remoção de  $\text{NH}_3$  em torres de arraste ou torres de *air stripping*. Nessas torres, a água residuária flui lentamente e uniformemente por um material de recheio que, de maneira simultânea, recebe uma corrente de ar, normalmente em sentido oposto à do líquido, introduzida por sopradores ou compressores (SOUTO, 2009; METCALF; EDDY, 2013).

Após o tratamento por *air stripping*, os possíveis riscos do lixiviado bruto e tratado para o meio ambiente devem ser avaliados. Tradicionalmente, essa análise de risco é realizada por meio de indicadores físico-químicos, como o NAT, a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Condutividade Elétrica (CE) (FERRAZ; POVINELLI; VIEIRA, 2013; DE; HAZRA; DUTTA, 2019; SANTOS *et al.*, 2020; BRASIL *et al.*, 2021). No entanto, além da determinação desses indicadores convencionais, também, é necessário avaliar a remoção de metais pesados e a ecotoxicidade terrestre e aquática desses efluentes.

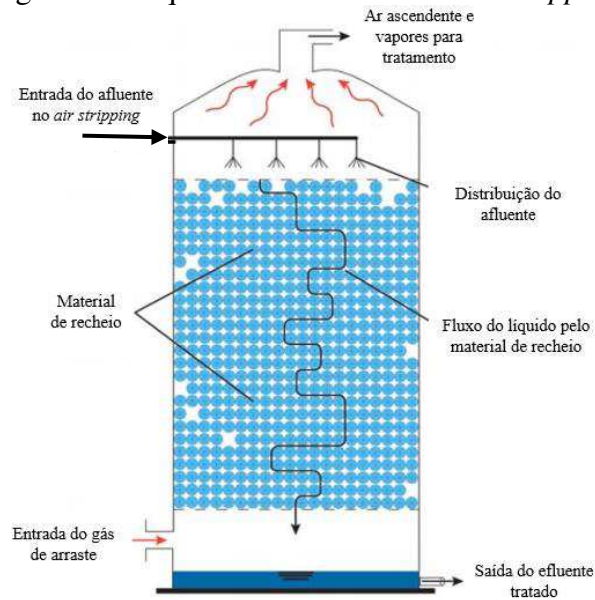
### 2.3.1 Torres de *air stripping*

De maneira simplificada, as torres de *air stripping* ou torres recheadas aeradas são cilindros preenchidos com material de recheio de elevada superfície específica que recebem lentamente (gotejamento) o efluente e um fluxo turbulento de ar (USEPA, 2012). Além de reduzir as concentrações de NAT por meio da volatilização do  $\text{NH}_3$ , essa técnica também pode ser utilizada para remover  $\text{CH}_4$  e compostos orgânicos voláteis dos lixiviados (LUO *et al.*, 2020). Na Figura 3, ilustra-se o esquema e princípio de funcionamento de uma torre de *air stripping*.

Vários tipos de recheios podem ser adaptados para uso nas torres, a exemplo de anéis *Raschig* confeccionados com polietileno corrugado (FERRAZ; POVINELLI; VIEIRA, 2013; SANTOS *et al.*, 2020); pedaços de aço (USEPA, 2012); selas de *Berl* (METCALF; EDDY, 2013); grades de polipropileno (FREDERIQUE, 2019); espaçadores circulares raiados (TAKI

FILHO, 2015) e brita (LEITE *et al.*, 2013). Esses materiais têm por função aumentar o contato entre o gás de arraste e o líquido afluente (SANTOS *et al.*, 2020).

Figura 3 – Esquema de uma torre de *air stripping*



Fonte: Adaptado da USEPA (2012)

O material de recheio escolhido deve apresentar leveza para facilitar sua manipulação no preenchimento da torre, ser inerte a processos químicos, possuir elevada superfície específica para o contato G/L, ter um elevado número de vazios para não oferecer resistência à passagem do gás e do líquido, estar disponível em larga escala e ser de baixo custo (METCALF; EDDY, 2013).

No que concerne ao padrão de escoamento dos fluxos de gás e de líquido, as torres podem ser classificadas em três tipos: (1) escoamento em contracorrente, o líquido escoar em sentido descendente e o ar entra em sentido ascendente (ar e líquido tem sentidos opostos); (2) escoamento paralelo, o líquido e o ar são introduzidos no mesmo sentido (descendente); e (3) escoamento cruzado, o líquido flui horizontalmente no recheio e o ar é inserido em sentido vertical (SOUTO, 2009). Dentre os três tipos de torres, as frequentemente usadas para o tratamento de efluentes são aquelas que operam em contracorrente (METCALF; EDDY, 2013).

A eficiência das torres de *air stripping* em contracorrente tem relação direta com a razão vazão de ar:vazão de líquido, a altura adotada, o diâmetro e o material de recheio empregado (HUANG; SHANG, 2006; TAKI FILHO, 2015; LUO *et al.*, 2020). De acordo com Metcalf e Eddy (2013), a questão mais relevante relacionada ao desempenho das torres diz respeito à distribuição uniforme de ar por todo o material de recheio.

### 2.3.2 Experimentos realizados em torres de *air stripping*

Uma torre de *air stripping* confeccionada em aço, com volume efetivo de 10 L, foi usada para o tratamento do lixiviado oriundo de um Aterro Sanitário da cidade de Wuhan, China, em operação há 15 anos. O pH desse efluente foi ajustado para 11 com cal e a concentração inicial de NAT foi de 1.869 mg L<sup>-1</sup>. O tempo de retenção na torre durou 24 h, sendo investigadas temperaturas de 20; 35; 50 e 65 °C e relações G/L de 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000 e 6.000. O melhor resultado foi obtido na razão G/L em torno de 3.200, tempo de retenção de 18 h e temperatura de 50 °C, removendo NAT com eficiência superior a 90% (PI *et al.*, 2009).

Outro estudo avaliou a remoção de NH<sub>3</sub> do lixiviado do Aterro Sanitário Municipal de Gramacho, Rio de Janeiro, Brasil, utilizando uma torre de PVC com 0,10 m de diâmetro e 1,20 m de altura, sem material de recheio. A torre foi alimentada com uma quantidade fixa de 2,50 L de lixiviado e o ar foi injetado continuamente por um compressor durante 7 horas (para cada batelada). Foram efetuados testes com o pH do lixiviado natural (igual a 8,30), nas temperaturas de 40 e 60 °C e com as vazões específicas de ar correspondentes a 73; 96 e 120 L h<sup>-1</sup>. Os resultados demonstraram que a temperatura de 60 °C alcançou uma remoção maior que 95% de NAT, sem interferência das vazões de ar. Os autores observaram que a alcalinidade exerceu uma forte influência sobre a remoção de NH<sub>3</sub>, constatando que, conforme a alcalinidade diminuiu, a concentração de NAT também diminuiu devido à remoção prévia de CO<sub>2</sub>, ocorrendo o aumento do pH, favorecendo, desta forma, o arraste de NH<sub>3</sub> (CAMPOS *et al.*, 2013).

Leite *et al.* (2013) fizeram seus experimentos usando 4 torres de *air stripping* com capacidade de 35,30 L cada, operando em contracorrente e preenchidas com brita nº 4. O lixiviado empregado no processo foi coletado no Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa, Paraíba, Brasil, e teve o seu pH ajustado para 9; 10 e 11 com NaOH e cal hidratada. As torres operaram com tempos de detenção de 8 h, volume de 10 L de lixiviado e vazão de 6,30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> de ar. A concentração inicial de NAT no lixiviado foi de aproximadamente 2.200 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados mais expressivos corresponderam a uma remoção maior que 90% de NAT e foram obtidos em pH superior a 10, com tempos de aeração variando entre 3,0 e 5,5 h.

De, Hazra e Dutta (2019) pesquisaram o tratamento do lixiviado do Aterro Municipal de RSU em Calcutá, Índia, aplicando a sequência integrada de *air stripping*, coagulação-floculação e adsorção. Nesse estudo, amostras de lixiviado não filtradas, cerca de 2 L, foram aeradas em pH natural (8,20) por difusores de ar na taxa de 10 L min<sup>-1</sup>. Essa etapa foi capaz de remover 96,30% de NAT e 49,30% de DQO dentro de um período de retenção ideal de 36 h.

Santos *et al.* (2020) verificaram a viabilidade técnica e econômica do uso de uma torre de *air stripping* aplicada ao tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário localizado em Biguaçu, Santa Catarina, Brasil, considerado velho. A torre tinha dimensões de 0,15 m x 1,95 m (diâmetro e altura útil), operava em contracorrente e foi preenchida com anéis de conduítes de 5 cm de comprimento e diâmetro interno de 25 mm. Cada batelada iniciava com 25 L de lixiviado, que tinha concentração média inicial de 1.158 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Os fluxos de lixiviado avaliados foram 9; 18; 20 e 40 L h<sup>-1</sup>, enquanto os de ar foram de 1.800 e 3.600 L h<sup>-1</sup>. O pH do efluente foi ajustado para 12 por meio da inserção de carbonato de cálcio padrão analítico (CaCO<sub>3</sub> P.A), cal hidratada comercial e NaOH P.A. Essa torre removeu em média 98% de NAT, com tempo de operação de 4 a 9 dias. Para cada 1g de NH<sub>3</sub> removido foram gastos de 9 a 21 m<sup>3</sup> de ar. A remoção média de DQO foi de 36%. A cal hidratada foi considerada o melhor alcalinizante, pois além de elevar o pH, promoveu remoções de cor e turbidez de 76% e 62%, respectivamente. Porém, o uso de 60 g da cal para cada litro de lixiviado formou aproximadamente 65 g de lodo seco. De acordo com a análise econômica, gastou-se cerca de 51,64 US\$ por m<sup>3</sup> de lixiviado tratado.

Oztekin *et al.* (2020) projetaram uma torre em acrílico de dimensões de 10 x 8 x 40 cm (largura, comprimento e altura) para remover NAT e DQO do lixiviado do Aterro Sanitário Municipal de Kahramanmaras, Turquia. O pH desse efluente era 8,87 e as concentrações de DQO e NAT iniciais de 7.500 mg L<sup>-1</sup> e 2.215 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A torre foi recheada com cerca de 400 anéis do tipo *kaldness* e sua operação se deu nas seguintes condições: volume de 1,65 L de lixiviado; temperaturas de 30; 40 e 60 °C; taxas de aeração de 1 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; 0,85 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e 0,75 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; e tempo de retenção de 6, 12, 24 e 48 h. As condições ótimas do processo de remoção de NH<sub>3</sub> foram determinadas em temperatura de 60 °C, aeração de 1 m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de ar e tempo de aeração de 48 h. As eficiências de remoção de NAT e DQO representaram 88% e 79%, respectivamente.

Os resultados dessas pesquisas mostraram que a eficiência de remoção do NAT em torres de *air stripping* depende de fatores como o pH, a temperatura do efluente, a razão G/L aplicada e o tempo de retenção adotado. Esse processo pode ser otimizado quando o pH do lixiviado é ajustado para valores iguais ou maiores que 11 e a sua temperatura é elevada. A elevação da temperatura pode ser feita utilizando o biogás gerado pela biodegradação dos RSU. No entanto, nem todos os aterros sanitários fazem o aproveitamento desse gás, onerando o *air stripping* em temperaturas superiores à do ambiente. Quando se ajusta o pH, os custos do processo também são aumentados, em função do uso de produtos químicos. Metcalf e Eddy (2013) citam que, a aeração para o arraste de NH<sub>3</sub> do meio líquido consiste em um dos principais

gastos do *air stripping*. Nessa perspectiva, é de suma relevância estudar condições operacionais que promovam uma remoção eficaz de NAT, reduzindo os custos com alcalinizantes e energia.

Na Tabela 4, encontra-se uma síntese das condições operacionais e do desempenho das torres de *air stripping* avaliadas nas pesquisas científicas descritas nesta subseção.

Tabela 4 – Resumo de estudos científicos que aplicaram o *air stripping* para tratar lixiviado de aterro sanitário

Local do Aterro	pH do lixiviado	Vazão de ar (L h <sup>-1</sup> )	Vazão/volume de lixiviado	Tipo de escoamento	Eficiência (%)
China <sup>1</sup>	11	10.000	10*	-	NAT > 90
		20.000			
		30.000			
		40.000			
		50.000			
		60.000			
Brasil <sup>2</sup>	8,3	73	2,5*	-	NAT > 95
		96			
		120			
Brasil <sup>3</sup>	9	6.300	10*	Contracorrente	NAT > 90
	10				
	11				
Índia <sup>4</sup>	8,2	10	2*	-	NAT = 96
					DQO = 49
Brasil <sup>5</sup>	12	1.800	9**	Contracorrente	NAT = 98
			18**		DQO = 36
			20**		Cor = 76
			40**		Turbidez = 62
Turquia <sup>6</sup>	8,87	60.000	1,65*	Paralelo	NAT = 88
		51.000			
		45.000			

Fonte: Adaptados <sup>1</sup>Pi *et al.*, 2009; <sup>2</sup>Campos *et al.* (2013); <sup>3</sup>Leite *et al.* (2013); <sup>4</sup>De, Hazra e Dutta (2019); <sup>5</sup>Santos *et al.* (2020); <sup>6</sup>Oztekin *et al.* (2020)

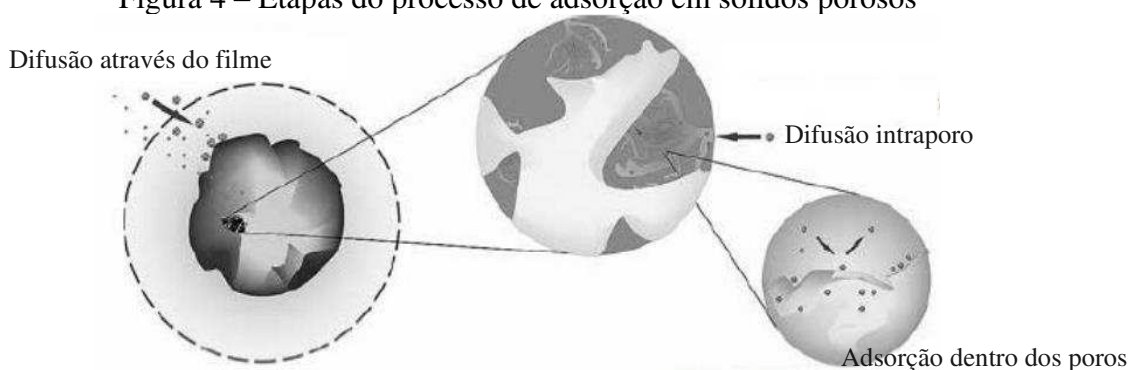
Legenda: NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; DQO – Demanda Química de Oxigênio; \* volume de lixiviado em litros (L); \*\* vazão de lixiviado em litros por hora (L h<sup>-1</sup>).

## 2.4 TRATAMENTO DE LIXIVIADO UTILIZANDO ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno complexo (PATEL, 2019) e tem sido amplamente aplicada para tratar lixiviados de aterros sanitários (ERABEE *et al.*, 2018; DETHO *et al.*, 2021), podendo ser empregada em combinação com outros métodos físico-químicos ou biológicos, como uma etapa de pré ou pós-tratamento (TENG *et al.*, 2021). É uma das abordagens mais eficazes e promissoras para remover Matéria Orgânica Dissolvida (MOD), NAT e metais pesados de efluentes aquosos (MOHAMMAD-PAJOOH *et al.*, 2018).

A adsorção consiste na transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, ou seja, os contaminantes/solutos dissolvidos (cátions ou aniões) são transferidos às superfícies internas dos poros dos adsorventes por meio de interações físicas (adsorção física) e/ou químicas (adsorção química) (LUO *et al.*, 2020). Os solutos adsorvidos nos adsorventes são denominados de adsorvatos ou adsorbatos. Quando as ligações entre os adsorvatos e os adsorventes não têm energia suficiente, os contaminantes podem retornar à solução, processo reversível conhecido por dessorção (BELLO; RAMAN, 2019). A Figura 4 ilustra as etapas que envolvem a adsorção em sólidos porosos.

Figura 4 – Etapas do processo de adsorção em sólidos porosos



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014)

Na adsorção física (fisissorção), o soluto/contaminante é aderido ao adsorvente por meio de forças de Van der Waals, as quais acontecem rapidamente, porém, são interações fracas e reversíveis (dipolo-dipolo, interações de dispersão e ligações de hidrogênio), que formam geralmente multicamadas nas superfícies sólidas dos adsorventes. Na adsorção química (quimissorção), reações específicas (ligação química covalente) permitem a incorporação em monocamada do soluto à fase sólida do material adsorvente analisado, ocorrendo de forma lenta em relação a fisissorção, sendo normalmente irreversível (FETTER, BOVING e KREAMER, 2018). À medida que as camadas multimoleculares e as superfícies ocupadas das monocamadas aumentam, há uma redução das forças de ligação entre os adsorvatos e os adsorventes (FERREIRA *et al.*, 2021).

De modo geral, o processo de adsorção sofre influência de inúmeros fatores atrelados ao tipo de adsorvente, aos solutos e às condições experimentais adotadas. Sendo assim, características como natureza dos adsorventes, afinidade química e tempo de contato entre os contaminantes e os adsorventes, distribuição dos poros, composição do efluente, pH da solução, Capacidade de Troca Catiônica (CTC), temperatura e o grau de agitação podem favorecer ou



dificultar a adsorção (KAWAHIGASHI *et al.*, 2014). Para Alshameri *et al.* (2014), o pH, temperatura, tempo de reação, tamanho de partícula, concentração inicial de íons e dosagem do adsorvente impactam a remoção de NAT dos efluentes.

Diante disso, a adsorção pode ser maior ou menor para determinado soluto em referência a outro, possibilitando estabelecer uma sequência de seletividade para os materiais adsorventes investigados (COSTA, 2021). Características dos íons como número de valência, eletronegatividade, potencial iônico e constante de hidrólise são determinantes na definição da afinidade química entre os contaminantes e a superfície dos adsorventes. Tais características para os cátions  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  estão apresentadas na Tabela 5. Além do mais, o tamanho do poro do adsorvente também é relevante, pois o soluto só será adsorvido se o espaço for suficiente para retê-lo (NASCIMENTO *et al.*, 2014). No entanto, a determinação da seletividade resulta na combinação de dois ou mais dos referidos fatores (VALDIVIA, 2016).

Tabela 5 – Propriedades químicas dos íons amônio, cromo, cobre e níquel

Características	Íons				Seletividade
	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	
Valência	+	3+	2+	2+	$\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} = \text{Ni}^{2+} > \text{NH}_4^+$
Eletronegatividade <sup>a</sup>	-	1,66	2,00	1,91	$\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$
Raio iônico (Å)	1,48 <sup>b</sup>	0,62 <sup>c</sup>	0,82 <sup>c</sup>	0,72 <sup>c</sup>	$\text{NH}_4^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$
Raio iônico hidratado (Å)	3,31 <sup>b</sup>	4,61 <sup>c</sup>	4,19 <sup>c</sup>	4,04 <sup>c</sup>	$\text{NH}_4^+ > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$
Energia de hidratação ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) <sup>d</sup>	-	-4402	-2100	-2106	$\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$

Fonte: <sup>a</sup> Pauling; <sup>b</sup> Almeida, Martins e Cardoso (2010); <sup>c</sup> Semmens e Seyfarth (1978); <sup>d</sup> Wulfsberg (1987)

### 2.4.1 Materiais adsorventes

A escolha dos materiais adsorventes para aplicação em processos de adsorção não é tarefa simples e fácil, visto que, aspectos técnicos relacionados ao custo, disponibilidade, capacidade de adsorção, eficiência de remoção dos solutos, seletividade e estabilidade química devem ser previamente analisados. Em razão da dificuldade de um único adsorvente atender a todos esses requisitos e da complexa composição do lixiviado, uma alternativa viável é a combinação de dois ou mais desses materiais, com o intuito de remover o maior número possível de poluentes.

Entre os materiais estudados para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos de lixiviado de aterro, têm-se: carvão ativado (HALIM *et al.*, 2010; KAWAHIGASHI *et al.*, 2014; ERABEE *et al.*, 2018; SALAS-ENRÍQUEZ *et al.*, 2019), zeólita (LIM *et al.*, 2016; MARTINS; SOUZA; FORESTI, 2017; AZIZ *et al.*, 2021), solo (SILVA *et al.*, 2020); argila bentonítica

(ATKOVSKA *et al.*, 2016; MU'AZU; ESSA; LUKMAN, 2017; SERUGA *et al.*, 2019; HAJJIZADEH *et al.*, 2020) e vermiculita (FERREIRA *et al.*, 2021).

Os Carvões Ativados Granular (CAG) e Pulverizado (CAP) se destacam pelo fato de terem grande área de superfície, estrutura de poros controlável, baixa reatividade ácido/base e alta eficiência de remoção para uma ampla variedade de poluentes (DENG *et al.*, 2018; CAMPOS *et al.*, 2020). Contudo, seu uso não é economicamente viável em países em desenvolvimento devido ao alto custo de produção e à necessidade de reativações periódicas (DUAD *et al.*, 2020).

A argila bentonítica também é considerada um excelente adsorvente, principalmente, para remover metais pesados em solução (RAY; MISHRA; KALAMDHAD, 2020; 2021). Porém, é um material que possui baixa permeabilidade e alta expansibilidade, características que podem dificultar a sua aplicabilidade individual em colunas de tratamento em escala real. Logo, sua combinação com o CAG pode aumentar a capacidade de adsorção do meio, pois espera-se que esse argilomineral preencha os vazios remanescentes entre as partículas do CAG e reduza a permeabilidade do leito adsorvente, fornecendo, assim, condições adequadas para que o contato líquido-sólido seja suficiente e haja a adsorção das moléculas dos adsorvatos.

#### 2.4.1.1 Carvão ativado

O termo Carvão Ativado (CA) faz referência a materiais carbonáceos que foram especialmente tratados para aumentar diversas vezes sua porosidade, resultando em produtos com estruturas muito porosas, grandes áreas superficiais e altas capacidades de adsorção para um amplo leque de adsorvatos (JAWAD *et al.*, 2017).

A adsorção de lixiviado em CA comercial é preferível a outros métodos de tratamento em função de sua alta eficiência e facilidade de operação (CHAOUKI *et al.*, 2021), reduzindo a teores aceitáveis compostos orgânicos não biodegradáveis, DQO inerte e a cor de efluentes pré-tratados biologicamente (RENOU *et al.*, 2008), além de ser eficiente na remoção de contaminantes não polares (KALMYKOVA *et al.*, 2014). Também, melhora a biodegradabilidade de lixiviados de aterros antigos, embora a taxa geral de remoção de DQO seja baixa (TENG *et al.*, 2021). Enfim, é um processo eficaz que remove poluentes orgânicos e inorgânicos de água e efluentes, mesmo apresentando baixas concentrações como  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (DUAD *et al.*, 2020). Todavia, por terem superfícies apolares, resultantes das condições de fabricação em altas temperaturas, os CA se ligam fracamente com alguns adsorbatos polares,

como o NAT. Por outro lado, suas superfícies hidrofóbicas os tornam mais adequados à adsorção de poluentes orgânicos (HALIM *et al.*, 2010).

Na Malásia, CAG de casca de coco e de casca de arroz foram testados no tratamento do lixiviado oriundo de uma lagoa de detenção do Aterro Sanitário de Pulau Burung, com uma relação DBO<sub>5</sub>/DQO < 0,10. A avaliação da adsorção desse material se deu por meio da realização de ensaios de isotermas, sob as seguintes condições experimentais: pH igual a 7; agitação de 200 rpm; e tempo de contato entre o soluto e o adsorvente de 105 min. Baseando-se no modelo de *Langmuir* foi constatado que os adsorventes estudados apresentaram capacidades médias adsorptivas de 37,88 mg g<sup>-1</sup> e 6,08 mg g<sup>-1</sup> para os indicadores DQO e NAT, respectivamente (HALIM *et al.*, 2010).

Visando melhorar a tratabilidade do lixiviado do tanque de equalização do aterro situado no município de Biguaçu-SC, Brasil, Castilhos Jr., Dalsasso e Rohers (2010) empregaram colunas de CAG comercial como pré-tratamento. Diante disso, os indicadores cor aparente, DBO<sub>5</sub>, DQO, sólidos totais voláteis, NAT e AT foram removidos, de modo respectivo, nas seguintes percentagens: 39,20 a 53,50%; 9,10 a 42,20%, 55,60 a 67,60%; 20,10 a 53,30%; 79,30 a 85,90%; e 84,20 a 85,30.

Carvão ativado granular produzido em laboratório com sementes de tamarindo (*Tamarindus indica*) foi utilizado para a remoção de cor e DQO do lixiviado semi-aeróbico do aterro sanitário de Pulau Burung, na Malásia. Os resultados mostraram que, na dosagem adsorvente de 6 mg por 200 mL, as remoções de cor e DQO foram de 91,23% e 79,93%, respectivamente, com concentrações iniciais variando entre 4.250-5.700 mgPt L<sup>-1</sup> e 2.060-2.700 mg L<sup>-1</sup> (FOO; LEE; HAMEED, 2013).

Kawahigashi *et al.* (2014) avaliaram a aplicabilidade da adsorção em CAG comercial, como pós-tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário de Rolândia-PR (em operação desde 2003), Brasil. Inicialmente, o lixiviado bruto passou por *stripping* de amônia, seguido de tratamento biológico por lodos ativados e pós-tratamento empregando métodos físico-químicos (coagulação/floculação/sedimentação). Depois disso, o lixiviado foi conduzido à adsorção. Os resultados indicaram elevado desempenho do CAG ao longo do experimento, com eficiências de remoções oscilando entre 94 e 100% para a cor verdadeira, de 45 a 76% para a DQO e de 23 a 67% para o carbono orgânico total.

Salas-Enríquez *et al.* (2019) estudaram a adsorção de matéria orgânica não biodegradável (DQO) e metais pesados do lixiviado de um lixão na região sul de Tamaulipas, México, em CA preparado de *Guadua amplexifolia* (bambu). Os dados experimentais demonstraram que o CA removeu cerca de 91,60% de DQO após 9 h de reação a 60 °C. Para

os elementos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  a adsorção máxima foi alcançada em  $\text{pH} = 8,0$  no tempo de 20 min, com porcentagens de remoção de 43% e 30,50%, respectivamente.

#### 2.4.1.2 Argila bentonítica

A bentonita é um mineral argiloso formado a partir de cinzas vulcânicas envelhecidas intemperizadas e pertence ao grupo das esmectitas, tendo como componente principal a montmorilonita, que é um aluminossilicato hidratado, com menos de 2  $\mu\text{m}$  de tamanho (MOHAJERI *et al.*, 2019). As impurezas mais comuns inerentes à sua composição são calcita, feldspato, cristobalita, quartzo, mica, carbonato ferroso e piritita (KUMAR; LINGFA, 2020).

A montmorilonita pertence à família dos filossilicatos 2:1 e sua unidade estrutural básica é composta por duas folhas tetraédricas com íons de sílica circundando uma folha octaédrica “ensanduichada” por íons de alumínio. A substituição isomórfica ocorre nos tetraedros por troca dos íons de  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  ou nos octaedros em que cátions divalentes como  $\text{Mg}^{2+}$  são substituídos por  $\text{Al}^{3+}$ , resultando, dessa forma, uma carga superficial negativa líquida na argila bentonítica (ATASOY; BILGIC, 2018). Na presença de umidade, esses cátions trocáveis tendem a absorver um número substancial de moléculas de água (SONG *et al.*, 2021), aumentando em até 20 vezes o seu volume inicial (DNPM, 2013).

Além disso, a argila bentonítica possui moderada Capacidade de Troca Catiônica (CTC), que varia de 40 a 130 meq por 100 g (PUTRO *et al.*, 2017); (ii) elevada área específica, cerca de  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; e (iii) resistência à temperatura e a solventes (MASSAD, 2016). Devido a essas propriedades, os minerais de argila têm ganhado destaque em processos de adsorção por serem eficazes na remoção de metais pesados em sistemas aquosos e ainda adsorver microrganismos dos lixiviados (MU'AZU; ESSA; LUKMAN, 2017; UDDIN, 2017; MOHAJERI *et al.*, 2019).

No Brasil e no mundo (Alemanha, Estados Unidos, Itália, México etc.) existem diversas reservas abundantes de argila bentonítica, se concentrando no estado da Paraíba 21,20% das reservas nacionais (7,65 milhões de toneladas) (DNPM, 2013), sendo o município de Boa Vista-PB, localizado a 17 km do ASCG, um dos maiores produtores (SILVA, 2020).

A principal aplicação da argila bentonítica, na maioria dos aterros sanitários, limita-se ao seu uso nas camadas impermeáveis de base das células. Todavia, esse argilomineral pode ser adotado como adsorvente no tratamento de lixiviado (ATKOVSKA *et al.*, 2016; SERUGA *et al.*, 2019; EL-MRABETA; BENZINAB; ZAITANA, 2021). Existem diferentes relatos de investigações na literatura sobre a adsorção de metais pesados a partir de soluções aquosas em

argila bentonítica, porém, poucos dados estão relacionados ao lixiviado real, e, em particular, à adsorção do NAT e DQO.

Para o lixiviado de um aterro da República da Macedônia foi constatada uma eficiência de remoção superior a 98% para o  $Zn^{2+}$ , empregando o processo de adsorção com bentonita (ATKOVSKA *et al.*, 2016). Seruga *et al.* (2019) também utilizaram a argila bentonítica como adsorvente, com tamanho de partícula  $\leq 0,05$  mm, e obtiveram para o NAT uma capacidade adsortiva de  $4,92 \text{ mg g}^{-1}$  e eficiência de remoção de 52,30%. El-Mrabeta *et al.* (2021) analisaram a adsorção do lixiviado estabilizado do aterro da cidade de Fez, Marrocos, e constataram que o processo removeu 85% de DQO.

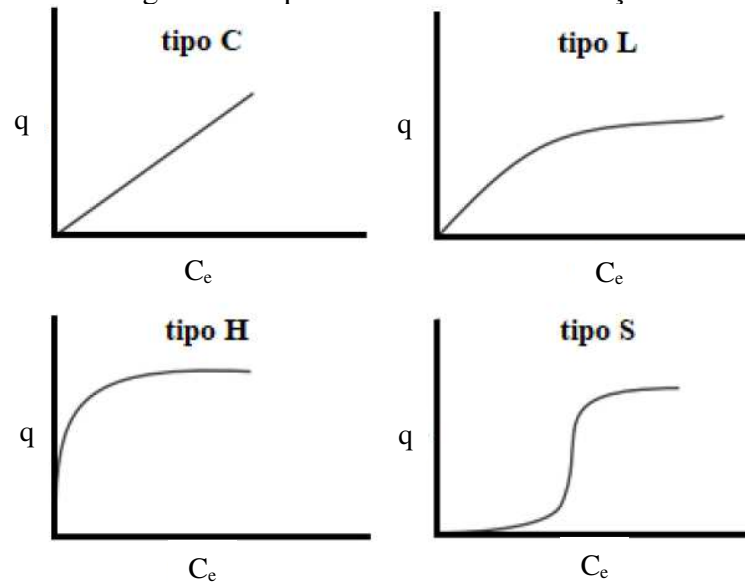
#### 2.4.2 Isotermas de adsorção

O estudo das isotermas tem sido frequentemente considerado a melhor abordagem na avaliação dos aspectos teóricos de todos os sistemas de adsorção. Essas isotermas expressam as capacidades adsortivas dos adsorventes em função das concentrações do soluto, em temperatura constante e geralmente sob condições de equilíbrio (GHORBEL-ABID; TRABELSI-AYADI, 2015). Constituem uma ferramenta para discriminar, entre diferentes adsorventes, qual é o mais adequado para uma aplicação em particular (FERREIRA, 2014). São elaboradas a partir da interação entre o soluto e o material adsorvente, podendo apresentar curvas com formatos distintos, que podem ser classificadas nos tipos C, L, H e S (GILES; SMITH; HUITSON, 1974), conforme ilustradas na Figura 5.

A isoterma do tipo C reflete uma constante afinidade de adsorção, indicando constância no número de sítios ativos. Os tipos H e L apresentam forma convexa, com inclinação inicial maior nas isotermas do tipo H, que representa uma alta afinidade de adsorção para baixas concentrações. Esses dois tipos sugerem que, com o aumento da saturação na superfície adsorvente pelo adsorvato, pode haver a formação de uma camada monomolecular, de modo que a curva assumira um comportamento assintótico. O tipo S sinaliza uma baixa afinidade de adsorção para menores concentrações, caracterizando-se por um formato inicial côncavo, seguido por um brusco aumento até que seja atingida a adsorção máxima (SELIM, 2014; COSTA, 2021).

As referidas curvas podem ser ajustadas por modelos isotérmicos lineares e não-lineares, sendo que, os mais citados na literatura para representar os processos de adsorção em uma solução aquosa entre o adsorbato e as moléculas sorventes são os de *Langmuir* e de *Freundlich* (DUAD *et al.*, 2020).

Figura 5 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de Selim (2014)

Legenda: q – capacidade de adsorção; C<sub>e</sub> – concentração de equilíbrio do adsorbato.

A isoterma de *Langmuir* é baseada na hipótese de que a adsorção ocorre em monocamada, havendo no adsorvente um número finito de sítios ativos para adsorver os contaminantes. Quando todos esses sítios são ocupados, os íons na solução não são mais adsorvidos (RAY, MISHRA e KALAMDHAD, 2021). Na Equação 3, encontra-se a representação matemática do modelo isotérmico de *Langmuir* (LANGMUIR, 1918):

$$q = \frac{K_L b C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (3)$$

Em que:

q: quantidade de soluto adsorvido (mg g<sup>-1</sup>);

K<sub>L</sub>: constante de *Langmuir*, relacionada à energia de ligação (L mg<sup>-1</sup>);

b: capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);

C<sub>e</sub>: concentração de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

A isoterma de *Freundlich* (Equação 4) (FREUNDLICH, 1936), diferentemente de *Langmuir*, é baseada na suposição de que a adsorção pode ocorrer em uma superfície adsorvente heterogênea e em multicamada. Considera a existência de um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de contaminantes a serem adsorvidos. Sendo assim, a quantidade de adsorbato (contaminante aderido ao adsorvente) aumenta infinitamente com o aumento da concentração do soluto (HALIM *et al.*, 2010). Esse modelo não prevê a cobertura

limitada da superfície e aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; RAY, MISHRA e KALAMDHAD, 2021).

$$q = K_F C_e^N \quad (4)$$

Em que:

q: quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_F$ : coeficiente de *Freundlich* ( $\text{L g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

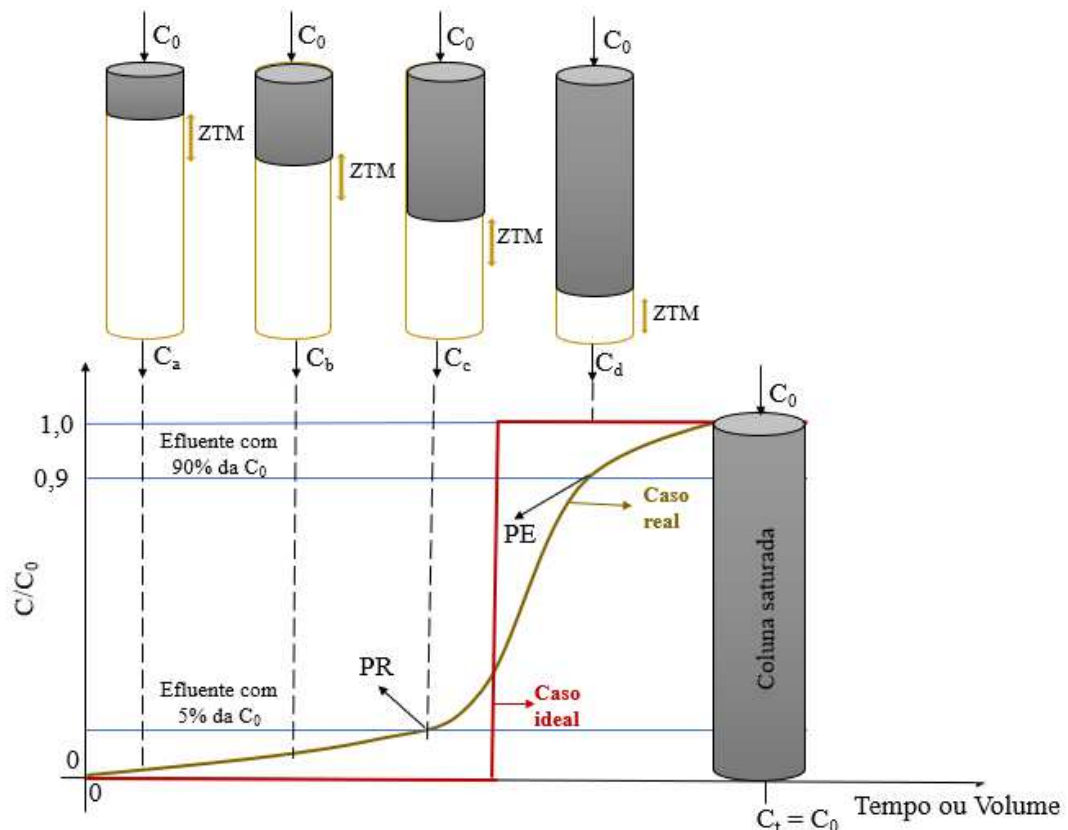
N: expressa a declividade da curva que reflete a intensidade de sorção com o aumento da  $C_e$  (adimensional).

### 2.4.3 Adsorção em leito fixo

A Adsorção em Leito Fixo (ALF) também conhecida por adsorção dinâmica ocorre em um sistema aberto, em que a solução contendo os solutos a serem removidos passa continuamente por uma coluna empacotada com adsorvente em estado estacionário (XU; CAI; PAN, 2013). Comparado ao processo em lote, adsorção estática, a ALF é de simples operação, eficaz e capaz de tratar grandes volumes de efluentes (FRANCO *et al.*, 2017; FERREIRA *et al.*, 2021). Nas últimas décadas, tem sido aplicada para tratar uma diversidade de poluentes de lixiviados de aterro sanitário, a exemplo de matéria orgânica na forma de DQO (HALIM *et al.*, 2010; FOO; LEE; HAMMED, 2013); NAT e/ou nitrato (FOO; LEE; HAMMED, 2013; HALIM; SIDI; HANAFIAH, 2017; MORRIS *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2021); ferro, níquel, zinco, cromo, cobre e chumbo (CHEMERYYS; BALTRÉNAITÉ, 2017; YILDIZ; SIZIRICI, 2019; JARADAT; TELFAH; ISMAIL, 2021); e tricloroetileno (SIGGINS *et al.*, 2021).

A dinâmica do tratamento de efluentes em colunas de ALF foi adequadamente expressa utilizando a Zona de Transferência de Massa (ZTM), conforme mostrado na Figura 6. A ZTM pode ser definida como a profundidade do leito necessária para o soluto ser transferido do fluido ao adsorvente (VOLTAN *et al.*, 2016).

Figura 6 – Esquema ilustrativo da saturação do leito fixo e da curva de ruptura



Fonte: Adaptado de Patel (2019) e Gouveia (2020)

Legenda:  $C_0$  – concentração inicial do soluto na entrada da coluna; ZTM – Zona de Transferência de Massa;  $C_a, b, c, d, t$  - concentração final do soluto em um dado tempo ou volume de poros; PR – Ponto de Ruptura; PE – Ponto de Exaustão.

Durante o tempo de tratamento, a ZTM vai se deslocando no leito, como ilustrado na Figura 6, de forma que o adsorvente em contato com a água residuária, a exemplo de lixiviado de aterro, alcance sua máxima capacidade de adsorção, tornando-se saturado ( $C_t$ ). O material adsorvente abaixo da ZTM permanece virgem. Esse movimento continua até que o soluto seja notado no efluente final da coluna. Quando a concentração do contaminante estudado na saída da coluna atinge o valor máximo permitido estabelecido nas legislações ambientais ou 5% da concentração de entrada ( $C_0$ ), ocorre a chamada ruptura do adsorvente. Em tal momento, o leito da coluna deve ser substituído ou regenerado. Entretanto, se o funcionamento permanecer, o adsorvente chegará ao ponto de não ter mais capacidade de adsorção. Esse ponto é chamado de exaustão e pode corresponder a 90% da  $C_0$  (VOLTAN *et al.*, 2016; AN *et al.*, 2021).

O desempenho da referida dinâmica pode ser avaliado por meio da curva de ruptura ou curva “*breakthrough*” (ilustrada na Figura 6), que relaciona a razão entre a concentração do soluto de saída pela de entrada ( $C/C_0$ ) versus o tempo ( $t$ ) ou volume (BENSTOEM *et al.*, 2017). A análise desses dados é útil para calcular parâmetros de projeto em escala real (*scaling-*



up) e identificar as melhores condições de operação das colunas (MONDAL; CHAKRABORTY, 2020).

Aspectos como a concentração inicial de soluto, taxa de fluxo na coluna, altura do leito e tamanho da partícula do adsorvente, pH da solução e temperatura do sistema exercem efeitos no comportamento da adsorção em leito fixo (AHMED, HAMEED, 2018; PATEL, 2019). Além do mais, esses fatores, são importantes para avaliar o desempenho do adsorvente em processo de tratamento contínuo de efluentes em escala piloto ou industrial (YANG *et al.*, 2015).

Os Pontos de Ruptura (PR) e Exaustão (PE), apresentados na Figura 6, geralmente ocorrem mais rapidamente quando a concentração inicial do soluto e a taxa de fluxo da solução aumentam na coluna. No início do processo de tratamento em leito fixo, a adsorção é acelerada devido à disponibilidade de muitos sítios ativos. Com o aumento da concentração inicial no meio adsorvente, há uma maior força motriz para superar a resistência à transferência de massa da fase líquida e os locais de adsorção se esgotarem ligeiramente, ocorrendo uma diminuição no tempo e volume do efluente tratado (MOYO; PAKADE; MODISE, 2017; SARAVANAN; KUMAR; YASWANTHRAJ, 2018). A quantidade de adsorbato na unidade de altura do leito (ZTM) também aumenta com a elevação da taxa de fluxo, levando a uma rápida saturação do material (LÓPEZ-CERVANTES *et al.*, 2017). Em menores taxas, os solutos interagem com os adsorventes por mais tempo, resultando maiores remoções de adsorbato nas superfícies dos adsorventes (SHENG *et al.*, 2018). Já a influência do pH nos PR e PE das colunas depende da natureza do adsorvente e do adsorbato. As máximas remoções dos solutos podem acontecer tanto em pH ácido quanto básico (PATEL, 2019).

#### 2.4.3.1 Modelagem da adsorção em leito fixo

Vários modelos empíricos foram desenvolvidos com a finalidade de avaliar o comportamento adsorvente-adsorbato e a aplicabilidade das colunas laboratoriais para operação em escala real, tais como: Thomas; Adams e Bohart; Yoon-Nelson; Clark; e Wolborska (XU, CAI; PAN, 2013; AHMED; HAMEED, 2018).

O modelo de Thomas é uma das teorias mais empregadas para verificar o desempenho de colunas de leito fixo no tratamento de lixiviado (FOO; LEE; HAMMED, 2013; YILDIZ; SIZIRICI, 2019; FERREIRA *et al.*, 2021), o qual supõe que a adsorção não é limitada por interações químicas, mas sim por transferência de massa na interface e os dados experimentais seguem isothermas de *Langmuir* e cinética reversível de segunda ordem (XU, CAI, PAN,

2013). É usado para calcular a concentração máxima de adsorbato aderido à fase sólida nos adsorventes, bem como as constantes da taxa de adsorção. Nas Equações 5 e 6, estão representados os modelos não linear e linear de Thomas, respectivamente (THOMAS, 1944):

$$\frac{C_t}{C_0} = \left( \frac{1}{1 + \exp \frac{K_{Th} q_{Th} m}{Q} - K_{Th} C_0 t} \right) \quad (5)$$

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_t} - 1 \right) = K_{Th} q_{Th} \frac{m}{Q} - K_{Th} C_0 t \quad (6)$$

Sendo:

$C_0$  e  $C_t$ : concentração do contaminante no afluente e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K_{Th}$ : constante de Thomas ( $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$q_{Th}$ : capacidade máxima de adsorção do modelo de Thomas ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$m$ : massa seca do adsorbente (g);

$Q$ : vazão volumétrica do efluente ( $\text{L min}^{-1}$ );

$t$ : tempo (min).

Lee *et al.* (2015) e Biswas e Mishra (2015) verificaram que o coeficiente  $q_{Th}$ , determinado mediante o uso do modelo de Thomas, aumentou com a elevação da concentração inicial, altura do leito e temperatura do efluente, enquanto os valores correspondetes  $K_{Th}$  diminuiram. Contudo, o aumento da taxa de fluxo causou uma redução no  $q_{Th}$ , ocorrendo o contrário para o  $K_{Th}$ .

#### 2.4.3.2 Experimentos realizados em colunas de adsorção em leito fixo

Foo, Lee Hammed (2013) prepararam carvão ativado granular de sementes de frutos de tamarindo para o tratamento de um lixiviado com baixa relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  (0,07) e NAT igual a  $418 \text{ mg L}^{-1}$ . Uma série de testes de coluna (diâmetro interno de 3 e 28 cm de altura) foram realizados para determinar as características de ruptura, variando a taxa de carga hidráulica ( $5\text{-}20 \text{ mL min}^{-1}$ ) e altura do leito adsorbente (15-21 cm). As máximas capacidades adsorptivas dinâmicas experimentais para os indicadores NAT e DQO foram de 84,69 e 55,09  $\text{mg g}^{-1}$ , de modo respectivo, na vazão volumétrica de  $5 \text{ mL min}^{-1}$  e altura do leito adsorbente de 21 cm.

Halim, Sidi e Hanafiah (2017) estudaram a remoção de NAT do lixiviado do Aterro de Pulau Burung, Malásia, utilizando colunas de ALF (30 cm de altura e 2,50 cm de diâmetro)

contendo 102,71 g de carvão ativado comercial com partículas de 3 mm. Os resultados indicaram remoção de 64,05% de NAT, capacidade máxima adsortiva de Thomas ( $q_{Th}$ ) de 1,96 mg g<sup>-1</sup> e  $K_{Th}$  de  $3,80 \times 10^{-5}$  mL mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

Chemerys e Baltrėnaitė (2017) realizaram ensaios de laboratório em coluna (altura de 50 cm e diâmetro interno de 43 mm), com o objetivo de remover Zn, Ni, Cr, Pb e Cu do lixiviado do aterro de Kazokiškės, Lituânia, em biocarvão/biochar de madeira de tronco de pinheiro escocês (*Pinus sylvestris* L.). Fatores que afetam a eficiência de adsorção, como tamanho da partícula (1; 2,5; 4 e 5 mm) e dosagem do biocarvão (1,01; 3,50; 6,05; 9,45; 13,25; 17,82 g) foram estudados. Os referidos autores constataram que os parâmetros ótimos para a adsorção de Cr e Pb foi utilizando partículas de 1 mm e dosagens de 6,05 g e 13,25 g, respectivamente. Para o Ni, partículas de 5 mm e dosagem superior a 13,25 mg foram as condições ideais. Nenhum efeito positivo sobre Cu e Zn foi observado.

Morris *et al.* (2019) trataram lixiviado de um aterro sanitário (Aterro de Powerstown, Carlow, Irlanda) empregando colunas de leito fixo com 20 cm de altura, diâmetro de 11 cm, taxa de fluxo de 5 mL min<sup>-1</sup> e empacotadas com conchas de ostras (Ø 5-10 mm) e pedra-pomes (Ø 2-5 mm), operadas durante um período de 10 horas. Eficiências significativas de remoção de NAT (98%) foram observadas para os dois materiais adsorventes, reduzindo a concentração afluente do lixiviado de 750 mg L<sup>-1</sup> para abaixo do limite de descarga irlandês ( $\leq 4$  mg L<sup>-1</sup>). Os coeficientes de Thomas,  $q_{Th}$  e  $K_{Th}$ , para os adsorventes foram de 2,34 mg g<sup>-1</sup> e 0,03 mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (conchas de ostras) e de 2,98 mg g<sup>-1</sup> e 0,02 mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (pedra-pomes).

Vermiculita expandida foi usada como adsorvente para remover NAT do lixiviado de um aterro sanitário fechado localizado em Curitiba, sul do Brasil. Na escala de bancada, duas colunas de leito fixo de polipropileno (60 cm de altura e diâmetro interno de 6,50 cm) e duas alturas de leito diferentes (12 e 25,20 cm), com vazões variando de 7,30 a 78,10 mL h<sup>-1</sup>, foram testadas. Esses testes produziram uma capacidade média de adsorção de 33,40 mg g<sup>-1</sup> para uma concentração de entrada de 2.560 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Na escala piloto de campo, os experimentos foram realizados utilizando uma coluna de aço inoxidável empacotada com 26,20 kg de vermiculita expandida, o que resultou em uma altura de leito de 1,60 m. Uma taxa de fluxo de lixiviado de aproximadamente 350 L d<sup>-1</sup> foi aplicada para atingir o tempo de contato necessário de 8,30 h. Nessa escala, uma capacidade média de adsorção de 18,10 mg g<sup>-1</sup> foi obtida para um teor inicial de NAT de 1.193 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (FERREIRA *et al.*, 2021).

## 2.5 LANÇAMENTO DE LIXIVIADO TRATADO NO MEIO AMBIENTE

No Brasil, o lançamento de lixiviado tratado no meio ambiente é regulamentado legalmente pela Resolução n. 430 (CONAMA, 2011). A partir dessa Resolução, os órgãos ambientais competentes estaduais e/ou municipais podem elaborar as suas próprias legislações, que devem estabelecer Valores Máximos Permitidos (VMP) mais ou menos restritivos, dependendo das especificidades de cada local.

Poucos estados no Brasil possuem uma legislação específica para o lançamento de lixiviado de aterro sanitário no meio ambiente, tomando como referência marcos legais elaborados para o descarregamento de efluentes domésticos ou industriais. O estado de Minas Gerais foi o pioneiro no país a elaborar uma deliberação normativa específica para o lançamento de efluentes provenientes de sistemas de tratamento de lixiviado (COPAM/CERH-MG, 2008).

Em relação ao estado da Paraíba, em especial a cidade de Campina Grande-PB, ainda não existe leis ou resoluções com recomendações para o lançamento de lixiviado pós-tratado em corpos hídricos receptores. Neste estudo, após o lixiviado ser tratado pelas técnicas de *air stripping* e adsorção em leito fixo, as características do efluente final foram comparadas com os valores de referência da Resolução n. 430 (CONAMA, 2011). Ressalta-se que, o efluente final, ao ser descarregado em um corpo d'água superficial, deve ainda atender aos parâmetros característicos da classe do corpo hídrico receptor, que são estabelecidos na Resolução n. 357 (CONAMA, 2005).

Algumas condições definidas pela Resolução n. 430 (CONAMA, 2011), para o lançamento de lixiviado tratado no meio ambiente, são:

- pH entre 5 e 9;
- Temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;
- Materiais sedimentáveis: até 1 mL L<sup>-1</sup> em teste de 1 hora em cone *Imhoff*. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- Regime de lançamento com vazão máxima de até uma vez e meia a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- Óleos minerais: até 20 mg L<sup>-1</sup>;
- Óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L<sup>-1</sup>;

- Ausência de materiais flutuantes;
- DBO<sub>5</sub>: remoção mínima de 60%, sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

Na Tabela 6, encontram-se listados alguns parâmetros inorgânicos e os seus respectivos VMP fixados pela Resolução n. 430 (CONAMA, 2011), que devem ser atendidos pelos efluentes resultantes de sistemas de tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Tabela 6 – Valores Máximos Permitidos (VMP) de metais para o lançamento de lixiviado tratado em corpo receptor

<b>Parâmetro inorgânico</b>	<b>VMP (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Parâmetro inorgânico</b>	<b>VMP (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Ferro dissolvido	15,00	Arsênio total	0,50
Manganês dissolvido	1,00	Cádmio total	0,20
Mercurio total	0,01	Chumbo total	0,50
Níquel total	2,00	Cobre dissolvido	1,00
Prata total	0,10	Cromo hexavalente	0,10
Zinco total	5,00	Cromo trivalente	1,00

Fonte: Resolução n. 430 (CONAMA, 2011)

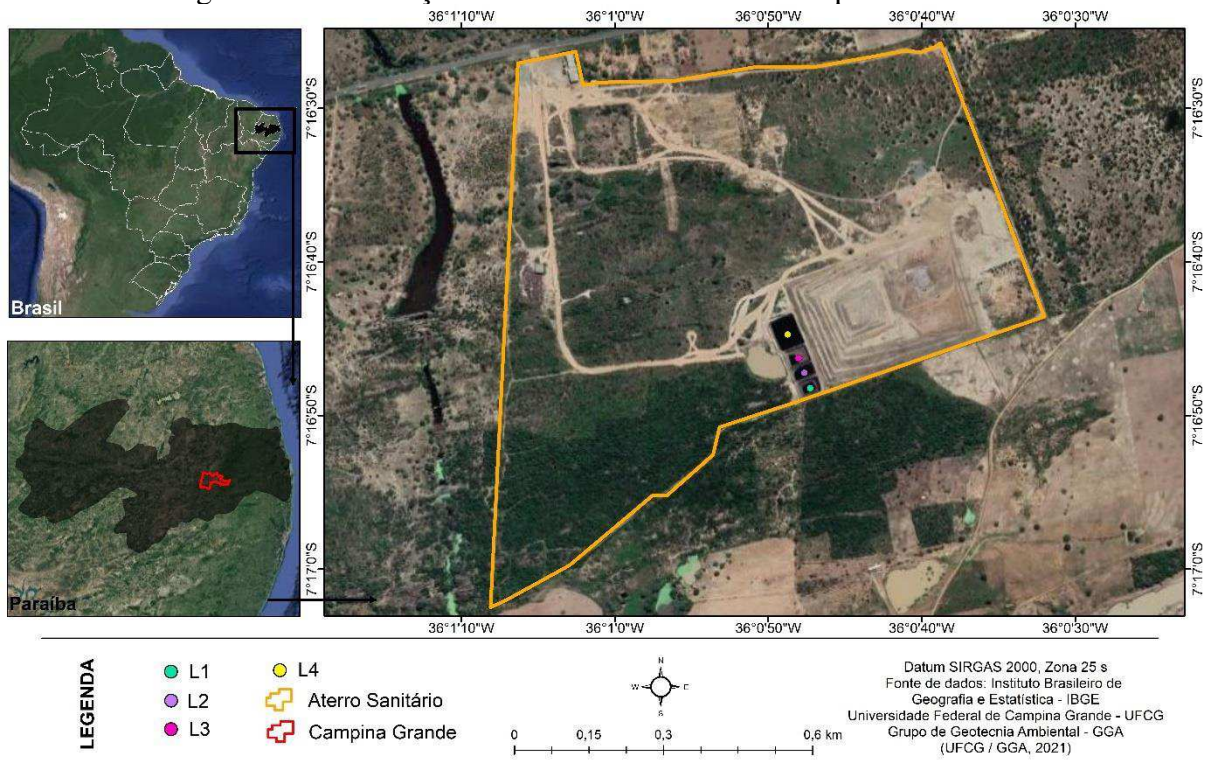
Quanto aos padrões de ecotoxicidade, a Resolução n. 430 (CONAMA, 2011) estabelece que “o efluente não deverá causar ou possuir potencial de causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor”, devendo seguir os critérios definidos pelo órgão ambiental competente. Salienta-se que, nesse marco legal não são especificados os tipos de organismos-testes que podem ser utilizados nos ensaios toxicológicos e se restringe apenas à toxicidade aquática. Contudo, assim como a aquática, a toxicidade terrestre também deve ser investigada, pois em casos de vazamentos de lixiviados no aterro sanitário, seja pela ineficiência da camada de base ou pelo transbordo nas camadas laterais das células ou do sistema de tratamento, o solo e suas diversas formas de vida são diretamente afetados.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 ATERRO SANITÁRIO EM CAMPINA GRANDE-PB: ASPECTOS GERAIS

O Aterro Sanitário em Campina Grande (ASCG) está localizado na área rural do distrito de Catolé de Boa Vista, município de Campina Grande, estado da Paraíba (PB), Brasil (Figura 7), precisamente a  $7^{\circ}16'45,22''$  Sul e  $36^{\circ}0'48,36''$  Oeste de *Greenwich*. Esse aterro possui uma extensão territorial de 64 ha, dos quais 40 ha foram destinados à construção de células para o aterramento de RSU, e sua operação iniciou-se no mês de julho do ano de 2015 (idade > 5 anos), sob responsabilidade da empresa privada ECOSOLO – Gestão Ambiental de Resíduos Ltda (ECOTERRA AMBIENTAL, 2010).

Figura 7 – Localização do Aterro Sanitário em Campina Grande-PB



Fonte: Arquivo pessoal (2020)

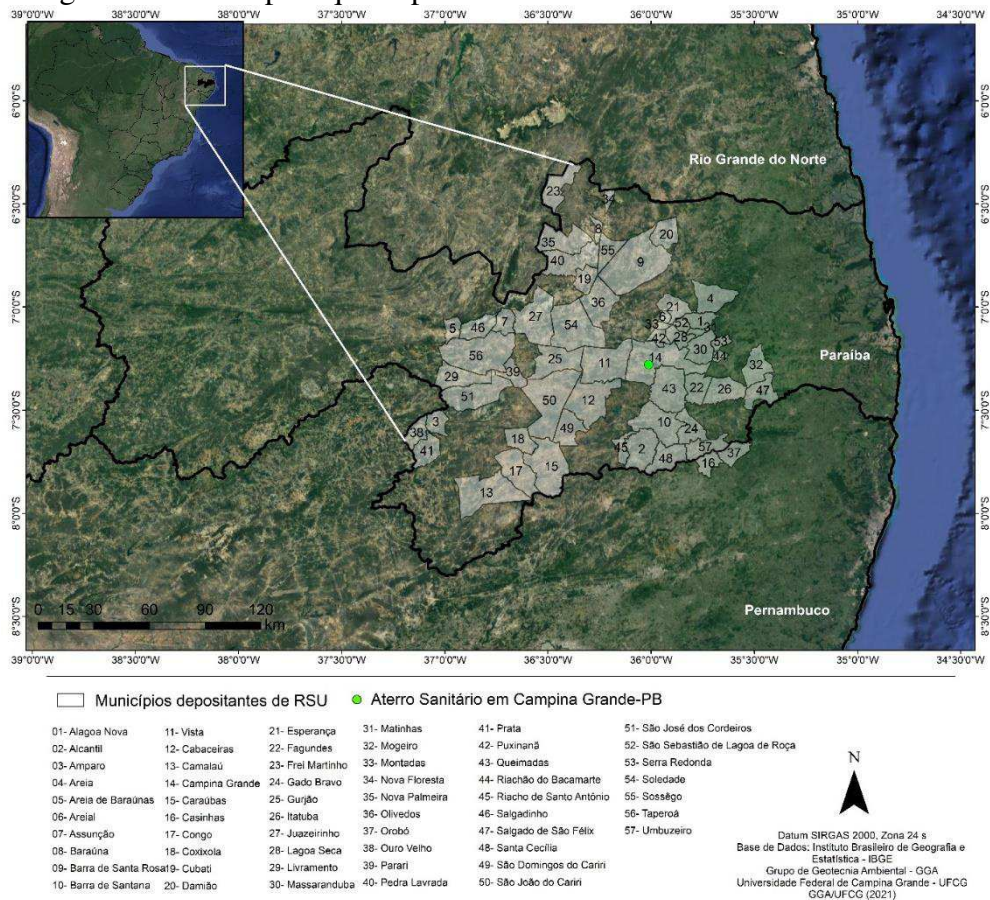
Legenda: L1, L2, L3 e L4 – Lagoas de Acumulação de Lixiviado 1, 2, 3 e 4 implantadas no Aterro Sanitário em Campina Grande-PB.

O ASCG foi projetado para ter uma vida útil de 25 anos, recebendo diariamente 350 toneladas de RSU ( $tRSU d^{-1}$ ). Contudo, no decorrer desta pesquisa (2017 a 2021), recebeu entre 500 e 600  $tRSU d^{-1}$  provenientes de 57 municípios pertencentes ao estado da Paraíba (55 municípios) e Pernambuco (2 municípios), conforme observado na Figura 8, dentre os quais



Campina Grande-PB foi responsável por dispor diariamente cerca de 90% da massa total de RSU.

Figura 8 – Municípios que depositam resíduos sólidos urbanos no ASCG



Fonte: Arquivo pessoal (2021)

O referido aterro também foi planejado para a instalação de unidades de tratamento e disposição final de vários tipos de resíduos sólidos, classificados como IIA (resíduos não perigosos e não inertes) e IIB (resíduos não perigosos e inertes), de acordo com o preconizado na NBR 10.004 (ABNT, 2004). Entretanto, desde a sua implantação até o presente momento, recebeu apenas RSU (domésticos e podas de árvores) e Resíduos da Construção Civil (RCC).

Cabe destacar que o ASCG se encontra inserido na área de abrangência do Semiárido Brasileiro, região caracterizada por apresentar: (i) precipitação pluviométrica média anual da ordem de 800 mm; (ii) índice de aridez de até 0,50; (iii) risco de seca ou prolongamento da estação seca, de um ano para outro, maior que 60% (INSA, 2021). Em relação aos recursos hídricos, na área de influência direta desse Aterro, a cerca de 500 m das células de disposição de RSU, existe um curso d'água natural de vazão intermitente e classe 3, segundo a Diretriz DZS 205 (SUDEMA, 1988), que trata do Enquadramento dos Corpos d'água da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba.

Quanto aos aspectos construtivos (Figura 9), o ASCG possui duas células, uma já finalizada (célula 1) e a outra em operação (célula 2) com previsão para encerramento em abril do corrente ano. A célula 1 tem 51.984 m<sup>2</sup>, altura de 40 m e volume de 2.079.360 m<sup>3</sup>, enquanto a célula 2 dispõe de uma área de 20.000 m<sup>2</sup>, altura aproximada de 30 m e começou a receber RSU em meados de abril de 2020.

Figura 9 – Células no Aterro em Campina Grande-PB



Fonte: Arquivo pessoal (2020)

### 3.1.1 Sistema de tratamento de lixiviado do ASCG

No ASCG, o lixiviado gerado é drenado por um sistema do tipo “espinha de peixe” e armazenado em lagoas paralelas (Figura 9) que ficam expostas à ação de fenômenos naturais, como precipitação, insolação, vento e evaporação, nomeadas de Lagoas de Acumulação de Lixiviado 1, 2, 3 e 4 (L1, L2, L3 e L4). Essas lagoas têm as finalidades de acumular e evaporar naturalmente o lixiviado lançado em seu interior. Características como dimensões, área superficial, capacidades de armazenamento e período de construção das L1, L2, L3 e L4 encontram-se apresentadas na Tabela 7.

As L1, L2, L3 e L4 são revestidas por geomembrana de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) de 2 mm de espessura, não possuem tubulações de conexão, não operam com tempo de detenção hidráulica definido e o efluente final não é descarregado no meio ambiente. De acordo com Ribeiro (2019) e Gomes *et al.* (2020), o lixiviado da L1 somente pode ser lançado



em corpos hídricos receptores após a aplicação de tratamentos complementares e suas características estarem em concordância com os padrões de lançamento das Resoluções n. 357 e 430 (CONAMA, 2005; 2011).

Tabela 7 – Dimensões, áreas superficiais, capacidades de armazenamento e períodos de construção das lagoas de acumulação de lixiviado no ASCG

Características	Lagoas			
	L1	L2	L3	L4
Dimensões* (m)	25x36x3	20x40x3	30x40x3	57x45x3
Área superficial (m <sup>2</sup> )	900	800	1.200	2.565
Capacidade de armazenamento (m <sup>3</sup> )	2.700	2.400	3.600	7.695
Período de construção	Jun/2015	Mai/2018	Mai/2018	Fev/2020

Fonte: Autoria própria (2020)

Legenda: \*As dimensões referem-se a largura, comprimento e profundidade.

A L1 recebe continuamente o lixiviado bruto gerado no ASCG, e as L2, L3 e L4 (Figura 9) são usadas para controle de vazão do efluente que é acumulado na L1, principalmente, no decorrer do período chuvoso da região (meses de março/abril a agosto). Nos dias em que não ocorrem precipitações (período de estiagem da região), cerca de 24 a 32 m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup> do lixiviado represado nessas lagoas são recirculados para a célula em operação, com o objetivo de umedecer a massa de RSU aterrada e favorecer o processo de biodegradação.

### 3.1.1.1 Características operacionais da lagoa de acumulação de lixiviado 1 (L1)

Cabe enfatizar que, o lixiviado utilizado na operação do sistema de tratamento proposto nesta pesquisa foi coletado na L1, em virtude dessa lagoa receber diariamente e constantemente todo o efluente *in natura* gerado no ASCG.

Desse modo, as vazões de lixiviado que chegavam à L1 foram determinadas semanalmente e em triplicata, durante os meses de agosto/2017 a maio/2021 (Tabela 8). O método empregado consistiu na verificação do tempo necessário para o enchimento de um recipiente com volume conhecido. Os tempos foram obtidos com o auxílio de um cronômetro digital; o recipiente utilizado foi um coletor de Policloreto de Vinila (PVC) linha esgoto, com volume de 1 L; e as vazões foram determinadas a partir da relação volume/tempo.

A carga orgânica volumétrica aplicada à L1 foi calculada para os indicadores DQO e NAT (Tabela 8), sendo expressos em kgDQO m<sup>-3</sup> dia<sup>-1</sup> e kgN-NH<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> dia<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tabela 8 – Vazão de lixiviado e carga orgânica volumétrica média aplicada à L1 no decorrer dos meses agosto/2017 a maio/2021 (média  $\pm$  desvio padrão)

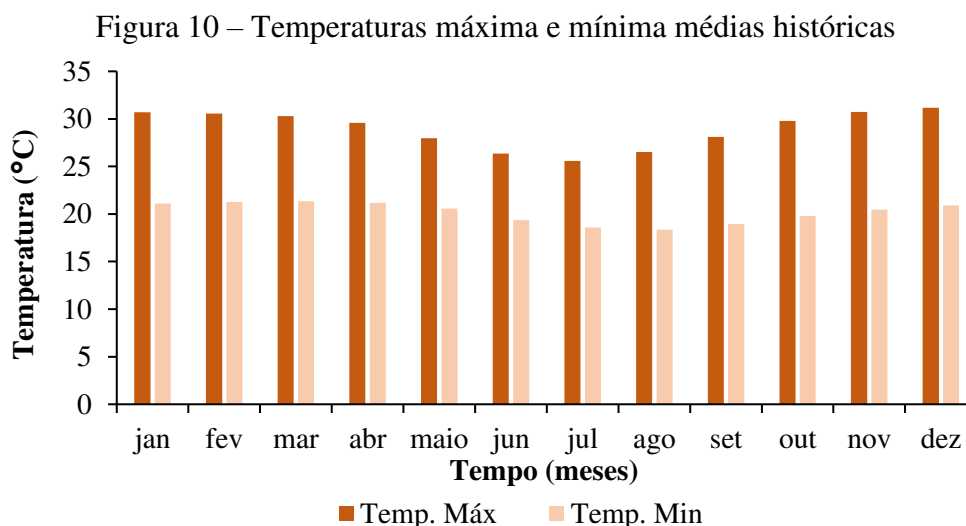
Características	L1
Tipo de afluente	Lixiviado bruto
Vazão de lixiviado ( $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ )	15,75 $\pm$ 10,78
Taxa de Aplicação Volumétrica ( $\text{kgDQO m}^{-3} \text{d}^{-1}$ )	0,047 $\pm$ 0,039
Taxa de Aplicação Volumétrica ( $\text{kgN-NH}_3 \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ )	0,010 $\pm$ 0,007

Fonte: Autoria própria (2021)

### 3.1.2 Comportamento meteorológico na área do ASCG

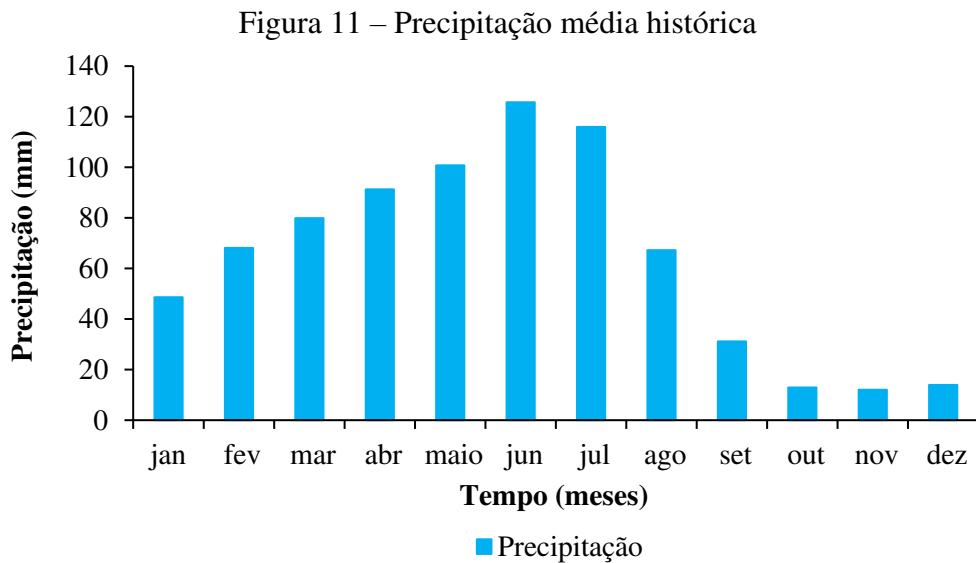
Visando compreender o comportamento da temperatura, precipitação e evaporação de Piché na área do ASCG, coletou-se uma série histórica de dados (1995 a 2019) na estação meteorológica de código OMM: 82795, que dista cerca de 16 km desse aterro e fica localizada na cidade de Campina Grande-PB. Tais dados foram coletados no site eletrônico do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2021), especificamente, no Banco de Dados Meteorológicos para Pesquisa e Ensino (BDMEP). Ressalta-se que essa estação foi escolhida pelo fato de ser a mais próxima ao ASCG (16 km), contudo, no município de Campina Grande-PB, a distribuição de chuvas normalmente é heterogênea, chovendo em alguns locais e outros não, o que limita a fidelidade dos dados.

Diante disso, as temperaturas máximas e mínimas registradas para a cidade de Campina Grande-PB e consideradas para a área do ASCG podem atingir valores entre 25,60 e 31,20 °C e 18,30 a 21,30 °C, respectivamente (Figura 10). As maiores máximas ocorrem durante os meses de outubro a abril e as menores mínimas entre junho e setembro, estando condizentes com os períodos chuvoso e seco da cidade de Campina Grande-PB (DINIZ, 2013).



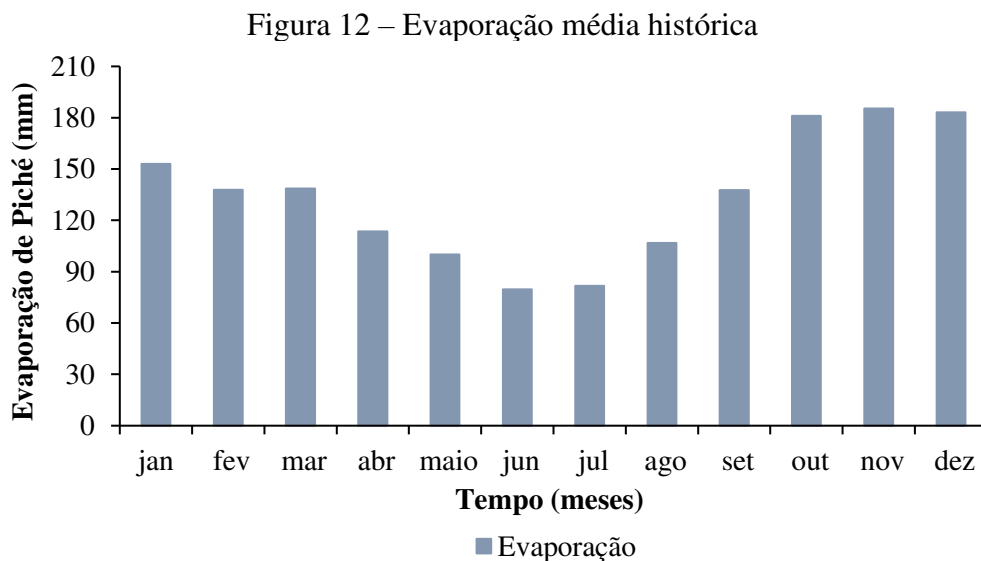
Fonte: Adaptado do INMET (2021)

As precipitações variaram consideravelmente no tempo, 12 a 125,70 mm (Figura 11), indicando um regime pluviométrico irregular. Os maiores picos de chuva acontecem entre os meses de fevereiro e agosto, com valores na faixa de 67 a 126 mm. As precipitações máximas foram registradas em junho (125,70 mm) e julho (116 mm), e as menores nos meses de outubro (13 mm), novembro (12 mm) e dezembro (13,90 mm), corroborando com os períodos chuvoso e seco de Campina Grande-PB (DINIZ, 2013).



Fonte: Adaptado do INMET (2021)

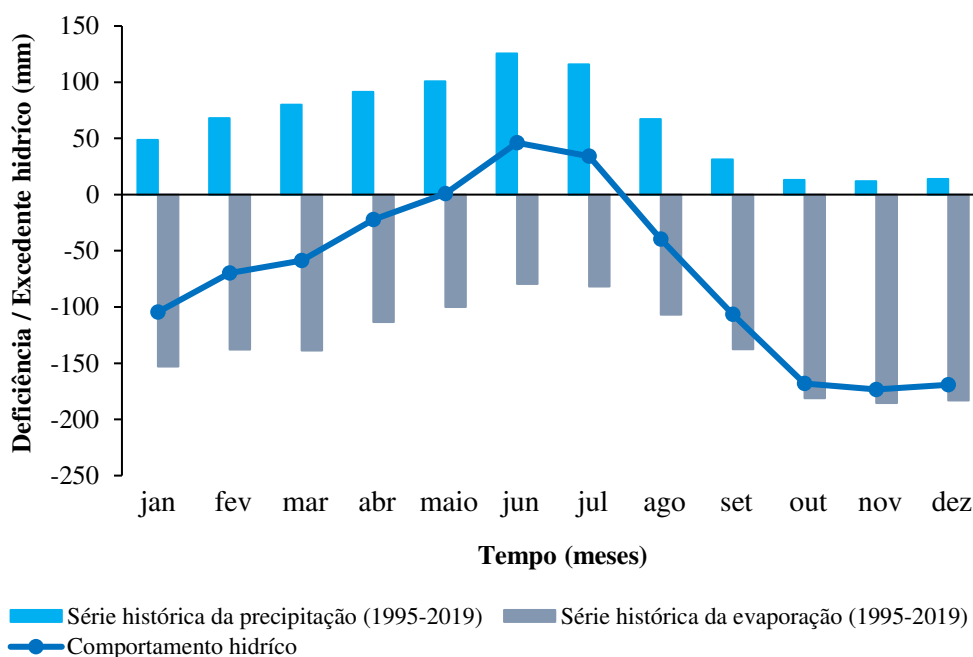
As maiores evaporações de Piché ocorrem entre os meses de setembro a março, variando na faixa de 137,70 a 185,40 mm (Figura 12), e as menores podem ser verificadas nos meses de abril a agosto, oscilando com valores entre 79,60 e 113,50 mm (Figura 12).



Fonte: Adaptado do INMET (2021)

Em grande parte do ano, meses de agosto a abril, as evaporações superam as precipitações, ocasionando déficits hídricos (Figura 13). A situação oposta somente ocorre em maio, junho e julho, meses característicos da estação chuvosa da região, resultando excedentes hídricos de 0,70 mm, 46,10 mm e 34,20 mm, respectivamente.

Figura 13 – Comportamento hídrico simplificado considerado para a área do ASCG



Fonte: Adaptado do INMET (2021)

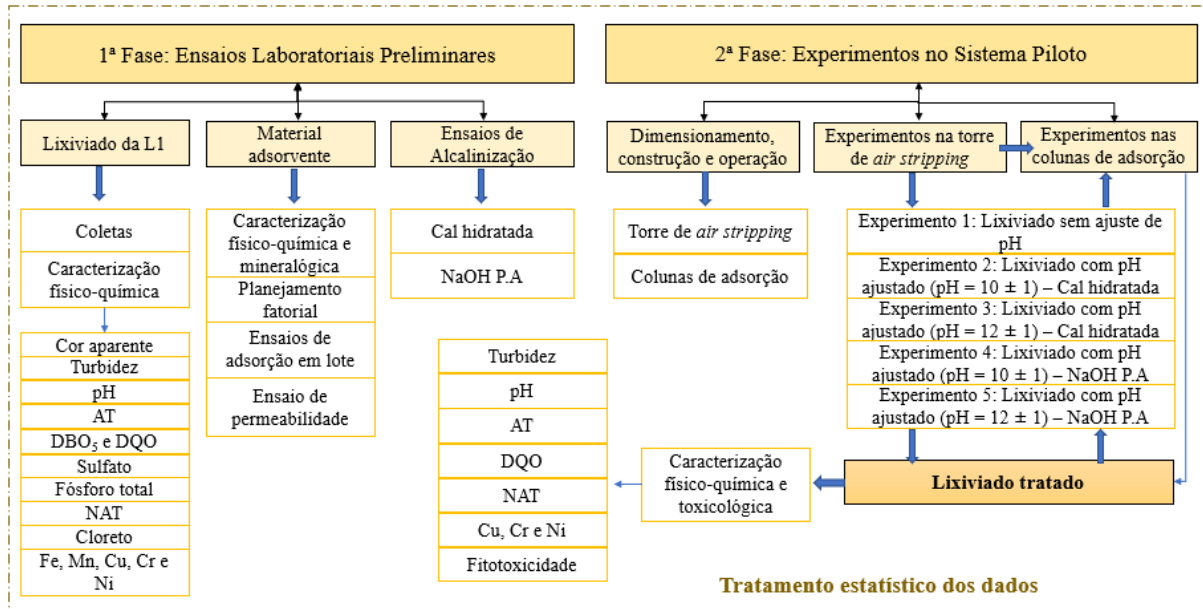
### 3.2 ETAPAS METODOLÓGICAS DA PESQUISA

Na Figura 14, de maneira resumida, estão ilustradas as etapas metodológicas desenvolvidas para viabilizar o tratamento do lixiviado do ASCG utilizando o sistema constituído pelas técnicas de *air stripping* e Adsorção em Leito Fixo (ALF), designado de *air stripping*/ALF. A realização de tais etapas ocorreu em duas fases distintas, no decorrer dos meses de agosto/2017 a agosto/2021: (i) a primeira compreendeu os ensaios laboratoriais antes da operação do *air stripping*/ALF; e (ii) a segunda incluiu os experimentos no sistema piloto e a caracterização do lixiviado tratado.

Cabe salientar que, a maior parte das atividades experimentais mostradas na Figura 14 foram realizadas nos Laboratórios de Geotecnia Ambiental (LGA), da Unidade Acadêmica de Engenharia Civil (UAEC) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) *campus* sede. No entanto, algumas etapas precisaram ser desenvolvidas em laboratórios parceiros das Unidades Acadêmicas de Engenharia de Alimentos (UAEALI), Agrícola

(UAEA), Engenharia de Materiais (UAEMA) e Engenharia Química (UAEQ), todos na UFCG. A presente pesquisa também contou com a colaboração de integrantes do Grupo de Pesquisa de Geotecnia Ambiental (GGA/UFCG), especialmente, do subgrupo de físico-química.

Figura 14 – Fluxograma com as etapas metodológicas da pesquisa



Fonte: Autoria própria (2021)

Legenda: pH – potencial hidrogeniônico; AT – Alcalinidade Total; DBO<sub>5</sub> – Demanda Biológica de Oxigênio; DQO – Demanda Química de Oxigênio; Fe – ferro; Mn – manganês; Cu – cobre; Cr – cromo; Ni – níquel; NaOH P.A – Hidróxido de sódio padrão analítico.

### 3.3 FASE 1: ENSAIOS LABORATORIAIS PRELIMINARES

#### 3.3.1 Coletas de lixiviado na L1 do ASCG

As coletas de lixiviado na L1 do ASCG aconteceram em três campanhas distintas, abrangendo, de modo geral, os meses de agosto/2017 a maio/2021. Esse período compreendeu tanto a estação seca, quanto a chuvosa da região.

A primeira campanha (CP1) englobou os meses de agosto/2017 a dezembro/2019, sendo coletados, com frequência mensal, cerca de 0,001 m<sup>3</sup> (1 L) de lixiviado no interior da L1, com o propósito conhecer a composição desse efluente após sofrer a ação de fenômenos naturais (calor e precipitação) e antrópicos (recirculação), e obter resultados preliminares para embasar tecnicamente e cientificamente o sistema de tratamento proposto nesta pesquisa. A campanha 2 (CP2) aconteceu no mês de abril/2021, na qual foram amostrados 0,005 m<sup>3</sup> (5 L) de lixiviado da L1, objetivando a realização dos experimentos estabelecidos no planejamento fatorial e nos ensaios de equilíbrio em lote (isotermas e cinética de adsorção).

Na terceira campanha (CP3), coletou-se aproximadamente 1 m<sup>3</sup> de lixiviado em caminhão-tanque, em maio/2021, para a execução do ensaio de permeabilidade, dos testes de alcalinização e dos experimentos no sistema de tratamento *air stripping*/ALF. Esse líquido foi transportado e armazenado em um reservatório de polietileno (caixa d'água com capacidade de 1 m<sup>3</sup>), nas dependências físicas da UFCG, especificamente, na área externa do Laboratório Multiusuário de Pesquisas Ambientais (LAMPA).

Os procedimentos de amostragem do lixiviado (coleta, armazenamento e preservação) seguiram os protocolos recomendados pelo Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2011). Importante salientar que, para os efluentes das CP1 e CP2 foram realizadas coletas do tipo simples, com auxílio de um coletor manual confeccionado em PVC (capacidade de 1 L). Esses efluentes foram armazenados em recipientes de polietileno devidamente higienizados, preservados em caixa térmica e conduzidos ao LGA/UFCG.

### 3.3.2 Caracterização físico-química dos lixiviados

Os lixiviados coletados nas CP1, CP2 e CP3 foram caracterizados no LGA/UFCG, com base nos indicadores apresentados no Quadro 4. Para o lixiviado da campanha 3, realizaram-se determinações analíticas periódicas, ou seja, após seu armazenamento na UFCG e antes da execução dos ensaios de permeabilidade, alcalinização (subseção 3.3.4) e dos experimentos no sistema *air stripping*/ALF (subseção 3.4).

Quadro 4 – Indicadores físico-químicos monitorados nas CP1, CP2 e CP3

Indicador (Unidade)	Campanhas	Método analítico	Equipamento (marca/modelo)	Referência
Temperatura (°C)	CP1, CP2 e CP3	Método instrumental (2550 B)	Termômetro digital (INCOTERM)	APHA, AWWA e WEF (2017)
Turbidez (UNT)	CP1, CP2 e CP3	Nefelométrico (2130 B)	Turbidímetro (Digimed/DM-TU)	
CE (mS cm <sup>-1</sup> )	CP2 e CP3	Método instrumental (2510 B)	Condutivímetro digital (INSTRUTHERM/CD-830)	
STV (mg L <sup>-1</sup> )	CP1, CP2 e CP3	Gravimétrico (2540 E)	Mufla (Quimis/Q318M)	
pH (Adimensional)	CP1, CP2 e CP3	Eletrométrico (4500H <sup>+</sup> )	pHmetro (Lucadema/LUCA-210)	

Continua

Conclusão

Indicador (Unidade)	Campanhas	Método analítico	Equipamento (marca/modelo)	Referência
AT (mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	CP1, CP2 e CP3	Titulação potenciométrica (2320 B)	pHmetro (Lucadema/LUCA-210)	APHA, AWWA e WEF (2017)
DBO <sub>5</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	CP1, CP2 e CP3	Diluição em frascos padrões com medidas de oxigênio dissolvido pelo método de Winkler (5220 C)	Incubadora tipo B.O.D (Lab1000/LM-700.275.2)	
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	CP1, CP2 e CP3	Refluxação fechada do dicromato de potássio (5220 C)	Bloco digestor (CIENLAB/CE-350)	
NAT (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	CP1, CP2 e CP3	Destilação e titulação (4500-NH <sub>3</sub> C)	Destilador de N-NH <sub>3</sub> (Quimis/Q309N-26)	
Fósforo total (mg L <sup>-1</sup> )	CP1, CP2 e CP3	Ácido ascórbico (4500-P E)	Fotocolorímetro (Alfakit/AT10P)	
Sulfato total (mg L <sup>-1</sup> )	CP1, CP2 e CP3	Turbidimétrico (4500-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> E)	Fotocolorímetro (Alfakit/AT10P)	
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	CP1, CP2 e CP3	Argentométrico (4500-Cl <sup>-</sup> B)	pHmetro (Lucadema/LUCA-210)	
Fe, Mn, Cu, Cr e Ni (mg L <sup>-1</sup> )	CP1, CP2 e CP3	Espectrometria de absorção atômica (3111 B)	Espectrômetro (Agilent/AA240)	

Fonte: Autoria própria (2021)

Legenda: CE – Condutividade Elétrica; STV – Sólidos Totais Voláteis; pH – potencial Hidrogeniônico; AT – Alcalinidade Total; DBO<sub>5</sub> – Demanda Biológica de Oxigênio; DQO – Demanda Química de Oxigênio; N-NH<sub>3</sub> – Nitrogênio Amoniacal; Fe – ferro; Mn – manganês; Cu – cobre; Cr – cromo; Ni – níquel.

As concentrações de amônia livre (NH<sub>3</sub>) nos lixiviados das campanhas 1, 2 e 3 foram estimadas usando as Equações 7 e 8 (XU *et al.*, 2010; JIANG *et al.*, 2019; JURCZYK; KOC-JURCZYK; MASŁOŃ, 2020):

$$NH_3 = \frac{NAT}{1+10^{(pKa-pH)}} \quad (7)$$

$$pKa = 0,09108 + \frac{2729,92}{T} \quad (8)$$

Em que:

NH<sub>3</sub>: amônia livre (mg L<sup>-1</sup>);

NAT: Nitrogênio Amoniacal Total (mg L<sup>-1</sup>);

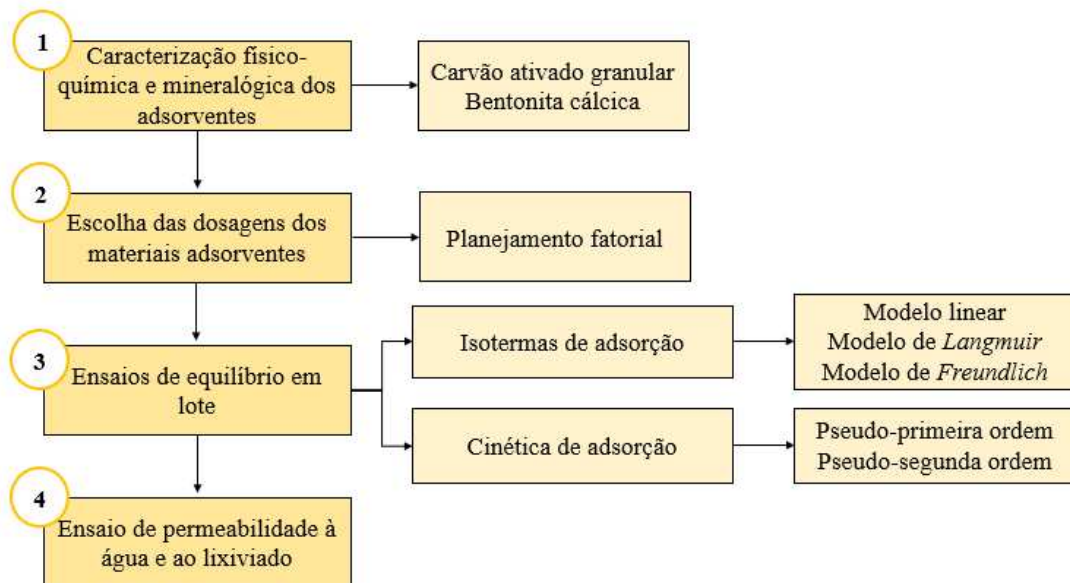
pKa: constante de dissociação (adimensional);  
 pH: potencial hidrogeniônico (adimensional);  
 T: temperatura (Kelvin).

### 3.3.3 Materiais adsorventes

Os adsorventes investigados na presente pesquisa consistiram em Carvão Ativado Granular comercial (CAGc) de origem vegetal com grãos entre 1 e 4 mm e Argila Bentonítica cálcica (ABc) com partículas de 0,03 a 56  $\mu\text{m}$ . A ABc foi extraída de uma jazida localizada no município de Boa Vista-PB e fornecida pela empresa Bentonit União Nordeste Indústria e Comércio LTDA.

A escolha dos referidos materiais justifica-se pelo fato de ambos apresentarem características que permitem o seu uso em processos de atenuação e interação de contaminantes, removendo de maneira eficiente poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes, a exemplo de lixiviado de aterro sanitário. Ademais, possuem um custo-benefício acessível e são de fácil aquisição e disponibilidade na região do estudo. No fluxograma da Figura 15, estão mostrados os ensaios laboratoriais realizados para avaliar a capacidade de adsorção do CAGc com a ABc.

Figura 15 – Etapas metodológicas realizadas para avaliar a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes



Fonte: Autoria própria (2021)



### 3.3.3.1 Caracterização dos materiais adsorventes

A caracterização do CAGc e da ABc compreendeu a realização dos ensaios de umidade (ABNT 1991; 2016), pH a água ( $\text{pH}_{\text{água}}$ ) e a cloreto de potássio ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) (Adaptações da EMBRAPA, 2017), capacidade de troca catiônica (CTC) (EMBRAPA, 2017) e composições química elementar e mineralógica, nos Laboratórios de Caracterização de Materiais (LCM/UFCEG), Irrigação e Salinidade (LIS/UFCEG) e Geotecnia Ambiental (LGA/UFCEG).

A composição química elementar foi determinada por Fluorescência de raio-X (EDX), utilizando o aparelho do tipo *Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer* (marca *Shimadzu*, modelo EDX-720) (Figura 16A). O preparo da amostra para a identificação e quantificação dos elementos, a exemplo de óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxidos de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxidos de magnésio ( $\text{MgO}$ ), deu-se a partir do método da pastilha prensada para análise direta.

Já a mineralogia, ou seja, a estrutura cristalina do CAGc e da ABc, foi analisada pelo método da Difração de raios-X (DRX), no aparelho de marca *Shimadzu*, modelo XRD-6000 (Figura 16B), com radiação *Cuka*, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varreduras de  $5^\circ < 2\theta < 40^\circ$  (CAGc),  $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$  (ABc) e  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Nos ensaios de DRX foram obtidos difratogramas com picos indicando as distâncias interplanares entre as bases formadas pelos planos cristalinos do mineral. Baseando-se nesses registros gráficos, determinou-se qualitativamente a presença de argilominerais nos materiais avaliados.

Figura 16 – Equipamentos usados para determinar as composições química e mineralógica dos materiais adsorventes: A) EDX; B) DRX



Fonte: Arquivo pessoal (2020)

### 3.3.3.2 Escolha da dosagem dos materiais adsorventes

Posteriormente à caracterização dos adsorventes, três composições com diferentes proporções (m/m) de CAGc e da ABc foram preparadas e submetidas a um ensaio de adsorção realizado com auxílio de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do tipo 2<sup>2</sup>, que foi elaborado pelo *software Statistica 12.0*. Com o DCCR foi possível determinar a eficiência de remoção dos indicadores DQO, NAT e Cr do lixiviado real do ASCG, e, a partir disso, definir a dosagem ideal dos adsorventes para aplicação nos ensaios de equilíbrio em lote (isotermas e cinético), permeabilidade ao lixiviado e no empacotamento das colunas de adsorção em leito fixo.

Assim, o DCCR teve como variáveis independentes o teor de ABc e o Tempo de Agitação (TA), e como variáveis dependentes os percentuais de remoção dos indicadores analisados (DQO, NAT e Cr). Os limites inferiores e superiores das variáveis independentes foram de 15 e 25% para o teor ABc e de 25 e 120 min para o TA, de modo respectivo, estabelecidos em conformidade com a literatura revisada (BAYLAN; MERIÇBOYU, 2016; MOLLAMAHMUTOGLU; KANAT; TURKDOGAN, 2019; SERUGA *et al.*, 2019; BUDIHARDJO *et al.*, 2020; RAY; MISHRA; KALAMDHAD, 2020; 2021).

Desse modo, o DCCR teve 2 fatores e 2 níveis, com 4 pontos axiais (P<sub>A</sub>) e a triplicata do ponto central (P<sub>C</sub>) para garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais, totalizando 11 ensaios, tendo como respostas as eficiências de remoção de DQO, NAT e Cr. Na Tabela 9, são apresentadas as variáveis e níveis do DCCR, e, na Tabela 10, o planejamento dos ensaios. As codificações -1, 0, +1 e ±1,41 fazem referência ao limite inferior, P<sub>C</sub>, limite superior e P<sub>A</sub>, respectivamente.

Para a obtenção dos resultados do DCCR foram preparadas suspensões em *erlenmeyers* de 125 mL contendo 10 g das composições adsorventes e 100 mL do lixiviado coletado na campanha 2, resultando uma relação material adsorvente:lixiviado de 1:10. Seguidamente, essas suspensões foram agitadas (mesa agitadora marca SOLAB, modelo SL 180) a 130 rpm, sob temperatura de 25 ± 2 °C, conforme ilustrado na Figura 17.

Tabela 9 – Variáveis e níveis definidos para o DCCR

Fatores	Níveis				
	- 1,41	-1	0	+1	+ 1,41
Teor de ABc (%)	12,90	15,00	20,00	25,00	27,10
TA (min)	5,30	25,00	72,50	120,00	139,70

Fonte: Autoria própria (2021)

Legenda: ABc – Argila Bentonítica cálcica; TA – Tempo de Agitação.

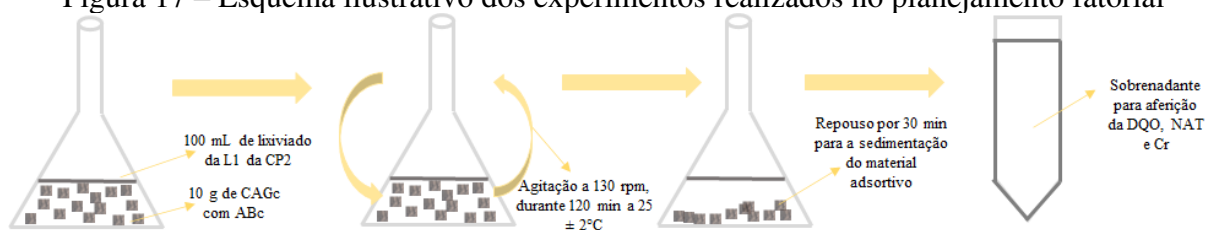
Tabela 10 – Matriz de planejamento do DCCR com as codificações dos experimentos

Experimentos	Variáveis independentes		Variáveis dependentes		
	Teor de ABc (%)	TA (min)	ER de DQO (%)	ER de NAT (%)	ER de Cr (%)
1	-1	-1	R1	R1	R1
2	-1	1	R2	R2	R2
3	1	-1	R3	R3	R3
4	1	1	R4	R4	R4
5	-1,41	0	R5	R5	R5
6	1,41	0	R6	R6	R6
7	0	-1,41	R7	R7	R7
8	0	1,41	R8	R8	R8
9	0	0	R9	R9	R9
10	0	0	R10	R10	R10
11	0	0	R11	R11	R11

Fonte: Autoria própria (2021)

Legenda: ABc – Argila Bentonítica cálcica; TA – Tempo de Agitação; ER – Eficiência de Remoção; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; Cr – cromo; R – Resposta.

Figura 17 – Esquema ilustrativo dos experimentos realizados no planejamento fatorial



Fonte: Autoria própria (2021)

Em tempos preestabelecidos (Tabelas 9 e 10), os *erlenmeyers* foram retirados da mesa agitadora e colocados em repouso por 30 min, para que a fração sólida se separasse da líquida por sedimentação. Depois disso, alíquotas do sobrenadante foram pipetadas e conduzidas à determinação do pH, DQO, NAT e Cr, no LGA/UFCG, segundo APHA, AWWA e WEF (2017). A eficiência de remoção desses poluentes foi calculada por meio da Equação 9:

$$ER = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (9)$$

Em que:

ER: Eficiência de Remoção (%);

C<sub>0</sub> e C<sub>e</sub>: concentrações inicial e final dos indicadores analisados (mg L<sup>-1</sup>).

É importante frisar que, apesar de terem sido analisados os indicadores DQO e NAT, a composição escolhida para os experimentos de equilíbrio em lote (*batch test*) baseou-se na

análise de remoção do Cr total, devido o material estudado ter uma maior afinidade para adsorver cátions metálicos. Autores como Rosli *et al.* (2019), Daud *et al.* (2020) e Detho *et al.* (2021) usaram critério similar ao adotado nesta pesquisa para escolher composições ideais de adsorventes que seriam utilizados em *batch test*.

### 3.3.3.3 Ensaios de equilíbrio em lote (*batch test*)

Após a determinação da composição ideal de CAGc com ABc, realizaram-se os ensaios de equilíbrio em lote no Laboratório de Análises Químicas (LAQ/UFCG), em conformidade com as metodologias adaptadas do documento técnico EPA/530/SW-87/006-F (ROY *et al.*, 1992) e da Diretriz D4646 (ASTM, 2016a). Esses ensaios tiveram por finalidades estimar a capacidade máxima adsortiva dos materiais adsorventes investigados e verificar a cinética de adsorção para os indicadores DQO, NAT e Cr total. Destaca-se que, tais indicadores foram estudados por evidenciarem perigo potencial à saúde humana e ao meio ambiente e estarem em abundância no lixiviado do ASCG, inclusive, em desacordo com os limites permitidos pelas legislações brasileiras (CONAMA, 2005; 2011).

#### 3.3.3.3.1 *Batch test* – Isotermas de adsorção

##### ➤ Lixiviados utilizados

A capacidade adsortiva dos indicadores DQO e NAT foi estimada utilizando o lixiviado do ASCG (coletado na campanha 2) diluído em água destilada nas concentrações (v/v) de 5, 10, 20, 40, 80 e 100% (lixiviado bruto) (Figura 18). Os valores de Condutividade Elétrica (CE) e os teores de DQO e NAT determinados para as diferentes diluições estudadas encontram-se na Tabela 11.

Para a análise do Cr foi necessário preparar Lixiviados Sintéticos (LS) a partir da dissolução, também em água destilada, do sal cloreto de cromo III (ICO) P.A ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) da marca Êxodo Científica. Primeiramente, fez-se uma solução padrão contendo  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{3+}$  (Figura 19A). Dessa solução, volumes pré-determinados por meio de cálculos estequiométricos (APÊNDICE A) foram pipetados, transferidos e diluídos em balões com capacidades de 0,25 L, resultando LS com 6 diferentes concentrações que variaram na faixa de 1 a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  ou 0,02 a  $1,57 \text{ mmol L}^{-1}$ , designados de LS<sub>1</sub>, LS<sub>2</sub>, LS<sub>3</sub>, LS<sub>4</sub>, LS<sub>5</sub> e LS<sub>6</sub> (Figura 19B). O pH desses

lixiviados sintéticos ficou abaixo de 6 (Tabela 12), conforme recomendado pela D4646 (ASTM, 2016a), não havendo correção.

Figura 18 – Lixiviado diluído utilizado nos ensaios de equilíbrio em lote



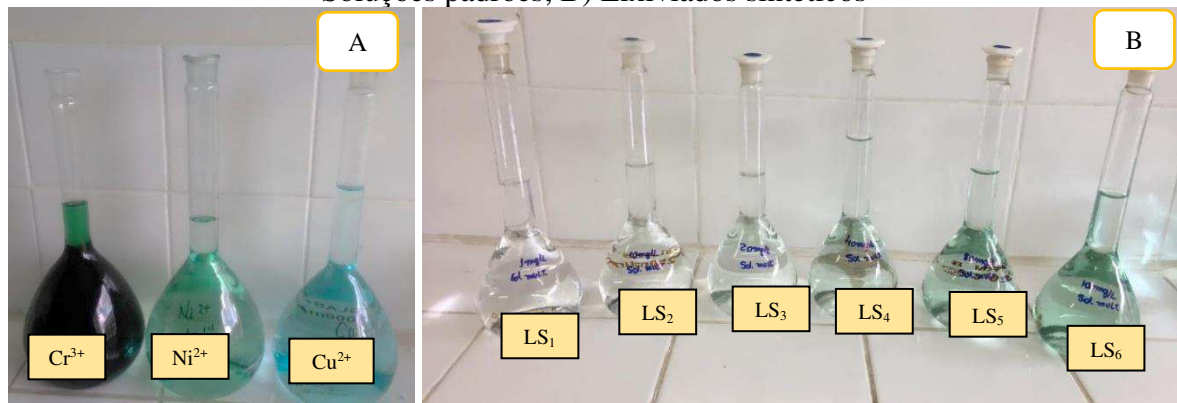
Fonte: Arquivo pessoal (2021)

Tabela 11 – Características iniciais dos lixiviados diluídos utilizados no ensaio de isotermas de adsorção

Lixiviados diluídos (v/v)	CE (mS cm <sup>-1</sup> )	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	NAT (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )
5%	2,13	340	105
10%	3,62	529	161
20%	6,86	1.087	308
40%	12,44	1.449	623
80%	27,86	2.899	1.225
100%	34,19	4.023	1.512

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Figura 19 – Soluções utilizadas no ensaio de isotermas de adsorção para o cromo: A) Soluções padrões; B) Lixiviados sintéticos



Fonte: Arquivo pessoal (2021)

Embora os teores de  $\text{Cr}^{3+}$  adotados sejam maiores que os relatados nas literaturas clássicas para lixiviados de aterros sanitários (KJELDSEN *et al.*, 2002; SOUTO; POVINELLI, 2011), tal extrapolação foi essencial para garantir a avaliação do comportamento adsorptivo e a mensuração desse elemento por espectrometria de absorção atômica após contato com o material adsorvente.

Em virtude de o lixiviado do ASCG conter também teores de níquel (Ni) (0,21-0,37 mg  $\text{L}^{-1}$ ) e cobre (Cu) (1,22-1,34 mg  $\text{L}^{-1}$ ) (GOMES *et al.*, 2020) superiores aos estabelecidos nas Resoluções ambientais vigentes (CONAMA, 2005; 2011), foram adicionados os referidos elementos nos LS<sub>1</sub> ao LS<sub>6</sub>, nas mesmas concentrações molares do  $\text{Cr}^{3+}$ , visando reproduzir a competição iônica entre esses metais pesados e simular condições mais realísticas dos efluentes de aterros sanitários. As soluções estoques com 1 g  $\text{L}^{-1}$  de níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) e cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) foram preparadas usando os sais de nitrato de níquel II  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  P.A e cloreto de cobre II (ICO)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  P.A da marca Neon Química Fina.

Na etapa de preparo dos LS, os teores de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foram padronizados em termos de concentração molar, eliminando, dessa forma, o efeito de massa entre os elementos estudados e permitindo uma avaliação mais efetiva do fenômeno de adsorção. Conforme Sõukand *et al.* (2010), quando se avalia as capacidades de adsorção de diferentes metais, com diferentes massas molares, em sistema competitivo, as concentrações devem ser calculadas em mol  $\text{L}^{-1}$ .

As concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  dos LS<sub>1</sub> ao LS<sub>6</sub> foram aferidas por espectrometria de absorção atômica (espectrômetro da marca *Agilent*, modelo AA240), a fim de verificar se coincidiam com as estimadas pelos cálculos estequiométricos, estando apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Teores de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  dos lixiviados sintéticos

Lixiviados sintéticos	Concentrações aferidas por absorção atômica (mg $\text{L}^{-1}$ )		
	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
LS <sub>1</sub>	0,15	0,42	0,89
LS <sub>2</sub>	7,21	11,83	9,44
LS <sub>3</sub>	17,40	23,77	17,96
LS <sub>4</sub>	33,40	44,45	35,58
LS <sub>5</sub>	62,50	92,40	72,35
LS <sub>6</sub>	82,00	119,2	89,20

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: Cr – cromo; Cu – cobre; Ni – níquel; pH – potencial hidrogeniônico.

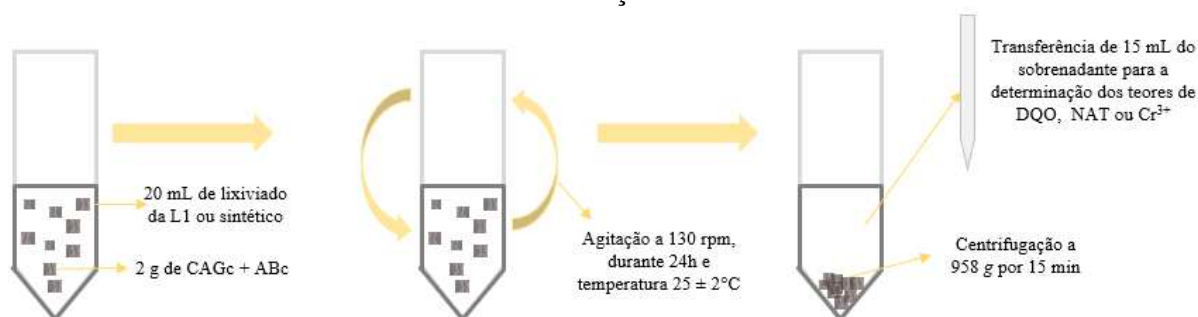
➤ Ensaio para a determinação das isotermas de adsorção

Em uma balança analítica de precisão (marca *Shimadzu*, modelo AUY 220), pesou-se em triplicata 2 g da composição ideal de CAGc + ABc (determinada por meio do DCCR), após correção de umidade, em tubos tipo Falcon TPP de 50 mL, totalizando 36 tubos. A umidade higroscópica dessa composição foi determinada em uma estufa de circulação forçada (marca De Leo), a 105 °C, seguindo adaptações da NBR 12.077 (ABNT, 1991).

Em 50% dos tubos adicionou-se 20 mL do lixiviado da L1 coletado na campanha 2, nas diluições (v/v) de 5, 10, 20, 40, 80 e 100% (lixiviado bruto); e nos tubos restantes, 20 mL dos LS nas concentrações listadas na Tabela 12. Adicionalmente, foram preparadas amostras em branco (apenas com os lixiviados da L1 e sintéticos), para investigar a ocorrência ou ausência de adsorção por algum outro componente do sistema. Os tubos foram vedados com Parafilm®, agrupados em grupos de 3 com abraçadeiras plásticas e fixados na mesa agitadora orbital (marca SOLAB, modelo SL 180).

As misturas formadas nos tubos na razão 1:10, a mesma usada no planejamento fatorial, foram submetidas a agitação constante sob controle do tempo de equilíbrio (24 h), da rotação (130 rpm) e temperatura ( $25 \pm 2$  °C). Salienta-se que, essa razão material adsorvente:solução e o tempo de equilíbrio são recomendados pela ASTM (2016a) e têm sido testados com frequência e sucesso por diversos autores que estudaram a adsorção de contaminantes em soluções aquosas (LUZARDO *et al.*, 2015; MNASRI-GHNIMI; FRINI-SRASRA, 2019; SILVA *et al.*, 2020; COSTA, 2021). Na Figura 20, ilustra-se um esquema com as etapas que foram realizadas para a obtenção das isotermas de adsorção.

Figura 20 – Esquema ilustrativo das etapas metodológicas do ensaio das isotermas de adsorção



Fonte: Autoria própria (2021)

Decorrido o tempo de equilíbrio estabelecido (24 h), as suspensões foram centrifugadas (centrífuga marca Novatecnica, modelo NT 815), a 958 g, durante 15 min. Em seguida, os

sobrenadantes resultantes foram encaminhados à determinação do pH (pHmetro de bancada da marca Lucadema, modelo LUCA-210), no LGA/UFCG.

Posteriormente à medição do pH, as amostras de lixiviado, resultantes do ensaio de isotermas de adsorção, foram diluídas em água destilada com fatores de diluição de 25 vezes (concentrações de 10, 20 e 40%) e 50 vezes (diluições 80 e 100%) para a determinação dos indicadores DQO e NAT, respectivamente, de acordo com APHA, AWWA e WEF (2017), no LGA/UFCG. Do mesmo modo, as soluções contendo os metais foram diluídas com fatores de diluição de 10 vezes (LS<sub>2</sub> e LS<sub>3</sub>) e de 40 vezes (LS<sub>4</sub>, LS<sub>5</sub> e LS<sub>6</sub>). Depois disso, os metais de interesse da pesquisa foram quantificados por espectrometria de absorção atômica (espectrômetro da marca *Agilent*, modelo AA240), conforme APHA, AWWA e WEF (2017), no LGA/UFCG.

Dessa maneira, a quantidade de soluto (DQO, NAT e Cr<sup>3+</sup>) adsorvido na composição de CAGc com ABc foi determinada pela Equação 10:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{M} \quad (10)$$

Em que:

q: capacidade adsortiva (mg g<sup>-1</sup>);

C<sub>0</sub>: concentração inicial do soluto, antes do contato com o adsorvente (mg L<sup>-1</sup>);

C<sub>e</sub>: concentração de equilíbrio do soluto, após exposição ao material reativo (mg L<sup>-1</sup>);

M: massa de material reativo seca (g);

V: volume da solução (L).

#### ➤ Análise dos resultados

A partir dos resultados determinados pela Equação 10, as isotermas experimentais e ajustadas pelos modelos teóricos de adsorção de *Langmuir* (Equação 3, subseção 2.4.2), *Freundlich* (Equação 4, subseção 2.4.2) e linear (Equação 11) foram calculadas e plotadas usando os *softwares Excel 2019* e *Statistica 12.0*. A escolha do melhor modelo para o ajuste dos dados experimentais deu-se com base na análise do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e a Soma dos Quadrados dos Resíduos (SQR), sendo escolhido aquele com o maior R<sup>2</sup> e a menor SQR. Além disso, os fatores de separação (R<sub>L</sub>) foram estimados pela Equação 12 (AHMADI;



IGWEGBE, 2018; RAY; MISHRA; KALANDHAD, 2020; 2021), objetivando analisar se processo adsorptivo pelo modelo *Langmuir* foi ou não favorável.

$$q = K_d C_e \quad (11)$$

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (12)$$

Em que:

q: capacidade adsorptiva ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_d$ : coeficiente de distribuição ( $\text{L g}^{-1}$ ); e

$C_e$ : concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$R_L$ : fator de separação (adimensional);

$K_L$ : coeficiente de *Langmuir* ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_0$ : concentração inicial do poluente ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 3.3.3.3.2 *Batch test – Cinética de adsorção*

O estudo cinético também foi realizado com a composição de CAGc mais ABc que teve o maior percentual de remoção de Cr, escolhida por meio do DCCR. A metodologia empregada foi similar ao do ensaio das isotermas (ver subseção 3.3.3.3.1), em que para indicadores DQO e NAT utilizou-se o lixiviado bruto ou na concentração de 100% coletado na campanha 2 e para o Cr o LS<sub>6</sub>. Assim, em *erlenmeyers* de 125 mL foram colocadas 10 g da composição adsorvente e 100 mL do líquido contaminante (lixiviado com pH = 8,28 ou LS<sub>6</sub> com pH = 3,46). Seguidamente, a mistura foi agitada a 130 rpm em uma mesa orbital, por 5-200 min (SERUGA *et al.*, 2019; RAY; MISHRA; KALAMDHAD, 2020; 2021) e temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Em intervalos de tempo específicos as soluções foram extraídas e centrifugadas a 958 g, durante 15 min. A DQO e o NAT foram determinados pelos métodos 5220 C e 4500-NH<sub>3</sub> C (APHA, AWWA; WEF, 2017). A medição do Cr<sup>3+</sup> remanescente foi realizada por espectrometria de absorção atômica (método 3111 B) (APHA, AWWA; WEF, 2017).

Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 13) (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (Equação 14) (HO; MCKAY, 1999) foram ajustados aos dados experimentais para analisar as taxas e os mecanismos de sorção dos indicadores DQO, NAT e Cr<sup>3+</sup>.

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) t \quad (13)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (14)$$

Em que:

$q_e$  e  $q_t$ : capacidades de adsorção no equilíbrio e tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente, dos indicadores DQO, NAT e  $\text{Cr}^{3+}$ ;

$t$ : tempo (min);

$K_1$ : taxa constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ), determinada a partir da inclinação da reta entre o  $\log (q_e - q_t)$  versus  $t$ ;

$K_2$ : taxa constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), calculada por meio do gráfico linear entre  $t/q_t$  versus  $t$ .

#### 3.3.3.4 Ensaio de permeabilidade vertical à água e ao lixiviado

A permeabilidade vertical à água e ao lixiviado foi realizada no LGA/UFMG mediante o uso do permeâmetro de parede flexível e carga constante *Tri-Flex 2* (marca *ELE Internacional Inc./Soiltest Products Division*), sob temperatura de  $20 \pm 1$  °C, seguindo adaptações das metodologias descritas pela Diretriz D5084 (ASTM, 2016b), Lins *et al.* (2015) e Costa (2019). A finalidade desse ensaio foi determinar a permeabilidade à água e ao lixiviado da composição de CAGc com ABc utilizada no empacotamento das colunas de adsorção.

A configuração do ensaio de permeabilidade vertical à água e ao lixiviado incluiu o uso de um painel de controle mestre (Figura 21A), uma câmara de permeabilidade (Figura 21B), um reservatório com água destilada (Figura 21C) e um reservatório de aço inoxidável contendo lixiviado da L1 coletado na campanha 3 (Figura 21D).

Na câmara de permeabilidade do equipamento (Figura 21B) montou-se um corpo de prova, utilizando um molde confeccionado em PVC, com dimensões de 0,10 m x 0,10 m (altura e diâmetro externo). Esse molde foi preenchido com aproximadamente 550 g da composição seca de CAGc com ABc definida a partir do planejamento fatorial (subseção 3.3.3.2), sendo, seguidamente, compactado com uma energia de  $1 \text{ t m}^{-3}$  (LINS, 2011). Concluída a montagem, o corpo de prova foi envolvido por uma membrana de silicone. Logo depois, a câmara foi fechada, conectada ao painel de controle (Figura 21A) e preenchida com água destilada. Na câmara, aplicou-se uma pressão confinante de 30 kPa e um gradiente hidráulico de 20 kPa

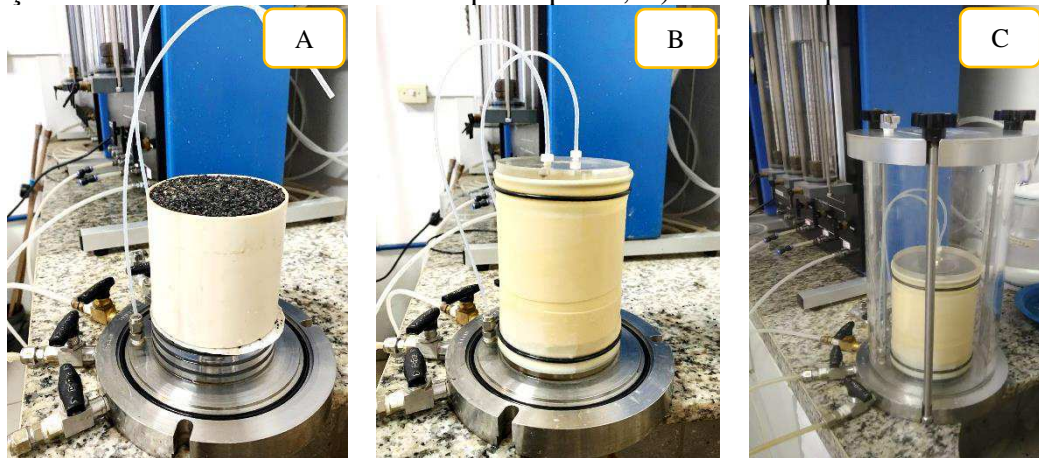
conforme instruções da D5084 (ASTM, 2016b), iniciando, assim, a saturação do material. Tal procedimento aconteceu em fluxo ascendente, a fim de facilitar a saída de bolhas de ar dos adsorventes, como também obter um elevado grau de saturação (COSTA, 2019). Na Figura 22, ilustram-se as etapas de montagem do corpo de prova, inserção da membrana de silicone e o fechamento da câmara de permeabilidade.

Figura 21 – Componentes do Tri-Flex 2 utilizados no ensaio de permeabilidade vertical: A) Painel de controle; B) Câmara de permeabilidade; C) Reservatório de água destilada; D) Reservatório de lixiviado



Fonte: Arquivo pessoal (2021)

Figura 22 – Etapas do ensaio de permeabilidade vertical: A) Montagem do corpo de prova; B) Inserção da membrana de silicone no corpo de prova; C) Câmara de permeabilidade fechada



Fonte: Arquivo pessoal (2021)

A saturação do material adsorvente com água destilada ocorreu quando as leituras do volume de água na entrada e na saída do corpo de prova estavam estáveis e a razão entre esses volumes, em pelo menos quatro leituras ao longo do tempo, situou-se no intervalo de 0,75 e 1,25 (ASTM, 2016b). Diante disso, a permeabilidade à água foi calculada pela Equação 15:

$$k = \frac{V(t_1, t_2)L}{P_B A t 70,37} \quad (15)$$

Em que:

k: coeficiente de permeabilidade saturada ( $\text{cm s}^{-1}$ );

V ( $t_1, t_2$ ): volume aferido entre o tempo inicial e o final ( $\text{cm}^3$ );

L: comprimento do corpo de prova (cm);

$P_B$ : diferença de pressão entre a entrada e a saída (cmca);

A: área do corpo de prova ( $\text{cm}^2$ );

t: tempo gasto entre as leituras inicial e final (s).

Após a saturação, a alimentação com água destilada foi suspensa e a câmara de permeabilidade foi conectada ao reservatório de aço inoxidável (Figura 21D) contendo 10 L de lixiviado do ASCG (coletado na campanha 3), dando início ao ensaio de permeabilidade vertical ao lixiviado. O gradiente hidráulico foi alterado para 24 kPa e o sentido de fluxo passou a ser descendente devido o corpo de prova encontrar-se saturado (ASTM, 2016b).

O lixiviado que percolou o corpo de prova foi coletado em provetas de 50 mL e todas as vezes que esse volume era atingindo registrava-se o tempo gasto. Com esses dados, a

permeabilidade saturada da composição de CAGc com ABc, ao longo do tempo, foi determinada pela Equação 15.

### 3.3.4 Ensaio de alcalinização

Os ensaios de alcalinização foram realizados no LGA/UFCG, em triplicata, de acordo com a metodologia descrita em Santos *et al.* (2020), e tiveram os seguintes propósitos: (i) ajustar o pH do lixiviado coletado na campanha 3 para unidades de  $10 \pm 1$  e  $12 \pm 1$ , aplicando Cal Hidratada do tipo I (CH-I) ofertada pela empresa Mibra Minérios LTDA e hidróxido de sódio padrão analítico (NaOH P.A) em microperólas da Neon Química Fina; (ii) quantificar as massas de alcalinizantes consumidas para se alcançar os valores de pH desejados; e (iii) analisar a produção de lodo em termos de volume e massa seca.

Assim, coletava-se 1 L do lixiviado armazenado nas dependências da UFCG (referente à campanha 3) e colocava-o sob agitação constante, promovida por um agitador magnético, e monitoramento do pH (pHmetro da marca Lucadema, modelo LUCA-210) (Figura 23). Pequenas quantidades dos alcalinizantes foram adicionadas gradualmente ao lixiviado, até atingir os valores de pH pretendidos ( $10 \pm 1$  e  $12 \pm 1$ ). Ao final, a massa total consumida de CH-I e NaOH P.A para ajustar o pH de 1 L de lixiviado foi calculada somando-se todas as porções pesadas e utilizadas separadamente.

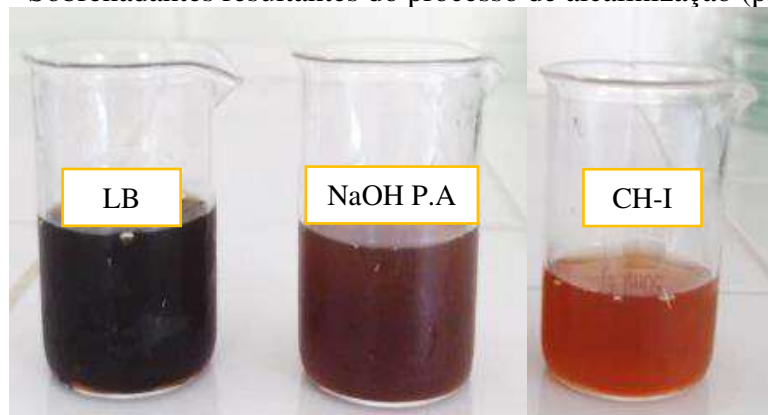


Fonte: Arquivo pessoal (2021)

Após a etapa de alcalinização com CH-I ou NaOH P.A, o lixiviado foi transferido para cones de Imhoff, permanecendo em repouso por 60 min, como recomendado pelo método 2540 F (APHA; AWWA; WEF, 2017). Decorrido esse tempo foram realizadas as leituras dos

volumes de lodo gerado nos próprios cones, e, logo depois, coletou-se cerca de 300 mL dos sobrenadantes (Figura 24) para a mensuração dos indicadores cor aparente, turbidez, NAT, Cr, Cu e Ni, seguindo os métodos descritos no Quadro 4. O lodo sedimentado foi acondicionado e encaminhado para a aferição do teor de umidade e sólidos totais (método 2540 G) no LGA/UFCG, conforme Silva e Oliveira (2001) e APHA, AWWA e WEF (2017).

Figura 24 – Sobrenadantes resultantes do processo de alcalinização ( $\text{pH} = 12 \pm 1$ )



Fonte: Arquivo pessoal (2021)

Legenda: LB – Lixiviado Bruto; NaOH P.A – Hidróxido de sódio padrão analítico; CH-I – Cal Hidratada do tipo I.

O desempenho dos alcalinizantes (CH-I e NaOH P.A) foi analisado sob três aspectos: (i) Volume, teor de umidade e sólidos totais do lodo gerado; (ii) Econômico; e (iii) Eficiência de remoção dos indicadores cor aparente, turbidez, NAT, Cr, Cu e Ni.

### 3.4 FASE 2: SISTEMA EXPERIMENTAL

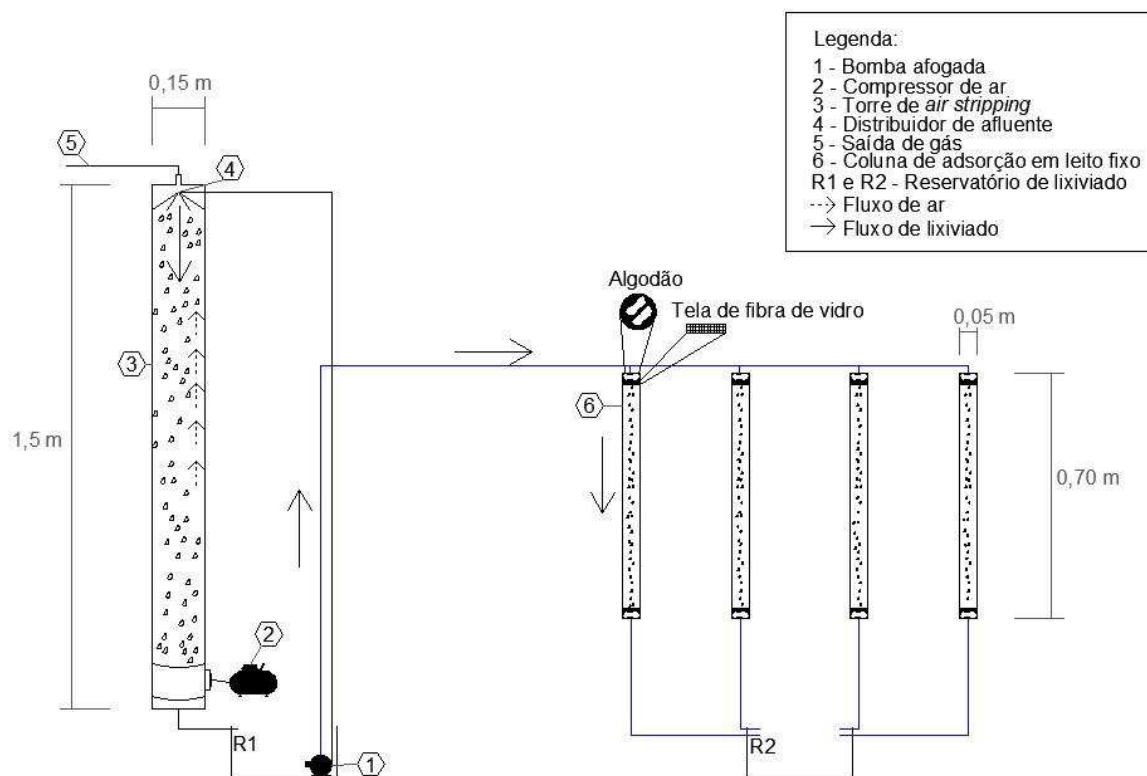
Este estudo foi conduzido no sistema constituído pelas unidades de *air stripping* e Adsorção em Leito Fixo (ALF), denominado sistema *air stripping*/ALF (Figura 25). O referido experimento foi instalado nas dependências da UFCG, na área externa do LAMPA, sob condições de temperatura ambiente. No Quadro 5, estão apresentadas as características físicas das referidas unidades experimentais.

De maneira geral, a operação do sistema *air stripping*/ALF (Figura 25) compreendeu duas etapas. Na primeira, o lixiviado da L1 (coletado na campanha 3) alcalinizado ou não foi bombeado para o *air stripping*, ocorrendo sua recirculação entre o Reservatório 1 (R1) e a torre, até atingir o Valor Máximo Permitido (VMP) de NAT recomendado pela Resolução n. 430 (CONAMA, 2011), que é de  $20 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ . Na segunda, o efluente do R1, depois de atingir



o VMP de referência do NAT, foi recalcado para a coluna de ALF e coletado no Reservatório 2 (R2).

Figura 25 – Esquema do sistema *air stripping*/ALF



Fonte: Arquivo pessoal (2021)

Quadro 5 – Características físicas das unidades experimentais de tratamento

Características	Unidades experimentais	
	Torre de <i>air stripping</i>	Colunas de ALF
Material de construção	Tubo de PVC linha esgoto	Tubo de PVC linha esgoto
Altura (m)	1,50	0,70
Diâmetro externo (m)	0,15	0,05
Volume (m <sup>3</sup> )	0,026	0,0014
Material de enchimento	Anéis de eletroduto corrugado	Composição de CAGc com ABc
Sentido do fluxo	Descendente	Descendente

Fonte: Autoria própria (2021)

Legenda: PVC – Policloreto de Vinila; ALF – Adsorção em Leito Fixo; CAGc – Carvão Ativado Granular comercial; ABc – Argila Bentonítica cálcica.

A torre de *air stripping* teve por finalidade remover NH<sub>3</sub> do lixiviado do ASCG, de modo que, as concentrações de NAT atingissem níveis legalmente aceitáveis. Enquanto, a principal função da unidade de ALF foi remover Cr, Cu e Ni total, e, secundariamente, matéria orgânica na forma de DQO e NAT de lixiviados pré-tratados pelo *air stripping*. No APÊNDICE

B, encontra-se ilustrado o sistema piloto utilizado nesta pesquisa e instalado na área externa do LAMPA/UFCG.

### 3.4.1 Torre de *air stripping*

#### 3.4.1.1 Dimensionamento, construção e operação da torre de *air stripping*

Inicialmente, definiu-se a altura da torre de *air stripping*, estando limitada ao espaço físico disponível para sua instalação, e, em seguida, o diâmetro ( $\emptyset$ ) foi escolhido levando em consideração as recomendações de Metcalf e Eddy (2013), o qual teve uma seção transversal circular igual a 1/10 da altura da torre.

Sendo assim, a altura total, o diâmetro e volume aproximado da torre aerada foram de 1,50 m; 0,15 m e 0,026 m<sup>3</sup> (26 L), respectivamente. Sua confecção foi realizada no LGA/UFCG com peças de PVC linha esgoto adquiridas em lojas comerciais de instalações hidráulicas. O material de recheio consistiu em anéis de eletroduto corrugado (anéis de conduíte) (Figura 26), com comprimento de 0,03 m, diâmetros externo e interno de 25 e 20 mm, índice de vazios de 95% e área superficial específica de 213 m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup>, que possibilitaram maior área de contato entre o gás de arraste e o líquido e, conseqüentemente, reduzida perda de carga para injetar esse gás. A altura útil de recheio na torre foi de 1,35 m e a escolha desse tipo de material (anéis de conduíte) baseou-se em pesquisas bem-sucedidas realizadas por Souto (2009), Kacuta *et al.* (2016) e Santos *et al.* (2020).

Figura 26 – Recheio da torre de *air stripping*



Fonte: Arquivo pessoal (2021)



Quanto aos aspectos construtivos da torre de *air stripping*, sua extremidade superior foi fechada com um cap/tampão, que possuía conexões para o acoplamento de uma mangueira ( $\varnothing$  0,02 m) (Figura 27A), a qual objetivava recolher o gás amônia ( $\text{NH}_3$ ) e lançar à atmosfera. Logo abaixo do cap foi conectado o distribuidor do afluente, representado por uma ducha comercial com diâmetro de 100 mm (Figura 27B), para distribuir uniformemente o lixiviado por todo o recheio.

Figura 27 – Extremidade superior da torre: A) Conexões para o recolhimento do gás amônia; B) Distribuidor do afluente



Fonte: Arquivo pessoal (2021)

Já na parte inferior da torre de *air stripping* foi conectado um “Tê” de redução sanitário de 0,15 m x 0,10 m (diâmetros). Na parte superior do “Tê”, implantou-se o fundo falso (ralo de banheiro,  $\varnothing$  0,15 m) (Figura 28A), com intuito de dar suporte ao recheio. Nas partes lateral e inferior do “Tê” foram inseridos caps/tampões, nos quais acoplaram-se, respectivamente, um adaptador com flange de  $\varnothing$  0,025 m para conectar um espigão em latão de 20 mm com bico de 1/2” destinado a receber o gás de arraste (Figura 28B) e tubos de PVC ( $\varnothing$  0,02) m para a saída do efluente. O ar (gás de arraste) foi injetado logo abaixo do fundo falso por um compressor eletromagnético (marca cubos, modelo AIR 140) e o seu contato com o lixiviado aconteceu em contracorrente, regime frequentemente aplicado em torres aeradas (METCALF; EDDY, 2013).

Todos os encaixes e conexões da torre foram vedados com silicone, de modo a não ocorrer vazamentos de ar e do líquido em tratamento. Contudo, quando havia necessidade de fazer inspeções, com o intuito de verificar possíveis fatores que poderiam afetar negativamente o processo de *air stripping*, a exemplo da distribuição do afluente e da incrustação do recheio, as vedações eram retiradas e os inspecionamentos realizados, porém, antes de iniciar um novo experimento repetia-se todo o procedimento de isolamento da torre.

Figura 28 – Tê sanitário implantado na torre de *air stripping*: A) Fundo falso; B) Entrada do gás de arraste



Fonte: Arquivo pessoal (2021)

A torre de *air stripping* foi alimentada pelo regime hidráulico de fluxo intermitente com recirculação do efluente, sendo que cada experimento iniciava com uma batelada de 20 L de lixiviado coletado na campanha 3, sob condições de temperatura ambiente. Essa recirculação foi realizada por uma bomba afogada (marca *Wfish*, modelo Wf-1000) e terminava quando a concentração de  $\text{NH}_3 \leq 20 \text{ mg L}^{-1}$ , que é o limite de descarga estabelecido pela legislação ambiental brasileira para o lançamento de efluentes no meio ambiente (CONAMA, 2011).

As vazões de gás (G) e líquido (L) aplicadas à torre de *air stripping* foram  $140 \text{ L min}^{-1}$  de ar e  $1 \text{ L min}^{-1}$  de lixiviado, resultando uma razão G/L de 140. Tais valores foram definidos de acordo com os equipamentos (bomba e compressor) disponíveis no LGA/UFMG. Foram realizados experimentos com o lixiviado em condições naturais (sem ajuste do pH) e com os valores de pH ajustados para  $10 \pm 1$  e  $12 \pm 1$ . As faixas adotadas para o pH corrigido são ideais à remoção de  $\text{NH}_3$ , conforme relatado por Guo *et al.* (2010), Metcalf e Eddy (2013), Ferraz, Povinelli e Vieira (2013), Zhu *et al.* (2017) e Santos *et al.* (2020).

As correções ou ajustes do pH foram realizados manualmente em recipiente plástico de 50 L, por intermédio da adição e homogeneização de quantidades preestabelecidas de Cal Hidratada do tipo I (CH-I) e hidróxido de sódio padrão analítico (NaOH P.A), definidas em ensaios preliminares de alcalinização (ver subseção 3.3.4). Importante ressaltar que, as características da CH-I estavam em conformidade com a NBR 15.784 (ABNT, 2017), segundo o fabricante.

Deste modo, colocavam-se 30 L de lixiviado coletado na campanha 3 no recipiente plástico de 50 L, e, em seguida, adicionavam-se progressivamente quantidades equivalentes de CH-I ou NaOH P.A ao efluente, sob agitação contínua, até atingir os valores de pH de  $10 \pm 1$  ou  $12 \pm 1$ . A homogeneização do lixiviado com os alcalinizantes durava cerca de 15 min. Depois

disso, o lixiviado ficava em repouso por 60 min, para que ocorresse a sedimentação do lodo. Passado esse tempo, retiravam-se 20 L do sobrenadante para inseri-los no Reservatório 1 (ilustrado no APÊNDICE B), iniciando, assim, os experimentos na torre de *air stripping*. Na Tabela 13, estão apresentadas as condições experimentais analisadas na unidade de *air stripping*, com o intuito de avaliar o desempenho do arraste de NH<sub>3</sub>, bem como as remoções de NAT.

Tabela 13 – Experimentos realizados na torre de air stripping

Experimentos	Alcalinizante utilizado	Faixa de pH	Vazão de ar (L min <sup>-1</sup> )	Vazão de lixiviado (L min <sup>-1</sup> )	Duração do experimento (h)	Nº de amostras coletadas
1	Sem ajuste de pH	-	140	1	144	13
2	CH-I	10 ± 1	140	1	66	7
3	CH-I	12 ± 1	140	1	42	6
4	NaOH P.A	10 ± 1	140	1	42	6
5	NaOH P.A	12 ± 1	140	1	38	5

Fonte: Autoria própria (2021)

#### 3.4.1.2 Protocolo de monitoramento da torre de *air stripping*

Nas frequências estabelecidas, amostras de lixiviado foram coletadas (cerca de 200 mL) do Reservatório 1 e conduzidas ao LGA/UFCG para a determinação de indicadores físico-químicos e toxicológicos, seguindo o protocolo mostrado no Quadro 6. Ressalta-se que, os procedimentos de coleta, armazenamento e preservação das amostragens foram realizados em conformidade com APHA, AWWA e WEF (2017).

A partir dos resultados dos indicadores físico-químicos e de fitotoxicidade elencados no Quadro 6, as eficiências de remoção e as massas de NAT removidas pela torre de *air stripping* foram calculadas, respectivamente, empregando as Equações 9 (ver subseção 3.3.3.2) e 16 (METCALF; EDDY, 2013):

$$M_{Rem} = (C_{i-NAT} V_i) - (C_{f-NAT} V_f) \quad (16)$$

Em que:

M<sub>Rem</sub>: massa de NAT removida da torre de *air stripping* (mg);

C<sub>i-NAT</sub> e C<sub>f-NAT</sub>: concentração inicial e final de NAT (mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>);

V<sub>i</sub> e V<sub>f</sub>: volume inicial e final de lixiviado a cada batelada (L).

Quadro 6 – Protocolo de monitoramento da torre de *air stripping*

Indicadores (Unidade)	Frequências	Métodos analíticos	Equipamentos (marca/modelo)	Referência
Temperatura (°C)	A cada 12 h	Método instrumental (2550 B)	Termômetro digital (INCOTERM)	APHA, AWWA e WEF (2017)
Turbidez (UNT)	Amostras coletadas a cada 24 h	Nefelométrico (2130 B)	Turbidímetro (Digimed/DM-TU)	
pH (Adimensional)	Amostras coletadas a cada 12 h	Eletrométrico (4500H <sup>+</sup> )	pHmetro (Lucadema/LUCA-210)	
AT (mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Amostras coletadas a cada 12 h	Titulação potenciométrica (2320 B)	pHmetro (Lucadema/LUCA-210)	
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	Amostras coletadas a cada 24 h	Refluxação fechada do dicromato de potássio (5220 C)	Bloco digestor (CIENLAB/CE-350)	
NAT (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Amostras coletadas a cada 12 h	Destilação e titulação (4500-NH <sub>3</sub> C)	Destilador de NAT (Quimis/Q309N-26)	
Cr, Cu e Ni (mg L <sup>-1</sup> )	Amostras coletadas no início e término dos experimentos	Espectrometria de absorção atômica (3111 B)	Espectrômetro (Agilent/AA240)	
Fitotoxicidade (%)	Amostras coletadas no início e término dos experimentos	Contabilização de sementes germinadas e medição do comprimento da raiz de sementes	Incubadora do tipo B.O.D (Lab1000/LM-700.275.2)	Adaptações de Tíquia (2010); Pinho <i>et al.</i> (2017); Colombo <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Autoria própria (2021)

Legenda: pH – potencial hidrogeniônico; AT – Alcalinidade Total; DQO – Demanda Química de Oxigênio; N-NH<sub>3</sub> – Nitrogênio Amoniacal; Cu – cobre; Ni – níquel; Cr – cromo.

#### 3.4.1.2.1 Testes de fitotoxicidade

A avaliação do comportamento dos efeitos fitotóxicológicos do lixiviado afluyente e tratado pelo *air stripping* foi realizada usando sementes de *Allium cepa* (cebola) da cultivar bola precoce e *Brassica oleracea* (repolho) da cultivar chato de quintal. Essas espécies vegetais são recomendadas pela USEPA (1996) e pela *Organization for Economic Cooperation and Development* (OECD, 2006) para testes de fitotoxicidade, e foram estudadas por diversos autores (CHENG; CHU, 2011; SILVA *et al.*, 2015; KLAUCK; RODRIGUES; SILVA, 2015;

GOMES, 2017; KLAUCK *et al.*, 2017a; 2017b; NASCIMENTO *et al.*, 2020; SRIVASTAVA; SINGH, 2020; NASCIMENTO, 2021; SILVA; GOMES; MELO, 2022).

Importante mencionar que os testes de fitotoxicidade foram executados seguindo adaptações metodológicas de Tíquia (2010), Pinho *et al.* (2017) e Colombo *et al.* (2019). As sementes vegetais investigadas foram do tipo sem tratamento químico contra pragas (marca Isla), sendo adquiridas em casas de insumos agrícolas do comércio local, sob condições de temperatura ambiente.

➤ Teste preliminar de fitotoxicidade

O teste preliminar de fitotoxicidade seguiu as instruções da USEPA (1996) e foi realizado para determinar as concentrações de lixiviado avaliadas no ensaio definitivo.

Dessa forma, em diferentes placas de Petri (Ø 100 mm) contendo duas camadas de papel de filtro de café foram colocadas 20 sementes selecionadas (sem danos aparentes) de *Allium cepa* (*A. cepa*) e *Brassica oleracea* (*B. oleracea*). Nessas placas foram inseridos 9 mL de lixiviado diluído do ASCG coletado na campanha 3, nas concentrações (v/v) de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 100% (lixiviado bruto). As diluições foram feitas com água destilada, a mesma utilizada na amostra controle (amostra em branco). As placas foram isoladas com plástico filme e incubadas em incubadora do tipo B.O.D (marca Lab1000, modelo LM-700.275.2), a  $20 \pm 2$  °C, sob ausência de luz. O teste foi concluído quando 70% das sementes do controle tinham germinado e desenvolvido raízes de pelo menos 2 cm de comprimento.

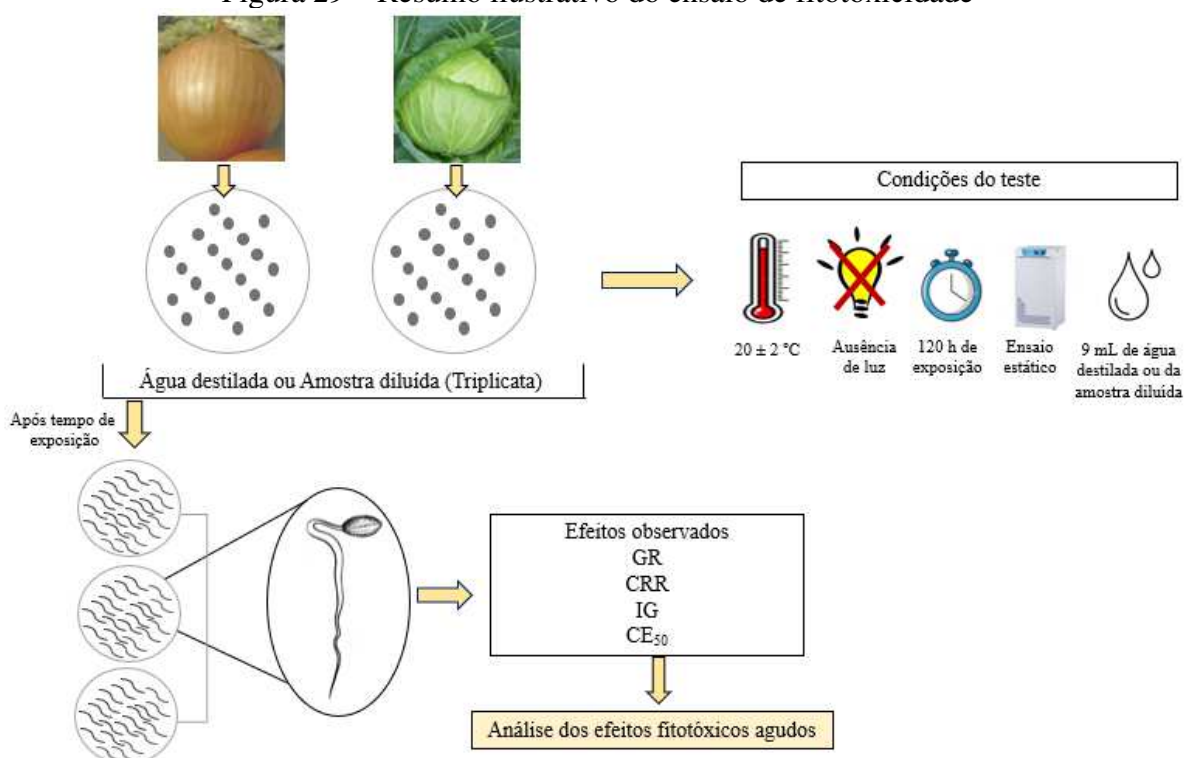
Verificou-se que, nas amostras com 20, 30, 40, 50 e 100% de lixiviado, houve total inibição da germinação e crescimento das raízes de *A. cepa* e *B. oleracea*. Em contrapartida, nas amostras com 1 e 2% do referido efluente, foram observadas as maiores germinações e crescimento das raízes das sementes em comparação ao controle. Portanto, considerando os resultados do teste preliminar e as instruções da USEPA (1996), adotou-se para o ensaio definitivo de fitotoxicidade a seguinte sequência geométrica de concentrações (v/v): 1, 2, 4, 8 e 16% de lixiviado.

➤ Teste definitivo de fitotoxicidade

No ensaio definitivo de fitotoxicidade, inicialmente, as sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* passaram por uma seleção, descartando aquelas com danos aparentes. Seguidamente, 20 sementes de cada espécie vegetal foram distribuídas em diferentes placas de Petri (Ø 100 mm) contendo dupla camada de papel de filtro de café, em triplicata. Depois disso, os papéis de filtro foram umedecidos com 9 mL de lixiviado coletado antes e após os experimentos

realizados no *air stripping*, nas concentrações (v/v) de 1, 2, 4, 8 e 16%, que corresponderam aos Tratamentos T1, T2, T3, T4 e T5, respectivamente. As diluições foram feitas com água destilada, a mesma utilizada nas amostras controle. Posteriormente, as placas foram envolvidas por plástico filme para reduzir a perda de umidade interna e incubadas em incubadora do tipo B.O.D (marca Lab1000, modelo LM-700.275.2), a  $20 \pm 2$  °C, sob ausência de luz, durante 120 h (5 dias). Na Figura 29, ilustra-se o esquema do ensaio de fitotoxicidade. No Quadro 7, estão descritas, de maneira resumida, as etapas metodológicas desse bioensaio.

Figura 29 – Resumo ilustrativo do ensaio de fitotoxicidade



Fonte: Adaptado de Colombo (2019)

Legenda: GR – Germinação Relativa das Sementes; CRR – Crescimento Relativo das Raízes; IG – Índice de Germinação;  $CE_{50}$  – Concentração Efetiva Mediana.

Finalizado o período de incubação, realizou-se a quantificação do número de sementes germinadas e a medição do comprimento das raízes das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* utilizando uma régua graduada. A partir dessas contabilizações e medições, a Germinação Relativa das sementes (GR), o Crescimento Relativo das Raízes (CRR) e o Índice de Germinação (IG) foram calculados pelas Equações 17, 18 e 19 (PINHO *et al.*, 2017; COLOMBO *et al.*, 2019):

$$GR (\%) = \frac{NSGA}{NSGC} \times 100 \quad (17)$$

$$CRR (\%) = \frac{MCRA}{MCRC} \times 100 \quad (18)$$

$$IG (\%) = \frac{GRS \times CRR}{100} \quad (19)$$

Em que:

GR: Germinação Relativa das sementes (%);

CRR: Crescimento Relativo das Raízes (%);

IG: Índice de Germinação (%);

NSGA: Número de Sementes Germinadas na Amostra;

NSGC: Número de Sementes Germinadas no Controle;

MCRA: Média do Comprimento da Raiz na Amostra (cm);

MCRC: Média do Comprimento da Raiz no Controle (cm).

Quadro 7 – Resumo metodológico do teste definitivo de fitotoxicidade

<b>Características</b>	<b><i>A. cepa e B. oleracea</i></b>
Efluente	Lixiviado de aterro sanitário
Tratamentos	1, 2, 4, 8 e 16%
Tipo de ensaio	Estático
Recipientes usados no ensaio	Placas de Petri com diâmetro de 100 mm
Tipo de semente	Sem tratamento com defensivos agrícolas
Número de sementes por réplica	20
Número de réplicas	3
Volume da solução teste	9 mL
Controle	Água destilada
Temperatura	20 ± 2 °C
Luz	Ausência
Duração do ensaio	120 h (5 dias)
Critério de aceitabilidade	Crescimento da raiz ≥ 0,50 cm
Efeito avaliado	GR, CRR, IG e CE <sub>50</sub>
Análise estatística	ANOVA, Teste de Tukey e Regressão sigmoidal

Fonte: Adaptado de Colombo *et al.* (2019)

Legenda: GR – Germinação Relativa das Sementes; CRR – Crescimento Relativo das Raízes; IG – Índice de Germinação; CE<sub>50</sub> – Concentração Efetiva Mediana.; ANOVA – Análise de Variância.

A eclosão da radícula igual ou superior a 0,50 cm foi considerada como critério de germinação e crescimento da raiz (USEPA,1996; BUDI *et al.*, 2016), sendo, dessa maneira, incluídos nos cálculos da GR e do CRR. O IG foi calculado para classificar qualitativamente o grau de fitotoxicidade dos lixiviados analisados, conforme exposto na Tabela 14. A



Concentração Efetiva mediana ( $CE_{50}$ ) foi determinada por meio da curva dose-resposta entre IG *versus* o log das concentrações de lixiviado (CHENG; CHU, 2007; 2011).

Tabela 14 – Classificação qualitativa do grau de fitotoxicidade em função do IG

Índice de Germinação (IG)	Grau de fitotoxicidade
> 80%	Sem fitotoxicidade
60% < IG < 80%	Leve
40% < IG < 60%	Forte
< 40%	Severa

Fonte: Adaptado de Pinho *et al.* (2017)

### 3.4.1.3 Análise dos dados fitotóxicológicos

O tratamento estatístico dos dados fitotóxicológicos determinados para a *A. cepa* e *B. oleracea*, nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5, baseou-se na Análise de Variância (ANOVA fatorial), com intervalo de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ). Quando detectadas diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), aplicou-se o teste de Tukey ( $\alpha = 5\%$ ), para que todas as possibilidades de combinações possíveis entre as médias amostrais fossem realizadas (TRIOLA, 2017). A  $CE_{50}$  foi estimada a partir de curvas de regressão sigmoidal feitas no programa *GraphPad Prism 9.2.0*, considerando a relação dose-resposta entre o IG *versus* o log das concentrações de lixiviado (CHENG; CHU, 2007; 2011).

## 3.4.2 Colunas de Adsorção em Leito Fixo (ALF)

### 3.4.2.1 Dimensionamento, construção e operação das colunas

As colunas de Adsorção em Leito Fixo (ALF) foram confeccionadas no LGA/UFCG, seguindo adaptações da metodologia de Ferreira *et al.* (2021) e Siggins *et al.* (2021). Todas as peças utilizadas foram adquiridas conforme as seguintes premissas: i) evitar a corrosão ou danos ao material de construção; e ii) evitar a sorção de qualquer outro componente do sistema que não fosse o meio residual investigado. Diante disso, os materiais empregados consistiram em tubos e caps/tampões ( $\varnothing$  0,05 m) de PVC linha esgoto, mangueira pneumática de poliuretano ( $\varnothing$  interno 0,004 m), espigão em latão, algodão e tela de fibra de vidro revestida em PVC fio 30. Esses materiais foram facilmente adquiridos no comércio local.

As colunas de ALF tiveram dimensões de 0,70 m x 0,05 m (altura e diâmetro), resultando uma relação altura / diâmetro (H / D) igual a 14. As suas bases, bem como os topos



foram fechados com caps/tampões dotados de orifícios de 0,005 m e 0,02 m, respectivamente, para a entrada do efluente pré-tratado pelo *air stripping* e coleta do efluente final. No orifício superior, conectou-se um espigão em latão para a distribuição do efluente no leito de adsorção. Já as aberturas das bases ficavam em contato direto com o reservatório de armazenamento do efluente final (designado R2), representado por um béquer plástico de 0,001 m<sup>3</sup> (1 L) (APÊNDICE B). Quando o R2 era totalmente preenchido, fazia-se o seu esvaziamento e retornava-o para coletar mais efluente.

No cap/tampão inferior, inseriu-se uma camada de algodão de aproximadamente 0,03 m, similar ao adotado por Eljaiek-Urzola *et al.* (2017), e sobre esse algodão foi colocada uma tela de fibra de vidro, para minimizar a saída de partículas finas e materiais grosseiros juntamente com o efluente final. Posteriormente, as colunas foram empacotadas/preenchidas com cerca de 780 g (peso seco) do material adsorvente, que consistiu em uma composição de Carvão Ativado Granular comercial (CAGc) com Argila Bentonítica cálcica (ABc), escolhida por meio do DCCR (subseção 3.3.3.2).

A composição de CAGc com ABc foi lentamente inserida nas colunas, com “batidas” regulares a cada 0,14 m, a fim de uniformizar a sua distribuição e evitar fluxos preferenciais e bolsões de ar. Ao final do preenchimento (0,70 m), o material adsorvente ainda foi compactado (Figura 30A) com uma energia de 1 t m<sup>-3</sup>, a mesma empregada no ensaio de permeabilidade vertical (subseção 3.3.3.4). Após a compactação, as colunas ficaram com profundidade de leito adsorvente de 0,65 m, sobre o qual foi introduzida uma nova camada de algodão e tela de fibra de vidro (Figura 30B) para remoção do material grosseiro e distribuição uniforme do afluente de alimentação.

Foram realizados quatro ensaios nas colunas de ALF (C1, C2, C3 e C4), adotando-se como alimentação o sentido descendente contínuo (VOLTAN *et al.*, 2016; MORRIS *et al.*, 2019; EL-MOUHRI *et al.*, 2020; FERREIRA *et al.*, 2021; KURNIAWAN *et al.*, 2021), com taxas de fluxo de lixiviado variando entre 8 e 22 mL min<sup>-1</sup> (HALIM *et al.*, 2010; FOO; LEE; HAMEED, 2013), alcançadas a partir de ajustes feitos na regulagem da bomba peristáltica e na peça de distribuição do efluente. Os experimentos desenvolvidos nas C1, C2, C3 e C4 trataram os efluentes finais resultantes da torre de *air stripping* correspondentes aos Exp-2, Exp-3, Exp-4 e Exp-5, respectivamente. Devido a problemas técnicos/operacionais não foi possível tratar por ALF o lixiviado decorrente do Exp-1 (pH natural).

Figura 30 – Colunas de adsorção: A) Compactação do material adsorvente; B) Inserção da camada de algodão e tela de fibra de vidro após compactação do material adsorvente



Fonte: Arquivo pessoal (2021)

As colunas empacotadas foram fixadas verticalmente e 24 horas antes da execução dos experimentos ocorria a lavagem dos materiais adsorventes com água destilada (MORRIS *et al.*, 2019; AN *et al.*, 2021), para remover qualquer composto que sofresse lixiviação e retirar o ar aprisionado no leito adsorvente. Após essa etapa, as vazões de lixiviado pré-tratado por *air stripping* foram ajustadas, iniciando os testes nas colunas de ALF, conforme características operacionais listadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Experimentos realizados nas colunas de adsorção em leito fixo

Experimentos	Vazão de lixiviado (mL min <sup>-1</sup> )	Duração do experimento (min)	Frequência das coletas (min)
<b>Coluna 1 (C1)</b> (Efluente com pH 10 ± 1: CH-I)	10	420	0, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 e 420
<b>Coluna 2 (C2)</b> (Efluente com pH 12 ± 1: CH-I)	18	240	0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240
<b>Coluna (C3)</b> Efluente com pH 10 ± 1: NaOH P.A)	8	450	0, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 450
<b>Coluna (C4)</b> (Efluente com pH 12 ± 1: NaOH P.A)	22	240	0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210, 240

Fonte: Autoria própria (2021)

### 3.4.2.2 Protocolo de monitoramento das colunas

No Quadro 8, é mostrado o protocolo de monitoramento para os quatro experimentos, realizados nas colunas de ALF. Destaca-se que, os ensaios físico-químicos listados no Quadro 9 foram realizados no LGA da UFCG, e, para isso, foram coletadas alíquotas de 50 mL do lixiviado que percolava o leito adsorvente (efluente tratado), de acordo com a frequência estabelecida na Tabela 15. Os procedimentos de coleta, armazenamento e preservação das amostras coletadas seguiram as recomendações de APHA, AWWA e WEF (2017).

Quadro 8 – Protocolo de monitoramento das colunas de adsorção

Indicador (Unidade)	Método analítico	Equipamento (marca/modelo)	Referência
pH (Adimensional)	Eletrométrico (4500H <sup>+</sup> )	pHmetro (Lucadema/LUCA-210)	APHA, AWWA e WEF (2017)
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	Refluxação fechada do dicromato de potássio (5220 C)	Bloco digestor (CIENLAB/CE-350)	
NAT (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Destilação e titulação (4500-NH <sub>3</sub> C)	Destilador de N-NH <sub>3</sub> (Quimis/Q309N-26)	
Cr, Cu e Ni (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrometria de absorção atômica (3111 B)	Espectrômetro (Agilent/AA240)	

Fonte: Autoria própria (2021)

Legenda: pH – potencial Hidrogeniônico; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; Cr – cromo; Cu – cobre; Ni – níquel.

### 3.4.2.3 Análise dos dados experimentais das colunas

Os Pontos de Ruptura (PR) e Exaustão (PE) foram obtidos pelas curvas de inclinação das concentrações de adsorvato/soluto na saída do leito, que consiste na relação  $C_t/C_0$  em função do tempo. Os PR foram definidos quando os indicadores avaliados atingiram os valores de referência das Resoluções n. 430 ou 357 (NASCIMENTO *et al.*, 2014; VOLTAN *et al.*, 2016), e os PE quando as concentrações de saída na coluna alcançaram 90% dos teores de entrada (AN *et al.*, 2021).

Também foram determinadas as capacidades de adsorção experimentais, nos diferentes tempos de monitoramento, por meio da Equação 20 (YILDIZ; SIZIRICI, 2019). Já as Eficiências de Remoção (ER) dos indicadores analisados foram calculadas pela Equação 21 (YILDIZ; SIZIRICI, 2019):

$$q_e = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (20)$$

$$ER = \frac{\int_0^t (C_0 - C_t) dt}{C_0 t} \times 100 \quad (21)$$

Sendo:

$q_e$ : capacidade de adsorção dinâmica ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_0$ : concentração inicial do efluente na entrada da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$Q$ : vazão volumétrica do efluente ( $\text{L min}^{-1}$ );

$m$ : massa seca do adsorvente (g);

$t$ : tempo (min);

$C_t$ : concentração do efluente na saída da coluna em determinado tempo ( $\text{mg L}^{-1}$ );

ER: Eficiência de Remoção (%).

As capacidades máximas de adsorção ( $q_{Th}$ ) e as constantes de velocidade ( $K_{Th}$ ) do Cr, Cu, Ni, DQO e NAT foram estimadas usando o modelo linear de Thomas (1944), com base na Equação 6 (ver subseção 2.4.3.1). A partir da Equação 6, plotaram-se gráficos lineares do  $\ln[(C_0/C_t) - 1]$  versus o intervalo de tempo (minutos), nos quais o  $q_{Th}$  e  $K_{Th}$  corresponderam à interceptação e à inclinação da reta, de modo respectivo.

### 3.4.3 Tratamento estatístico dos dados experimentais

No Quadro 9, estão apresentados, de maneira sucinta, os testes estatísticos que foram aplicados à análise dos dados experimentais obtidos ao longo desta pesquisa.

Quadro 9 – Testes estatísticos utilizados para o tratamento dos dados

Origem dos dados	Software utilizado	Tratamento estatístico
Caracterização físico-química dos lixiviados coletados nas Campanhas 1, 2 e 3	<i>Excel 2019</i>	Análise descritiva dos dados
Caracterização dos materiais adsorventes	<i>Excel 2019</i>	Análise descritiva dos dados
Escolha das dosagens dos materiais adsorventes	<i>Excel 2019</i> <i>Statistica 12.0</i>	Planejamento fatorial ANOVA simples Gráficos de Pareto Superfícies de resposta

Continua

## Conclusão

<b>Origem dos dados</b>	<b>Software utilizado</b>	<b>Tratamento estatístico</b>
Isotermas de adsorção experimentais e ajustadas por modelos teóricos linear, de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i>	<i>Excel 2019</i> <i>Statistica 12.0</i>	Análise descritiva dos dados Regressão linear simples Teste de <i>Gauss-Newton</i> Coeficiente de determinação
Cinética de adsorção dos materiais adsorventes	<i>Excel 2019</i>	Análise descritiva dos dados Regressão linear simples
Permeabilidade da composição de CAGc com ABc	<i>Excel 2019</i>	Análise descritiva dos dados
Monitoramento físico-químico do lixiviado pós-tratado pelo <i>air stripping</i>	<i>Excel 2019</i>	Análise descritiva dos dados Regressão linear simples
Monitoramento da toxicidade do lixiviado afluente e pós-tratado pelo <i>air stripping</i>	<i>Excel 2019</i> <i>Statistica 12.0</i> <i>GraphPad Prism 9.2</i>	Análise descritiva dos dados ANOVA fatorial Teste de Tukey Regressão sigmoidal
Análise do desempenho das colunas de adsorção em leito fixo	<i>Excel 2019</i>	Análise descritiva dos dados Regressão linear simples

Fonte: Autoria própria (2021)

Legenda: CAGc – Carvão Ativado Granular comercial; ABc – Argila Bentonítica cálcica; ANOVA – Análise de Variância.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ENSAIOS LABORATORIAIS PRELIMINARES

#### 4.1.1 Caracterização físico-química dos lixiviados

Na Tabela 16, estão mostrados os resultados dos indicadores físico-químicos determinados para os lixiviados coletados nas campanhas 1, 2 e 3 (CP1, CP2 e CP3). De modo geral, esses efluentes apresentaram características típicas da fase metanogênica de degradação (SOUTO; POVINELLI, 2011).

Tabela 16 – Resultados médios determinados para os indicadores físico-químicos analisados nos lixiviados

Indicadores	Unidades	Campanha 1 (ago/17 a dez/19)	Campanha 2 (abr/21)	Campanha 3* (maio/21 a ago/21)
Temperatura	°C	29,43	28,50	21,60
Turbidez	NTU	381,89	258,00	235,50
CE	mS cm <sup>-1</sup>	N.A	34,19	33,62
ST	mg L <sup>-1</sup>	17.171,00	10.600,00	8.200,00
STV	mg L <sup>-1</sup>	4.728,57	2.700,00	2.100,00
pH	Adimensional	8,30	8,25	8,74
AT	mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	7.026,99	4.000,00	6.880,00
DBO <sub>5</sub>	mg L <sup>-1</sup>	5.548,07	1.762,50	1.575,00
DQO	mg L <sup>-1</sup>	10.309,15	4.022,99	4.237,74
Relação DBO <sub>5</sub> /DQO	Adimensional	0,54	0,44	0,37
NAT	mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	1.289,44	1.512,00	1.072,40
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	1.117,62	1.339,81	860,97
NH <sub>3</sub>	mg L <sup>-1</sup>	171,82	172,19	211,43
Fósforo total	mg L <sup>-1</sup>	19,12	14,19	16,97
Sulfato total	mg L <sup>-1</sup>	560,66	563,00	663,50
Cloreto	mg L <sup>-1</sup>	5.611,35	4.098,73	5.498,30
Fe	mg L <sup>-1</sup>	3,66	1,62	1,26
Mn	mg L <sup>-1</sup>	0,15	0,67	0,30
Cr	mg L <sup>-1</sup>	0,36	0,71	0,65
Cu	mg L <sup>-1</sup>	1,22	1,31	1,29
Ni	mg L <sup>-1</sup>	0,29	0,53	0,40

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: CE – Condutividade Elétrica; ST – Sólidos Totais; STV – Sólidos Totais Voláteis; pH – potencial Hidrogeniônico; AT – Alcalinidade Total; DBO<sub>5</sub> – Demanda Biológica de Oxigênio; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - íon amônio; NH<sub>3</sub> – amônia gasosa; Fe – ferro; Mn – manganês; Cr – cromo; Cu – cobre; Ni – níquel; NA – Não Analisado; \* Na Campanha 3, os indicados CE, ST, STV, DBO<sub>5</sub>, fósforo e sulfato total, cloreto, Fe e Mn foram analisados apenas no mês de maio/21.

Os lixiviados das CP1, CP2 e CP3 apresentaram coloração escura e turbidez variando entre 235,50 e 381,89 NTU (Tabela 16), que são resultantes da presença de sólidos dissolvidos e em suspensão originados da decomposição da Matéria Orgânica (MO) no interior do ASCG e do carreamento de partículas de solo devido ao recobrimento diário dos resíduos nas células. Notou-se que, os valores médios de CE se mantiveram praticamente constantes nos meses de abril e maio/21. Os STV reduziram cerca de 125% ao longo do tempo, reflexo da evolução natural do processo de digestão anaeróbia dos RSU aterrados, em que a MO facilmente biodegradável foi transformada em subprodutos, restando os compostos recalcitrantes.

Em relação ao pH (Tabela 16), observou-se uma oscilação média de 8,30 a 8,74 unidades, indicando que, durante os meses monitorados, os lixiviados permaneceram básicos. O pH é um indicador determinante em estudos de tratabilidade de efluentes, pois afeta o equilíbrio de reações químicas, as taxas de crescimento dos microrganismos e a precipitação de metais pesados (VON SPERLING, 2014). Além do mais, quando associado à temperatura também influencia a disponibilidade do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e da amônia livre ou volátil ( $\text{NH}_3$ ) no meio, e, conseqüentemente, o desempenho de processos de *air stripping*. Assim, com base nos valores de pH e temperatura expostos na Tabela 16, pode-se constatar um predomínio do  $\text{NH}_4^+$  em relação ao  $\text{NH}_3$  nos lixiviados do ASCG, com concentrações de  $\text{NH}_4^+$  de 1.117,62 mg L<sup>-1</sup> (CP1), 1.339,81 mg L<sup>-1</sup> (CP2) e 860,97 mg L<sup>-1</sup> (CP3).

Os teores de DBO<sub>5</sub> e DQO variaram de 5.548 a 1.575 mg L<sup>-1</sup> e de 10.309 a 4.023 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 16), respectivamente, havendo, de modo geral, reduções no decorrer dos meses monitorados. Esse comportamento é característico de aterros sanitários e segue a tendência de produção dos ácidos graxos voláteis no interior da massa de RSU aterrada (BUDI *et al.*, 2016), em que altos teores são mensurados na fase ácida de degradação, decaindo significativamente nas etapas subsequentes da digestão anaeróbia (RENOU *et al.*, 2008).

Embora a DQO não figure como um parâmetro regulamentador na Resolução n. 430 (CONAMA, 2011), a interpretação de seus valores é fundamental para estabelecer a relação DBO<sub>5</sub>/DQO, a qual indica a biodegradabilidade do efluente, sendo relevante na escolha do tipo de tratamento a ser implementado no aterro sanitário. Logo, na Tabela 16, é possível observar que, os valores de tal razão foram de 0,54 (CP1), 0,44 (CP2) e 0,37 (CP3). Isso demonstra biodegradabilidades distintas para os lixiviados, ou seja, alta para a CP1 e intermediária para as CP2 e CP3 (AHMED; LAN, 2012; GHANI *et al.*, 2017), estando condizentes com as idades do ASCG. Como na CP3 o lixiviado teve uma relação DBO<sub>5</sub>/DQO < 0,40, nesse caso, o mais adequado é a aplicação de métodos físico-químicos para o seu tratamento (COSTA; ALFAIA; CAMPOS, 2019).

A concentração média de NAT foi de 1.291 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (Tabela 16). De acordo com Costa, Alfaia e Campos (2019), lixiviados de aterros sanitários brasileiros podem conter teores superiores a 2.000 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Gomes *et al.* (2018) aferiram um teor de NAT > 1.900 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> para o lixiviado bruto do ASCG. Entretanto, conforme a Resolução n. 430 (CONAMA, 2011), que estabelece critérios obrigatórios para o lançamento de efluentes no Brasil, os lixiviados das CP1, CP2 e CP3, estão ultrapassando no mínimo 53 vezes o limite permitido (20 mg L<sup>-1</sup>) do NAT. No caso de lançamento desses efluente no meio ambiente, vários efeitos adversos significativos poderiam ser causados aos corpos receptores (aquáticos ou terrestres), a exemplo da alteração na qualidade da água (NARAYAN *et al.*, 2019) e toxicidade às plantas e animais (NASCIMENTO, 2021; COLOMBO *et al.*, 2019). Enfatiza-se que, o NH<sub>3</sub> em excesso pode ocasionar danos aos tecidos, mortandade de espécies aquáticas e riscos potenciais à saúde humana (DASARATHY *et al.*, 2017), assim como comprometer o desenvolvimento dos microrganismos em tratamentos biológicos (SPROVIERI; SOUSA; CONTRERA, 2020).

Para o fósforo total (P<sub>total</sub>), as concentrações médias variaram de 14,19 a 19,12 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 16). Colombo *et al.* (2019) verificaram que, teores de P<sub>total</sub> na faixa de 13 ± 1 mg L<sup>-1</sup> (média ± desvio padrão) foram limitantes ao tratamento biológico de lixiviado, necessitando de suplementação. Em processos de tratamento físico-químicos, o P<sub>total</sub> pode ser removido com a elevação do pH, devido à precipitação de hidroxiapatita (VAN HAANDEL; SANTOS, 2020). Em relação a descarga desse nutriente no meio ambiente, as legislações estão cada vez mais restritivas, em virtude da intensificação do florescimento de algas em corpos hídricos superficiais, que, por consequência, acarreta inúmeros efeitos negativos aos ecossistemas aquáticos.

Na Tabela 16, verificou-se concentrações de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) entre 561 e 664 mg L<sup>-1</sup>, consideradas relativamente altas, porém, típicas de aterros sanitários por causa da decomposição da MO em condições anaeróbias. Quanto ao íon cloreto (Cl<sup>-</sup>), os teores médios para os lixiviados das CP1, CP2 e CP3 foram de 5.611, 4.099 e 5.498 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 16), respectivamente. Os altos valores determinados de Cl<sup>-</sup> podem ser resultantes de sua elevada solubilidade e fácil lixiviação no interior do aterro (RIBEIRO *et al.*, 2016). Importante ressaltar que o Cl<sup>-</sup> contribui para o aumento da salinidade do meio, a qual pode ser expressa indiretamente pela CE, apresentando, nesta pesquisa, valores de 34,19 mS cm<sup>-1</sup> (CP2) e 33,62 mS cm<sup>-1</sup> (CP3) (Tabela 16). A presença de sais em excesso no meio líquido eleva o potencial fitotóxico do lixiviado, afetando negativamente a germinação e crescimento das raízes de sementes vegetais (PHOUNGTHONG *et al.*, 2016; BOŻYM, 2020).



No que se refere aos metais analisados nos lixiviados, suas concentrações seguiram as tendências de abundâncias (Tabela 16): Fe>Cu>Cr>Ni>Mn para a CP1; Fe>Cu>Cr>Mn>Ni para CP2; e Cu>Fe>Cr>Ni>Mn para a CP3. Os elementos Cu, Ni e Cr excederam os Valores Máximos Permitidos (VMP) das Resoluções n. 357 e/ou 430 (CONAMA, 2005; 2011). Segundo Yang *et al.* (2019), Cu e Cr, por exemplo, são contaminantes agressivos aos ecossistemas aquáticos devido à sua persistência no meio ambiente, toxicidade e capacidade de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar.

Os elementos Mn, Ni e Cr apresentaram aumentos de 99%, 37% e 80%, respectivamente, ao comparar os teores do lixiviado da CP1 em relação às CP2 e CP3. Isso pode ter acontecido em razão do princípio de funcionamento da L1 que, influenciado pela alta incidência solar e elevadas temperaturas, favoreceu a evaporação de parte da água contida no lixiviado, concentrando esses contaminantes no efluente. De acordo com Consoni *et al.* (2018), a evaporação reduz o volume de lixiviado, concentra poluentes não voláteis e promove a volatilização de amônia e compostos orgânicos.

Em suma, as características dos lixiviados armazenados na L1 do ASCG revelaram altas concentrações de MO, NAT e íons inorgânicos. Diante disso, é imprescindível a aplicação de tratamentos físico-químicos complementares aos existentes (evaporação natural e recirculação), visando o atendimento às legislações ambientais brasileiras, a preservação dos corpos hídricos receptores e a minimização de riscos à saúde humana.

#### **4.1.2 Caracterização dos materiais adsorventes**

As umidades higroscópicas determinadas para os materiais adsorventes foram de 2,25% (CAGc) e 12,16% (ABc). A baixa umidade do CAGc é resultante das etapas de produção desse material, pois, em função do uso de elevadas temperaturas para sua ativação, a água é evaporada. Em contrapartida, a ABc possui alta capacidade de absorção de água, característica que permite expandir em até 20 vezes seu tamanho original (DNPM, 2013). Em virtude disso, a área superficial das partículas pode atingir  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , sendo, portanto, uma excelente propriedade de adsorção (UDDIN, 2017).

Os Sólidos Totais Voláteis (STV) da ABc corresponderam a 5,67% ou  $56,70 \text{ g kg}^{-1}$ , representando indiretamente um elevado teor de MO, que corrobora com a umidade higroscópica obtida. Altos teores de MO também contribuem para a obtenção de uma elevada Capacidade de Troca Catiônica (CTC), propriedade que tem uma relação diretamente proporcional com a capacidade de adsorção de metais pesados em solução.

Na Tabela 17, estão listadas algumas propriedades da ABc. Verificou-se que, o valor do  $\text{pH}_{\text{água}}$  foi maior que o  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ , resultando um  $\Delta\text{pH} = -0,98$ . Isso retrata o predomínio de carga líquida negativa nas superfícies das partículas de bentonita, favorecendo, assim, a adsorção de cátions. O  $\Delta\text{pH}$  do CAGc foi de 0,63 ( $\text{pH}_{\text{água}} = 9,39$  e  $\text{pH}_{\text{KCl}} = 10,02$ ), indicando a prevalência de troca aniônica. A CTC da ABc foi  $66,73 \text{ cmol kg}^{-1}$ , com cátions intercambiáveis consistindo principalmente de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  e em menores concentrações  $\text{Na}^{+}$  e  $\text{K}^{+}$ , que podem ser facilmente trocados por outros íons catiônicos (MOHAJERI *et al.*, 2019). O pH juntamente com a CTC, o teor de matéria orgânica, a quantidade e o tipo de argilas dominantes, os carbonatos de cálcio e os óxidos hidratados são fatores importantes em processos de adsorção, interferindo na mobilidade, disponibilidade e toxicidade dos metais (ELBANA *et al.*, 2018).

Tabela 17 – Propriedades da argila bentonítica cálcica

Propriedades	Unidades	ABc
$\text{pH}_{\text{água}}$	Adimensional	7,82
$\text{pH}_{\text{KCl}}$	Adimensional	6,84
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{cmol kg}^{-1}$	31,91
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{cmol kg}^{-1}$	26,83
$\text{Na}^{+}$	$\text{cmol kg}^{-1}$	7,65
$\text{K}^{+}$	$\text{cmol kg}^{-1}$	0,34
$\text{H}^{+}$	$\text{cmol kg}^{-1}$	0,00
$\text{Al}^{3+}$	$\text{cmol kg}^{-1}$	0,00
CTC	$\text{cmol kg}^{-1}$	66,73

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: CTC – Capacidade de Troca Catiônica; CO – Carbono Orgânico; MO – Matéria Orgânica; CE – Condutividade Elétrica; ABc – Argila Bentonítica cálcica.

As composições químicas elementares do CAGc comercial e da ABc são apresentadas na Tabela 18. Para os dois adsorventes, observou-se que os elementos em quantidades substanciais foram dióxido de silício ou quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ou alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxido de férrico ou hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Em menores percentagens, identificou-se óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) e óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ). Em processos de adsorção, os óxidos de ferro e alumínio são os principais responsáveis por adsorver os íons metálicos (BAVARESCO *et al.*, 2017). Com base nisso, pode-se verificar que, tanto para o CAGc quanto para a ABc, tais óxidos foram mensurados em altos teores, principalmente, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na ABc.

Tabela 18 – Composição química elementar dos materiais adsorventes

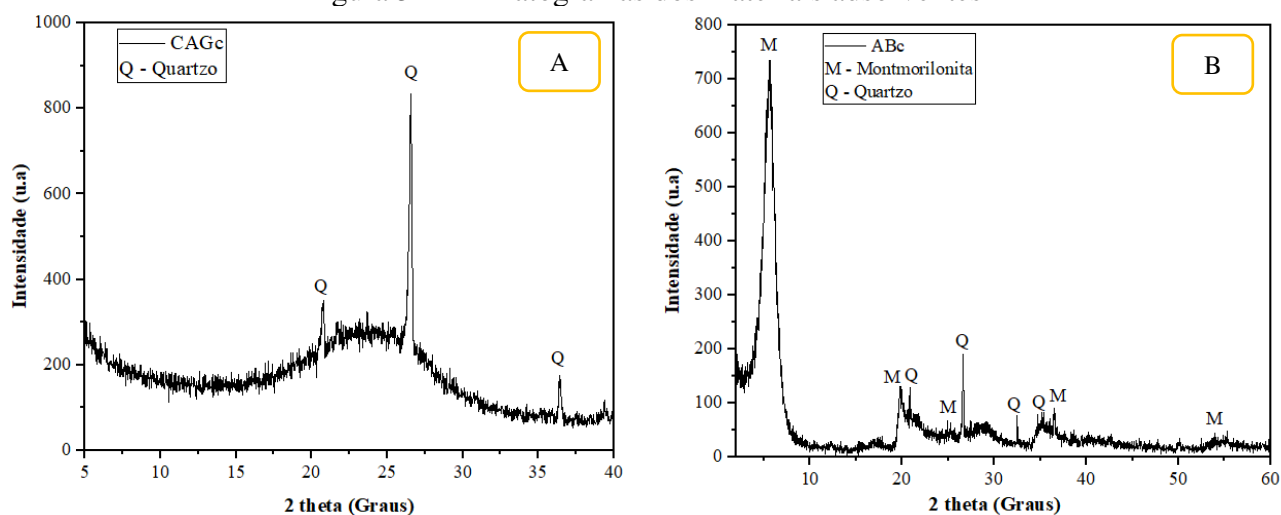
Elementos	CAGc (%)	ABc (%)
SiO <sub>2</sub>	63,71	61,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,70	20,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,87	11,11
MgO	2,22	3,08
CaO	3,61	1,37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,38	N. D
K <sub>2</sub> O	5,90	0,66
TiO <sub>2</sub>	0,76	1,26
SO <sub>3</sub>	1,40	0,28
WO <sub>3</sub>	0,29	N. D
Outros óxidos	0,16	0,16

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: CAGc – Carvão Ativado Granular comercial; ABc – Argila Bentonítica cálcica; N.D – Não Detectado.

Na Figura 31, ilustram-se os difratogramas com as fases cristalinas dos adsorventes. No CAGc (Figura 31A), detectou-se basicamente material amorfo, com picos de quartzo (Q) nas posições 2 theta de 20,70°; 26,51° e 36,36°. Para a ABc (Figura 31B), encontrou-se a presença de montmorilonita (M) como componente majoritário com teor de 73,90% (posições 2 theta de 5,84°; 17,60°; 19,60°; 36,50° e 54,26°), quartzo com 11,50% (ângulos 20,83°; 26,61°; 34,45° e 45,75°), além de traços de vermiculita, albita e feldspato. Mohajeri *et al.* (2019) ressaltam que a alta CTC da argila bentonítica é decorrente dos elevados teores de montmorilonita, mineral responsável por adsorver os metais pesados em sua estrutura. A adsorção nas partículas desse argilomineral pode ocorrer nas superfícies externa e interna, devido ao arranjo dos grupos Al-O e Si-O e pelo mecanismo de troca catiônica, respectivamente (RAY; MISHRA; KALAMDHAD, 2020; 2021).

Figura 31 – Difratogramas dos materiais adsorventes



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

### 4.1.3 Definição das dosagens dos materiais adsorventes

Os resultados do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) do tipo 2<sup>2</sup>, realizado para definir as dosagens ideais dos materiais adsorventes (CAGc + ABc), encontram-se expostos na Tabela 19.

Tabela 19 – Respostas do DCCR

Experimentos	Fatores		Respostas		
	Teor de ABc (%)	TA (min)	Remoção de DQO (%)	Remoção de NAT (%)	Remoção de Cr (%)
1	15,00	25,00	14,30	6,30	55,00
2	15,00	120,00	10,00	7,50	62,00
3	25,00	25,00	14,28	12,50	64,84
4	25,00	120,00	28,60	12,50	67,70
5	12,90	72,50	14,30	8,80	62,03
6	27,10	72,50	14,28	5,00	69,06
7	20,00	5,32	14,30	11,30	45,20
8	20,00	139,70	42,90	12,50	65,12
9	20,00	72,50	28,60	6,25	63,60
10	20,00	72,50	35,71	8,75	59,10
11	20,00	72,50	42,86	6,30	61,60

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: ABc – Argila Bentonita cálcica; TA – Tempo de Agitação; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; Cr – Cromo.

Verifica-se na Tabela 19 que as eficiências de remoção dos indicadores DQO, NAT e Cr total variaram de 10 a 42,90%; 5 a 12,50% e 45,20 a 69%, respectivamente, nas diferentes condições experimentais analisadas. O Cr foi o poluente mais removido, alcançando valor de 69% no experimento 6 (Tabela 19). Observou-se que, a remoção de Cr esteve diretamente relacionada ao aumento da percentagem de ABc. Esse comportamento pode ser explicado pela maior disponibilidade de sítios de sorção e devido à afinidade química entre os íons de Cr e as superfícies predominantemente negativas dos argilominerais da bentonita (MU'AZU; ESSA; LUKMAN, 2017; COSTA, 2021). Chen *et al.* (2012) constataram que a remoção de Cr<sup>3+</sup> em solução aquosa para uma bentonita chinesa foi proporcional ao aumento de seu teor, passando de 79% para 96% quando a quantidade desse material mudou de 0,4 para 2 g em 50 mL de solução. Ray, Mishra e Kalamdhad (2020) também verificaram comportamento similar para duas bentonitas indianas utilizando uma solução sintética de Pb<sup>2+</sup>, havendo um aumento gradual na remoção, de 50 para 98% (bentonita 1) e de 29 para 97% (bentonita 2).

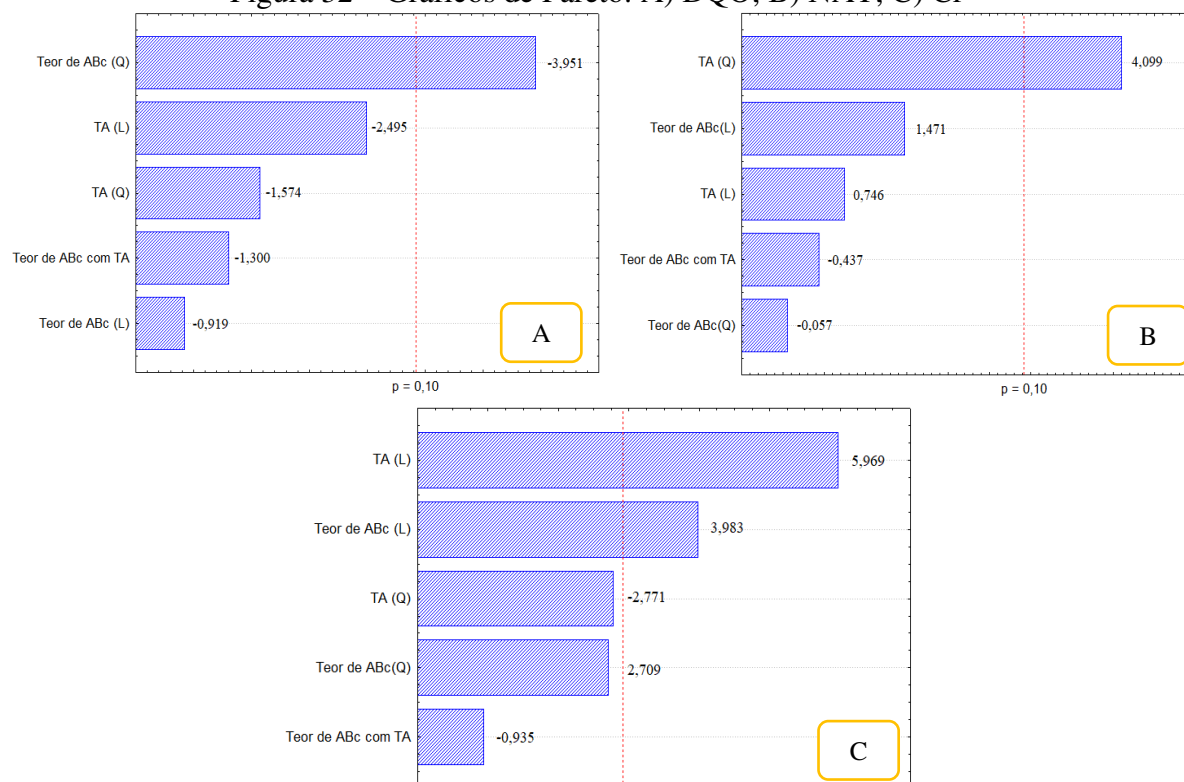
Os menores percentuais de remoção foram observados para o NAT (Tabela 19), não apresentando dependência significativa dos teores de ABc. Isso pode ter sido decorrente da natureza dos adsorventes empregados. As partículas da ABc possuem cargas negativas ( $\Delta\text{pH} = -0,98$ ), então, tendem a adsorver cátions, enquanto o CAGc, devido ter superfície apolar, resultante das condições de fabricação em altas temperaturas, tem fraca interação com alguns solutos polares, como o NAT (HALIM *et al.*, 2010). Por outro lado, a superfície hidrofóbica do CAGc torna-o mais adequado à adsorção de substâncias orgânicas (HALIM *et al.*, 2010), reduzindo, dessa forma, os teores de DQO.

Conforme ilustrado nos gráficos de Pareto (Figura 32), os fatores teor de ABc e/ou TA, nas frações quadrática (Q) e linear (L), exerceram influência significativa ( $p < 0,10$ ) nas eficiências de remoção de DQO, NAT e Cr apresentadas na Tabela 19. Adicionalmente, na Tabela 20, mostram-se os valores de p referentes à remoção de DQO, NAT e Cr obtidos com base na Análise de Variância (ANOVA) realizada para o DCCR.

De acordo com dados apresentados na Figura 32A e Tabela 20, a fração quadrática do teor de ABc influenciou significativamente ( $p < 0,10$ ) a eficiência de remoção da DQO, indicando uma relação inversa de proporcionalidade, ou seja, com o aumento do percentual do teor de ABc houve uma redução no desempenho da composição. Foi observado que o efeito quadrático do TA interferiu de maneira significativa ( $p < 0,10$ ) na remoção de NAT (Figura 32B e Tabela 20), demonstrando, de maneira geral, que o aumento do TA contribuiu para a obtenção de maiores percentuais de remoção desse poluente. Na Figura 32C e Tabela 20, observou-se que, as parcelas lineares do teor de ABc e o TA foram as que mais influenciaram ( $p < 0,10$ ) a remoção do Cr, sendo o TA a variável mais influente ( $p = 0,03$ ). Isso evidencia que, os percentuais de eficiência do Cr tiveram um comportamento linear, aumentando à medida que o TA e os teores de ABc aumentavam.

Apesar do teor de ABc ter influenciado negativamente (Figura 32A) a remoção de DQO e não ter exercido influência significativa na redução de NAT do lixiviado do ASCG (Figura 32B), verificou-se que essa variável interferiu positivamente na remoção de Cr (Figura 32C), indicador definido como referência para a escolha da composição a ser adotada nos ensaios de equilíbrio em lote (isotermas e cinética). Isso ocorreu em decorrência das superfícies negativas da ABc ( $\Delta\text{pH} = -0,98$ ) atraírem com mais facilidade os íons de Cr disponíveis no meio aquoso. Silva *et al.* (2020) citam que os argilominerais, a exemplo da bentonita, tendem a atrair os cátions metálicos disponíveis em solução.

Figura 32 – Gráficos de Pareto: A) DQO; B) NAT; C) Cr



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: ABc – Argila Bentonita cálcica; TA – Tempo de Agitação; L – Linear; Q – Quadrática.

Tabela 20 – Valores de p obtidos com base na ANOVA do DCCR

Variáveis	p		
	Remoção de DQO (%)	Remoção de NAT (%)	Remoção de Cr (%)
Teor de ABc (L)	0,46	0,28	0,06
Teor de ABc (Q)	0,06	0,96	0,11
TA (L)	0,13	0,53	0,03
TA (Q)	0,26	0,05	0,11
Teor de ABc com TA	0,32	0,70	0,45

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

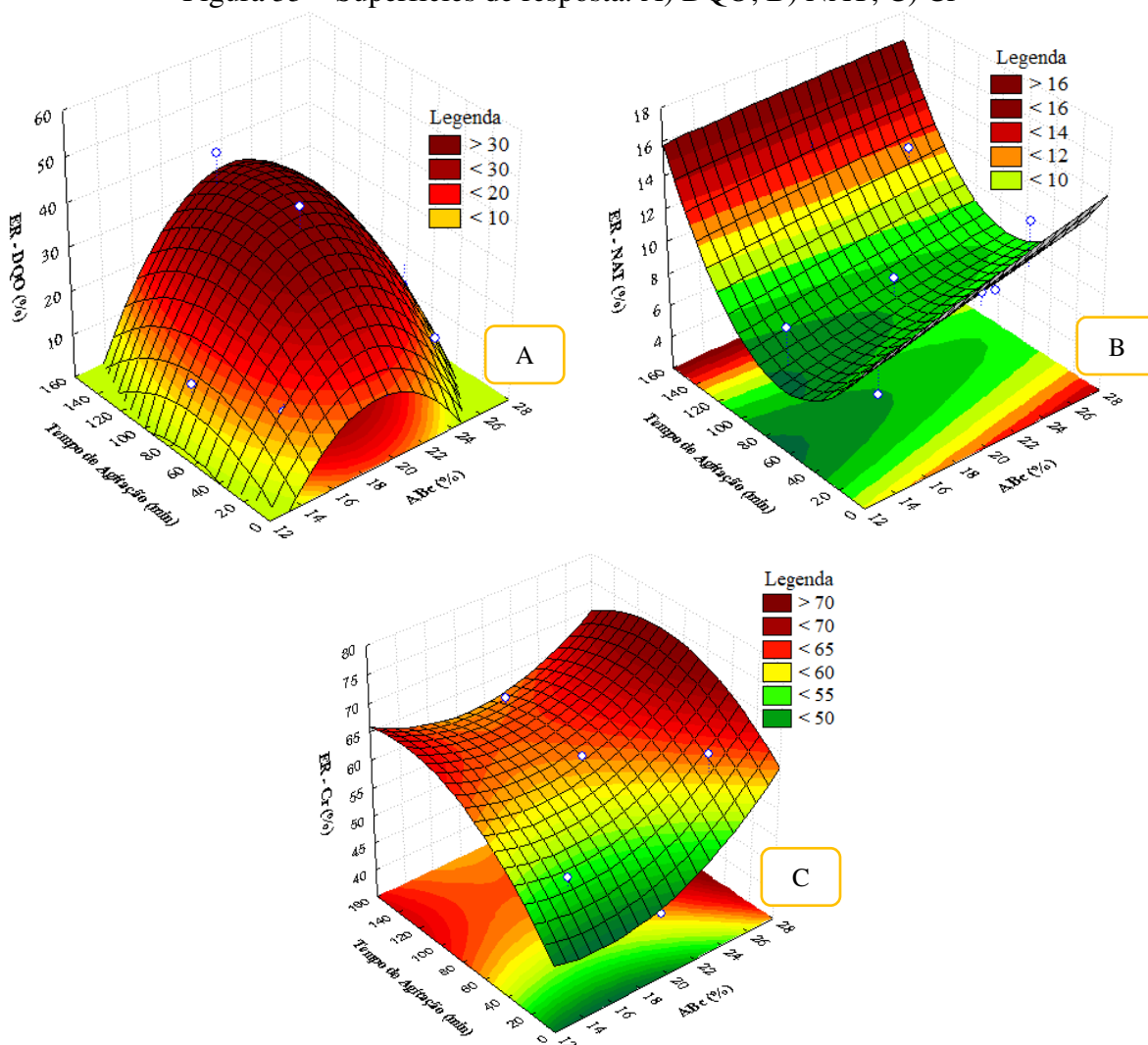
Legenda: ABc – Argila Bentonita cálcica; TA – Tempo de Agitação; L – Linear; Q – Quadrática; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; Cr – Cromo.

Na Figura 33, ilustram-se as superfícies de resposta, que demonstram as influências das variáveis teor de ABc e TA nas eficiências de remoção de DQO, NAT e Cr.

É possível constatar que, em maiores teores de argila bentonítica houve uma ligeira redução no percentual de remoção de DQO (Figura 33A); o acréscimo do tempo de reação contribuiu para remover maiores percentagens de NAT (Figura 33B); e o aumento das variáveis teor de ABc e TA favoreceram a remoção de Cr (Figura 33C), sendo alcançadas eficiências de 45 a 69%, justificando, assim, o uso da composição com maior teor de ABc (75% CAGc + 25% de ABc) para os ensaios de equilíbrio em lote (isotermas e cinética de adsorção). Essa

composição de CAGc + ABc, na proporção 3:1, apresentou um  $\Delta\text{pH} = -0,49$  ( $\text{pH}_{\text{água}} = 9,13$  e  $\text{pH}_{\text{KCl}} = 8,64$ ), o qual demonstra, de modo geral, o predomínio de troca catiônica. Aliado a isso, o pH do sobrenadante resultante da agitação do material com o lixiviado foi de 8,37 unidades, havendo maior concentração de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) em relação ao hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), fato que contribui para um ambiente propício à remoção do Cr em solução (CHEN *et al.*, 2012).

Figura 33 – Superfícies de resposta: A) DQO; B) NAT; C) Cr



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Além disso, pode-se verificar na Figura 33C e Tabela 19 que, a remoção de Cr na composição de 75% CAGc + 25% de ABc foi relativamente rápida, atingindo aos 25 min uma eficiência de aproximadamente 65%. Isso acontece porque a troca catiônica em minerais argilosos, como a montmorilonita, ocorre entre 1 e 3 min (AL-QUNAIBIT; MEKHEMER; ZAGHLOUL, 2005).

Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) dos modelos gerados pelas superfícies de resposta correspondentes aos indicadores DQO, NAT e Cr foram de 0,80; 0,53 e 0,85 (nível de significância de 10%), demonstrando que 80, 53 e 85% da variabilidade dos processos de remoção de tais poluentes podem ser explicados pelos modelos descritos nas Equações 22 (DQO), 23 (NAT) e 24 (Cr):

$$z = -155,8673+(18,0471*x)-(0,4750*x^2)+(0,0458*y)-(0,0021*y^2)+(0,0195*x*y) \quad (22)$$

$$z = 6,8370+(0,2991*x)-(0,0014*x^2)-(0,1242*y)+(0,0011*y^2)-(0,0013*x*y) \quad (23)$$

$$z = 70,0331-(3,1588*x)+(0,1029*x^2)+(0,3582*y)-(0,0012*y^2)-(0,0044*x*y) \quad (24)$$

#### 4.1.4 Ensaio de equilíbrio em lote – Isotermas de adsorção

Os valores de pH dos lixiviados do ASCG e sintéticos, antes e após o *batch test*, a  $25 \pm 2$  °C, encontram-se na Tabela 21. O pH influencia a mobilidade e a disponibilidade de metais pesados no meio (XIE *et al.*, 2015; ELBANA *et al.*, 2018), sendo um fator significativo no desempenho dos adsorventes, pois afeta a especiação e a carga superficial do adsorvente (NIKIĆ *et al.*, 2019).

Tabela 21 – Valores de pH antes e após o *batch test* realizado para a determinação das isotermas de adsorção

Lixiviado do ASCG			Lixiviado sintético		
Diluições	pH <sub>antes</sub>	pH <sub>depois</sub>	Diluições	pH <sub>antes</sub>	pH <sub>depois</sub>
5%	8,30	8,88	LS <sub>1</sub>	5,90	8,90
10%	8,31	8,71	LS <sub>2</sub>	4,23	8,71
20%	8,31	8,53	LS <sub>3</sub>	4,07	8,55
40%	8,38	8,41	LS <sub>4</sub>	3,68	8,23
80%	8,27	8,28	LS <sub>5</sub>	3,50	7,69
100%	8,25	8,24	LS <sub>6</sub>	3,46	7,67

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Na Tabela 21 foram verificadas reduções discretas nos pH das diluições de 5 a 100% do lixiviado real e uma variação máxima de 2,44 unidades entre os lixiviados sintéticos (LS<sub>1</sub> LS<sub>6</sub>). Também, observou-se que os valores de pH do lixiviado do ASCG, após a agitação com o material adsorvente, permaneceram básicos. O oposto aconteceu com os LS, passando da faixa ácida para a básica. As oscilações verificadas podem ser atribuídas à basicidade do CAGc e da ABc (Tabela 17) e à alcalinidade total do lixiviado do ASCG (Tabela 16). Azmi *et al.* (2016) constataram que o pH = 7,00 foi ideal à remoção de DQO e NAT em carvão ativado vegetal,

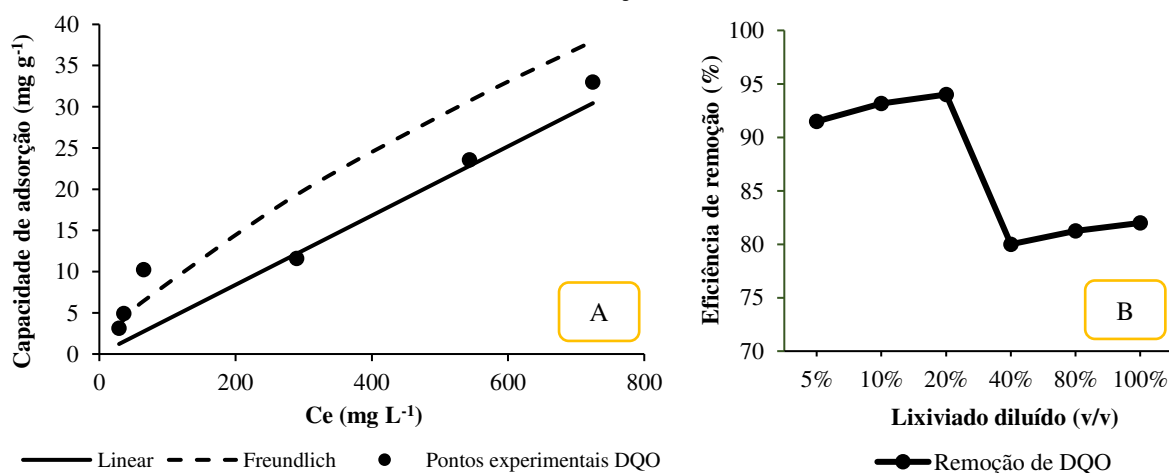


sendo determinadas eficiências de 83,61 e 46,56%, respectivamente. Esse mesmo pH ainda foi tido como adequado por El-Mrabet, Benzinab e Zaitana (2021) para a adsorção de DQO em uma bentonita natural marroquina (remoção de 38%).

As isotermas experimentais dos indicadores DQO, NAT e  $\text{Cr}^{3+}$  e ajustadas pelos modelos linear, de *Langmuir* e *Freundlich*, bem como as remoções alcançados pela composição de 75% de CAGc + 25% de ABc estão ilustradas nas Figuras 34, 35 e 36. De maneira complementar foram elaboradas as isotermas dos elementos  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 37) e  $\text{Ni}^{2+}$  (Figura 38), com o intuito de definir a sequência de afinidade de adsorção entre os poluentes estudados. O modelo de *Langmuir* não apresentou correlação com os dados experimentais de DQO e NAT (Tabela 23), por isso não foi plotado nas Figuras 34A e 35A.

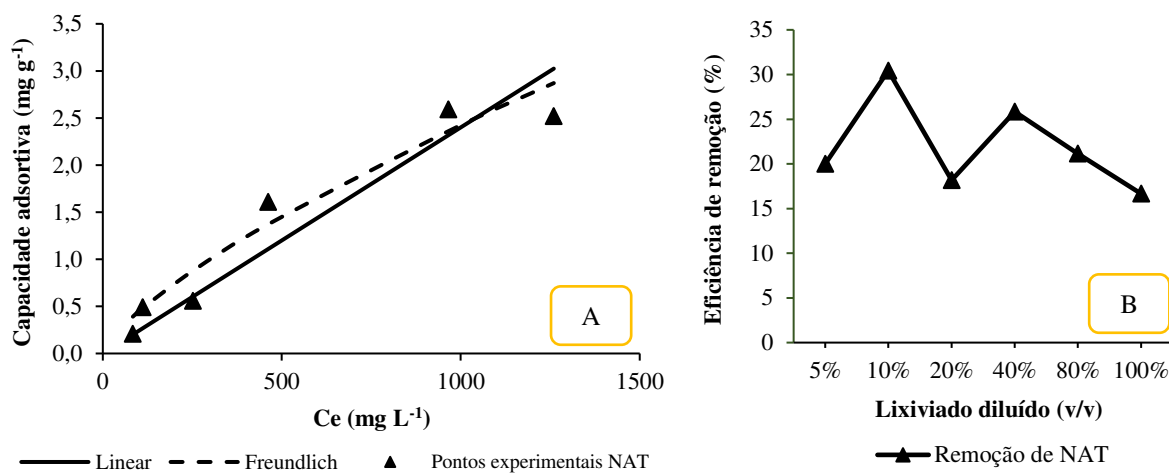
De acordo com as Figuras 34A, 35A, 36A, 37A e 38A, as maiores capacidades adsorptivas experimentais dos indicadores DQO, NAT,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foram 32,98; 2,59; 0,84; 1,08 e 0,86  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente. Já as eficiências de remoção (Figuras 33B, 34B, 35B, 36B e 37B) variaram de 80 a 94% (DQO); 16,80 a 30,40% (NAT); 96,70 a 99,70% ( $\text{Cr}^{3+}$ ); 93,81 a 99,85% ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e 88,95 a 99,56% ( $\text{Ni}^{2+}$ ). As elevadas remoções de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  podem estar associadas às características da ABc (Tabela 17 e Figura 31), que favoreceram a adsorção desses metais (BAVARESCO *et al.*, 2017; MOHAJERI *et al.*, 2019; RAY, MISHRA e KALAMDHAD, 2020; 2021). Altas capacidades de adsorção e eficiências de remoção, principalmente de DQO,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , representam menor probabilidade de lixiviação para os solos e as águas subterrâneas e superficiais (SOBTI; SINGH, 2019).

Figura 34 – Demanda química de oxigênio: A) Modelos linear e de *Freundlich*; B) Eficiência de remoção



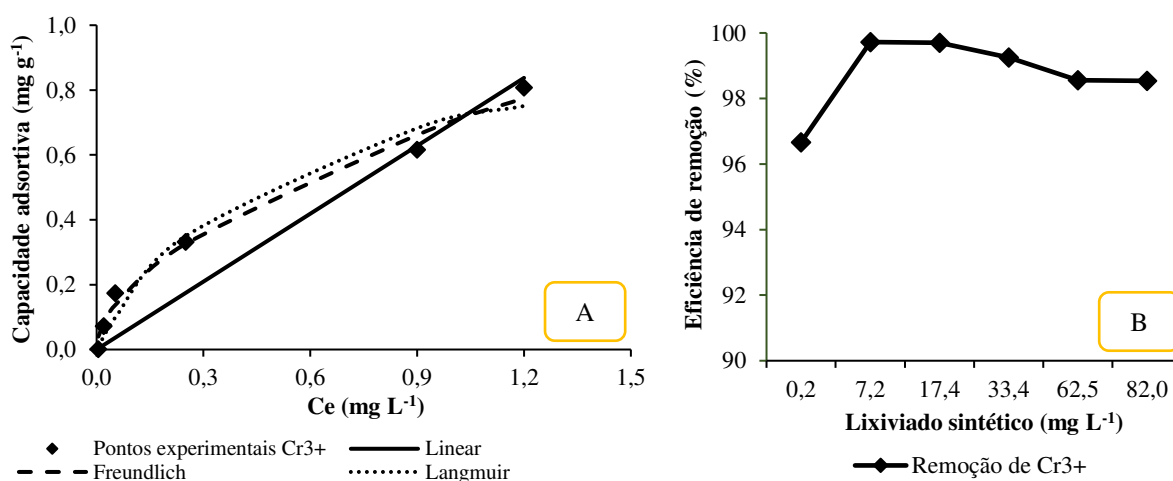
Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Figura 35 – Nitrogênio amoniacal total: A) Modelos linear e de *Freundlich*; B) Eficiência de remoção



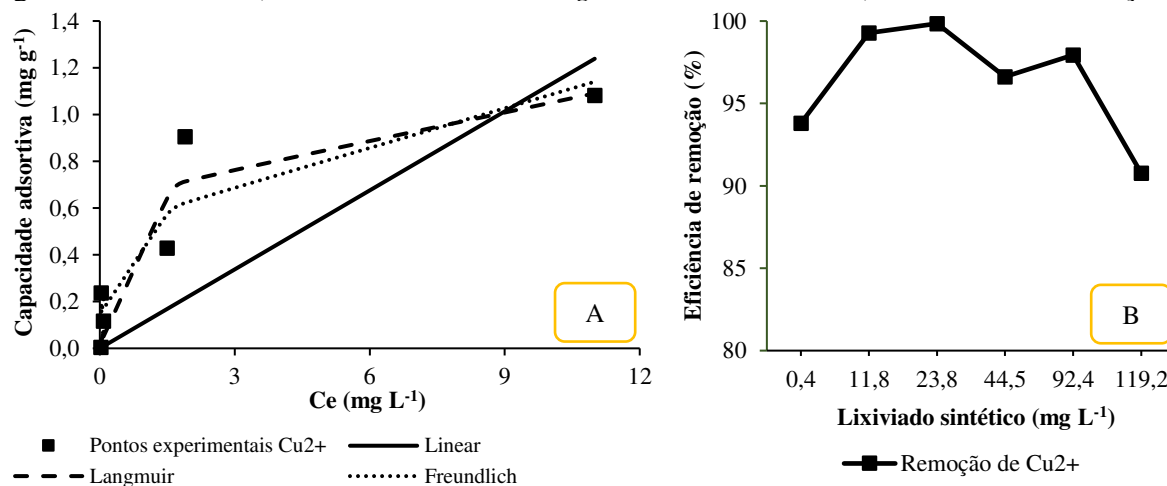
Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Figura 36 – Cromo: A) Modelos linear, de Langmuir e *Freundlich*; B) Eficiência de remoção

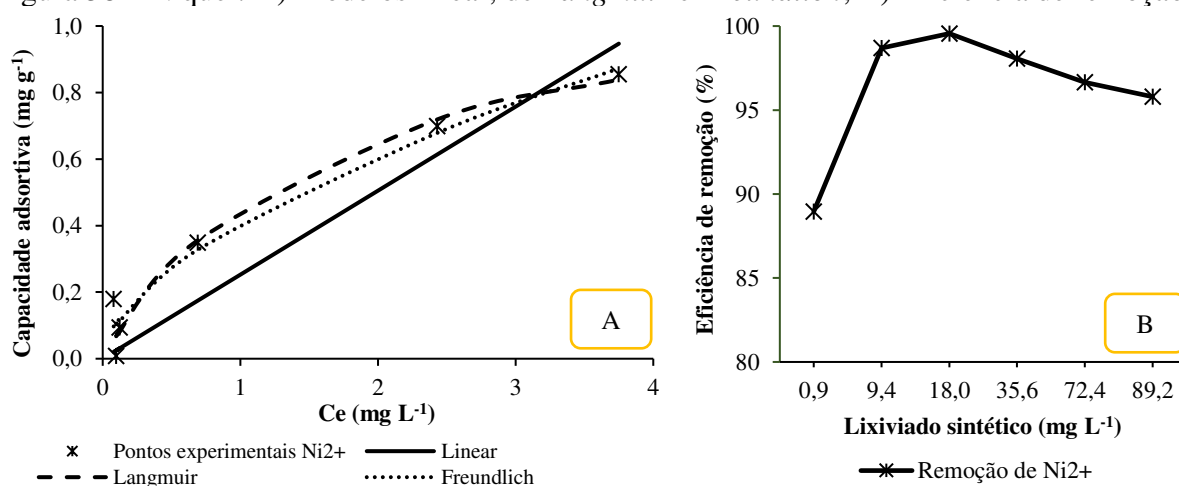


Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Figura 37 – Cobre: A) Modelos linear, de *Langmuir* e *Freundlich*; B) Eficiência de remoção



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Figura 38 – Níquel: A) Modelos linear, de *Langmuir* e *Freundlich*; B) Eficiência de remoção

Halim *et al.* (2010) usaram carvão ativado para remoção de DQO e NAT do lixiviado do aterro sanitário de Pulau Burung, Malásia, e obtiveram capacidades adsorptivas de 37,88 e 6,08 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Seruga *et al.* (2019) utilizaram apenas bentonita com 85% de montmorilonita (maior que o teor encontrado neste estudo), e alcançaram eficiência de remoção de NAT igual a 52,30%, após 180 min de agitação a 120 rpm e concentração inicial de 0,80 ± 0,20 gN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Silva *et al.* (2020) estudaram a adsorção de Ni<sup>2+</sup> numa composição de 80% de areia argilosa com 20% de argila bentonítica (CTC = 14,82 cmol kg<sup>-1</sup>), e a quantidade adsorvida foi de aproximadamente 4 mg g<sup>-1</sup>.

Nas Figuras 34B, 35B, 36B, 37B e 38B, as eficiências de remoção de todos os indicadores tiveram uma tendência de crescimento entre os pontos experimentais iniciais (até a 3ª concentração), seguido de um decréscimo no restante das concentrações dos lixiviados do ASCG e sintéticos, exceto o NAT, decaindo a partir da terceira concentração (20% de lixiviado). Isso aconteceu em decorrência do aumento dos teores de DQO, NAT, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> em solução, não havendo na mesma proporção sítios ativos para a adsorção desses poluentes nas superfícies dos adsorventes (MEITEI; PRASAD, 2014; EKERE; AGWOGIE; IHEDIOHA, 2016; GUPT *et al.*, 2020). Costa (2020) investigando a adsorção de Ni<sup>2+</sup> em solução multiespécie, com concentrações variando de 10 a 350 mg L<sup>-1</sup>, também identificou reduções na eficiência desse elemento, sendo mais acentuada entre o segundo e o terceiro ponto experimental.

Segundo o sistema de classificação de Giles, Smith e Huitson (1974), as isothermas dos indicadores DQO e NAT se aproximaram do tipo C, refletindo um comportamento constante no processo de adsorção, independentemente da concentração dos solutos. Já as curvas dos

metais  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  seguiram características típicas do tipo L, indicando alta afinidade de adsorção com os adsorventes.

Na Tabela 22, estão apresentadas as sequências de seletividades dos indicadores DQO, NAT,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  definidas com base nos coeficientes médios de distribuição ( $K_{d, \text{médio}}$ ). Como relatado por Silva *et al.* (2020), existe uma relação de proporcionalidade entre os valores de  $K_d$  e as capacidades adsorptivas, evidenciando que, quanto mais elevado o  $K_d$ , maior é a retenção dos poluentes nas superfícies dos adsorventes.

Tabela 22 – Coeficientes de distribuição médios ( $K_{d, \text{médio}}$ ) e seletividades determinadas experimentalmente

Indicadores	$K_{d, \text{médio}}$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	Sequência de seletividade
DQO	0,088	DQO > NAT
NAT	0,003	
$\text{Cr}^{3+}$	1,651	$\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$
$\text{Cu}^{2+}$	1,501	
$\text{Ni}^{2+}$	0,684	

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; ; Cr – cromo; Cu – cobre; Ni – níquel;  $K_d$  – coeficiente de distribuição.

Conforme a Tabela 22, observou-se uma maior afinidade de adsorção à DQO em relação ao NAT (Tabela 22), que pode ser explicada pela natureza dos adsorventes empregados. No que se refere aos metais avaliados, o  $\text{Cr}^{3+}$  foi mais adsorvido que o  $\text{Cu}^{2+}$  e o  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ) (Tabela 22). Nesse caso, o número de valência pode ter sido determinante na seletividade encontrada, visto que, as características de eletronegatividade, raio iônico, raio iônico hidratado e energia de hidratação apontavam os elementos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  (ver Tabela 5, subseção 2.4) como favoritos à adsorção.

Os critérios de ajuste dos modelos isotérmicos estão resumidos na Tabela 23. Percebeu-se que os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de ambos os modelos foram significativos ( $> 0,90$ ) e adequaram-se bem aos resultados experimentais, com exceção do linear para o  $\text{Cu}^{2+}$ . No entanto, o de *Freundlich* teve mais similaridade com dados de DQO, NAT,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , apresentando valores de  $R^2$  e SQR de 0,967 e 35,352; 0,968 e 0,352; 0,994 e 0,006; 0,984 e 0,019, respectivamente. Esse modelo descreve o processo de adsorção em nível heterogêneo, em que a quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente aumenta com a elevação da concentração inicial da solução (GHORBEL-ABID; TRABELSI-AYADI, 2015; DETHO *et al.*, 2021). A isoterma de *Langmuir* foi a que demonstrou o melhor ajuste para os dados de  $\text{Cu}^{2+}$ , com  $R^2$  igual a 0,932 e SQR de 0,127. Nesse caso, os adsorbatos formam uma monocamada

nas superfícies dos adsorventes, assumindo um número finito de sítios de sorção idênticos (ATKOVSKA *et al.*, 2016).

Tabela 23 – Critérios de ajuste dos modelos isotérmicos

Indicadores	Modelos	Coefficientes	Valores estimados	p	R <sup>2</sup>	SQR
DQO	Linear	K <sub>d</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,042	0,000	0,928	74,088
	Langmuir	K <sub>L</sub> (Lg <sup>-1</sup> )	-13137,700	0,103	0,000	536,228
		b (mg g <sup>-1</sup> )	13,700			
	Freundlich	K <sub>F</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,298	0,001	0,962	50,315
		N	0,702			
NAT	Linear	K <sub>d</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,002	0,000	0,943	0,624
	Langmuir	K <sub>L</sub> (L g <sup>-1</sup> )	-3864,600	0,120	0,000	5,635
		b (mg g <sup>-1</sup> )	1,330			
	Freundlich	K <sub>F</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,015	0,000	0,968	0,352
		N	0,736			
Cr <sup>3+</sup>	Linear	K <sub>d</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,698	0,000	0,952	0,048
	Langmuir	K <sub>L</sub> (L g <sup>-1</sup> )	1,929	0,000	0,985	0,015
		b (mg g <sup>-1</sup> )	1,075			
	Freundlich	K <sub>F</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,071	0,000	0,994	0,006
		N	0,553			
Cu <sup>2+</sup>	Linear	K <sub>d</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,113	0,016	0,581	0,636
	Langmuir	K <sub>L</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,734	0,003	0,932	0,127
		b (mg g <sup>-1</sup> )	1,226			
	Freundlich	K <sub>F</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,499	0,004	0,925	0,138
		N	0,345			
Ni <sup>2+</sup>	Linear	K <sub>d</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,253	0,000	0,933	0,757
	Langmuir	K <sub>L</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,603	0,000	0,983	0,020
		b (mg g <sup>-1</sup> )	1,210			
	Freundlich	K <sub>F</sub> (L g <sup>-1</sup> )	0,406	0,000	0,984	0,019
		N	0,579			

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; Cr – cromo; Cu – cobre; Ni – níquel; K<sub>d</sub> – coeficiente de distribuição; K<sub>L</sub> – coeficiente de Langmuir; b – capacidade máxima de adsorção; K<sub>F</sub> – coeficiente de Freundlich; N: expressa a declividade da curva que reflete a intensidade de sorção com o aumento da concentração de equilíbrio.

Apesar de terem sido identificados melhores modelos de adsorção em relação a outros, os valores de p das três isotermas (Tabela 23), exceto a de *Langmuir* para a DQO e o NAT, foram menores que o nível de significância ( $p < 0,05$ ), representando significativamente os dados ajustados (SILVA *et al.*, 2020).

A partir dos coeficientes de *Langmuir* mostrados na Tabela 23, os fatores de separação ( $R_L$ ) determinados no processo adsorptivo utilizando 75% de CAGc + 25% de ABC, para os indicadores DQO, NAT, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, foram de  $-8,92 \times 10^{-8} \pm 7,95 \times 10^{-8}$ ;  $-9,52 \times 10^{-7} \pm$

$9,14 \times 10^{-7}$ ;  $0,16 \pm 0,24$ ;  $0,16 \pm 0,30$  e  $0,15 \pm 0,31$  (média  $\pm$  desvio padrão), respectivamente, indicando adsorção irreversível ( $R_L = 0$ ), por terem sido determinados valores menores que zero, e favorável ( $0 < R_L < 1$ ) (RAY; MISHRA; KALAMDHAD, 2020; 2021; AHMADI; IGWEGBE, 2018).

Com base nos coeficientes  $K_L$  e  $b$  de *Langmuir* (Tabela 23), observou-se que o  $Cr^{3+}$  foi o elemento com maior energia de ligação ( $1,929 \text{ L g}^{-1}$ ) no *bacth test* com lixiviado sintético, porém, apresentou a menor capacidade máxima adsortiva ( $1,075 \text{ mg g}^{-1}$ ). O  $Cu^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  tiveram menores energias de ligação ( $0,734$  e  $0,603 \text{ L g}^{-1}$ ), contudo, maiores capacidades de adsorção ( $1,226$  e  $1,210 \text{ mg g}^{-1}$ ). As diferenças verificadas entre as capacidades adsortivas do  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  são reflexo da concentração inicial desses elementos no teste.

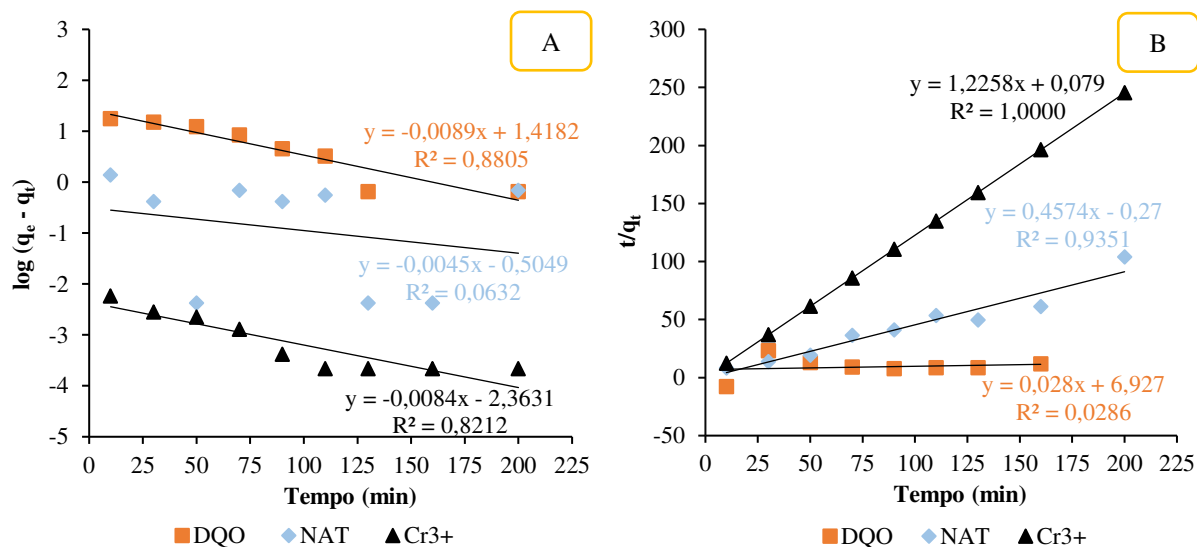
Ainda na Tabela 23, o coeficiente  $K_F$  do  $Cu^{2+}$  ( $0,499 \text{ L g}^{-1}$ ) foi maior que os do  $Ni^{2+}$  ( $0,406 \text{ L g}^{-1}$ ), DQO ( $0,298 \text{ L g}^{-1}$ ),  $Cr^{3+}$  ( $0,071 \text{ L g}^{-1}$ ) e NAT ( $0,015 \text{ L g}^{-1}$ ). Quanto mais elevado for o  $K_F$ , maior é a capacidade dos adsorventes em reter os poluentes em solução (SILVA, 2020). Os valores do parâmetro  $N$  de *Freundlich* estão entre  $0 < N \leq 1$ , que, de acordo com Bavaresco *et al.* (2017) e Nikić *et al.* (2019), expressam comportamento adsortivo favorável dos indicadores analisados pelo material estudado. Além do mais, resultados de  $N < 1$  indicam que os poluentes estudados foram removidos por adsorção química (CHAND *et al.*, 2014; DIAS, STEINER e BRAGA, 2015).

Com base no exposto, pode-se constatar que, a composição de CAGc com ABc estudada tem potencial para ser empregada em colunas de adsorção de leito fixo ou barreiras reativas permeáveis que visam tratar lixiviados gerados em aterros sanitários localizados em regiões semiáridas, principalmente, no ASCG. Ademais, representa uma alternativa eficaz para a remoção de DQO,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , visando atingir os padrões de lançamento nos corpos hídricos receptores.

#### 4.1.5 Ensaio de equilíbrio em lote – Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem linearizados estão ilustrados nas Figuras 39A e 39B. Na Tabela 24, encontram-se os coeficientes cinéticos de sorção determinados para os indicadores DQO, NAT e  $Cr^{3+}$  utilizando a composição de CAGc (75%) com ABc (25%).

Figura 39 – Modelos cinéticos aplicados à composição de CAGc (75%) + ABc (25%): A) Pseudo-primeira ordem; B) Pseudo-segunda ordem



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Tabela 24 – Coeficientes cinéticos dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

Modelos cinéticos	Coefficientes	DQO	NAT	Cr <sup>3+</sup>
Pseudo-primeira ordem	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	26,1939	0,3127	0,0043
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0205	0,0104	0,0193
	$R^2$	0,8805	0,0632	0,8212
Pseudo-segunda ordem	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	35,7143	2,1858	0,8158
	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,0001	-0,7752	19,0201
	$R^2$	0,0286	0,9351	1,0000
Aquisição prática	$q_e$ experimental (mg g <sup>-1</sup> )	16,2218	2,6158	0,8156

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

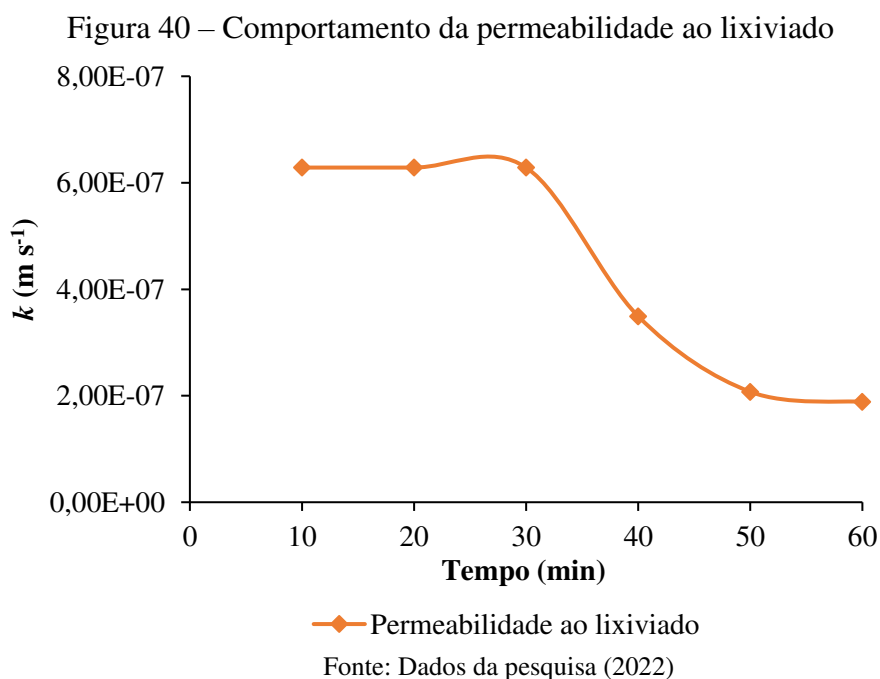
De acordo com a Figura 39 e a Tabela 24, os valores de  $R^2$  obtidos pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem foram 0,88; 0,06 e 0,82 e os valores das capacidades de adsorção calculadas ( $q_e$ ) de 26,19; 0,31 e 0,04 mg g<sup>-1</sup>, para os indicadores DQO, NAT e Cr<sup>3+</sup>, de modo respectivo. Assim, observou-se que o modelo de pseudo-primeira ordem teve um ajuste razoável apenas para a DQO (Figura 39A), considerando o  $R^2$  (0,88) e a proximidade do  $q_e$  calculado com o obtido experimentalmente (igual a 16,22 mg g<sup>-1</sup>). Conforme esse modelo, apenas as características dos adsorventes influenciam na cinética de adsorção, enquanto a concentração dos íons, pH, temperatura e tempo de contato não interferem no mecanismo de adsorção (BAHÉ, 2013).

O NAT e o Cr<sup>3+</sup> foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem (Figura 39B e Tabela 24), com  $R^2$  de 0,94 e 1,00 e capacidades adsorptivas estimadas de 2,19 e 0,82 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, estando em conformidade com valores de adsorção de equilíbrio obtidos

experimentalmente ( $2,62 \text{ mg g}^{-1}$  para NAT e  $0,82 \text{ mg g}^{-1}$  para o  $\text{Cr}^{3+}$ ). Esses resultados indicam que a adsorção do NAT e  $\text{Cr}^{3+}$ , na composição de CAGc (75%) + ABc (25%), seguiu completamente a reação cinética de pseudo-segunda ordem, a qual baseia-se na suposição de que a etapa limitadora da taxa de sorção é a quimissorção, dependendo diretamente da capacidade de adsorção dos adsorventes, não da concentração do adsorbato (ZHAO; SUN; RAY, 2021). Autores como Halim *et al.* (2010) e Foo, Lee e Hamed (2013) também observaram bons ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem para a DQO usando CAG ou AB, e de pseudo-segunda ordem para o NAT (AZMI *et al.*, 2016; SAGATO *et al.*, 2019) e  $\text{Cr}^{3+}$  (CHEN *et al.*, 2012).

#### 4.1.5 Permeabilidade vertical à água e ao lixiviado

A permeabilidade vertical média à água da composição de 75% de CAGc + 25% de ABc foi de  $4,97 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ , similar a um solo siltoso (PINTO, 2006). Já o comportamento da permeabilidade ao lixiviado da L1 do ASCG (coletado na campanha 3) está ilustrado na Figura 40.



Nos primeiros 30 min de ensaio, o coeficiente de permeabilidade ( $k$ ) ao lixiviado se manteve constante, sendo determinados valores iguais a  $6,29 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ . Contudo, após  $t = 30$  min, o  $k$  decresceu e variou de  $3,49 \times 10^{-7}$  a  $1,88 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ . Portanto, pode-se considerar que, a permeabilidade da composição de CAGc + ABc estudada é semelhante a uma areia argilosa



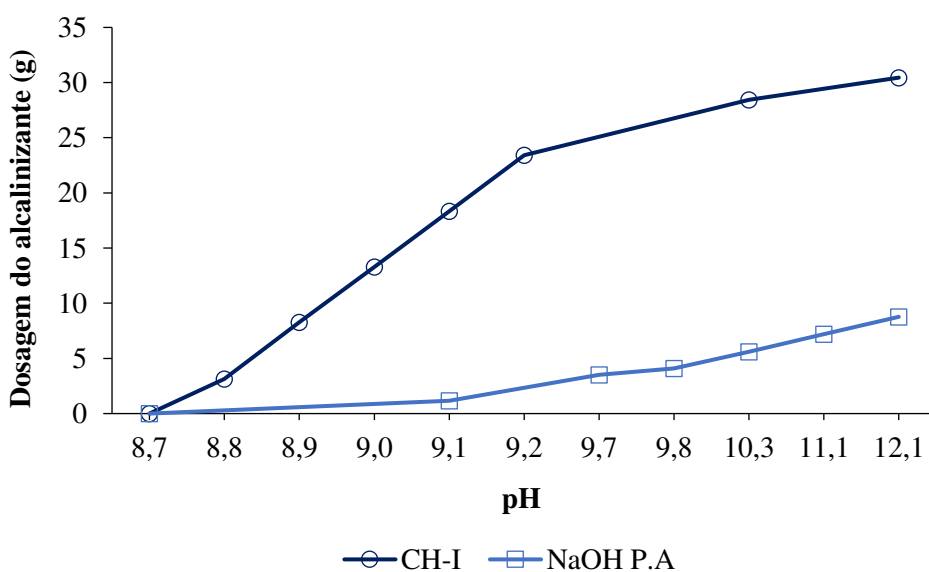
(PINTO, 2006). Em relação ao decréscimo do  $k$  observado na Figura 39, isso provavelmente aconteceu em virtude da colmatação dos poros do corpo de prova pelos sólidos totais existentes no lixiviado, cuja concentração no mês de maio/21 foi de  $8.200 \text{ mg L}^{-1}$ . Comportamento semelhante foi observado por Costa (2019) ao analisar a permeabilidade ao lixiviado de composições de solo com até 20% de argila bentonítica, usando energias de compactação diferentes da aplicada nesta pesquisa.

Lins (2011) aplicou uma energia de compactação de  $1 \text{ t m}^{-3}$  (igual à utilizada no presente estudo) em um corpo de prova montado apenas com CAG e encontrou um  $k$  com ordem de grandeza  $10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ , ou seja, permeabilidade similar a uma areia fina. Segundo Pinto (2006), as diferenças relatadas entre os valores de  $k$  são devidas às percentagens de finos e à estrutura e compacidade dos materiais investigados.

#### 4.1.6 Ensaios de alcalinização

As quantidades médias ( $n = 3$ ) de Cal Hidratada tipo I (CH-I) e hidróxido de sódio padrão analítico (NaOH P.A) utilizadas para alcalinizar 1 L de lixiviado coletado na campanha 3, a fim de alcançar valores de pH de  $10 \pm 1$  ou  $12 \pm 1$ , estão ilustradas na Figura 41. Já os custos, volumes, teores de umidade e os Sólidos Totais (ST) mensurados para o lodo gerado no decorrer das alcalinizações podem ser visualizados na Tabela 25.

Figura 41 – Quantidades consumidas de CH-I e NaOH P.A para elevação do pH do lixiviado do ASCG coletado na Campanha 3



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Tabela 25 – Custos e características dos lodos gerados durante a alcalinização do lixiviado

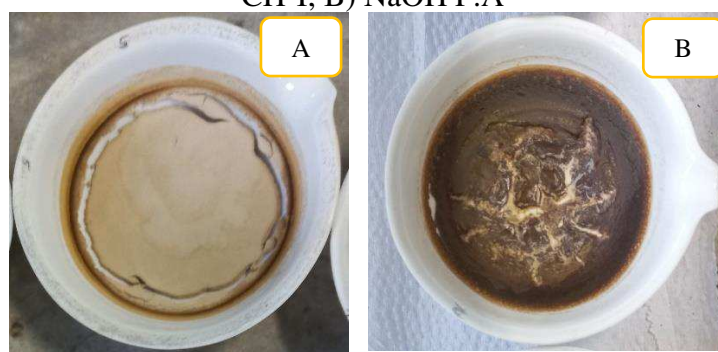
Alcalinizante	pH do lixiviado	Quantidade adicionada (g L <sup>-1</sup> )	Custo* (R\$ L <sup>-1</sup> )	Lodo gerado (mL)	Teor de umidade (%)	Sólidos totais (g L <sup>-1</sup> )
CH-I	10,30	28,45	0,014	100,00	74,61	288,80
CH-I	12,10	30,45	0,015	115,00	-	-
NaOH P.A	10,30	5,59	0,168	N.D	-	-
NaOH P.A	12,10	8,77	0,263	140,00	96,60	34,93

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: \* Os preços base utilizados para estimar o custo dos alcalinizantes foram fornecidos pelas empresas responsáveis por sua venda, sendo R\$ kg<sup>-1</sup> 0,50 e 30,00 para a CH-I e NaOH P.A, respectivamente; N.D – Não Detectado.

Por meio da Figura 41 e da Tabela 25, é possível compreender que foram necessários 28,45 e 30,45 g de CH-I e 5,59 e 8,77 g de NaOH P.A para elevar o pH do lixiviado a  $10 \pm 1$  e  $12 \pm 1$ , respectivamente. O NaOH (pH = 12,10) foi o alcalinizante que gerou o maior volume de lodo, cerca de 140 mL L<sup>-1</sup>, porém, com alto teor de umidade (96,60%) e baixa concentração de sólidos totais (34,93 g L<sup>-1</sup>) comparado ao lodo formado pela CH-I (ST = 288,80 g L<sup>-1</sup>). Na Figura 42, podem ser vistos os lodos secos (após 24 h em estufa a 105°C) formados com a adição de CH-I (Figura 42A) e de NaOH P.A (Figura 42B).

Figura 42 – Cápsulas de porcelana contendo os lodos secos formados na alcalinização: A) CH-I; B) NaOH P.A



Fonte: Arquivo pessoal (2021)

Ferraz, Povinelli e Vieira (2013) alcalinizaram o lixiviado do Aterro de São Carlos-SP até pH = 11, sendo consumidos 24 g L<sup>-1</sup> de cal hidratada comercial, que gerou aproximadamente 180 mL L<sup>-1</sup> de lodo. Taki Filho (2015) gastou em média 15,50 g L<sup>-1</sup> de NaOH P.A para ajustar o pH de 8,5 a 12,20 de uma água residuária industrial, com concentração inicial de NAT = 5.430 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Frederique (2019) usou aproximadamente 18 g L<sup>-1</sup> de NaOH P.A para elevar o pH inicial (8,29) até 12 do lixiviado de um aterro de Londrina-PR, contendo NAT<sub>inicial</sub> de 2.415 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. Logo, as divergências verificadas nas massas consumidas dos

alcalinizantes são decorrentes das características qualitativas dos efluentes e/ou do grau de pureza dos compostos químicos utilizados.

No que diz respeito ao aspecto economia, é mais vantajoso usar a CH-I no processo de alcalinização (Tabela 26) porque seu custo foi cerca de 12 (pH = 10,30) e 17 (pH = 12,10) vezes menor em relação ao NaOH P.A. Contudo, o quantitativo de lodo seco gerado por esse alcalinizante foi 7 vezes mais elevado que o do NaOH P.A, o qual precisa ser tratado adequadamente e conduzido a uma disposição final ambientalmente e sanitariamente correta.

O desempenho de cada alcalinizante quanto à remoção de cor aparente, Cr, Cu e Ni, após sedimentação por 60 min, encontra-se apresentado na Tabela 26. Cabe mencionar que, a dosagem aplicada de CH-I ou NaOH P.A se correlacionou positivamente e fortemente (correlação de Pearson = 1,0) com a eficiência de remoção dos indicadores analisados, revelando uma relação diretamente proporcional.

Tabela 26 – Desempenho dos alcalinizantes

Alcalinizantes	Eficiência de remoção (%)					Aumento (%)
	Cor aparente	NAT	Cr	Cu	Ni	Turbidez
CH-I (pH = 10,30)	60,00	8,93	4,15	93,00	41,06	44,78
CH-I (pH = 12,10)	90,00	9,52	36,02	93,96	44,33	154,35
NaOH (pH = 10,30)	0,00	2,38	15,14	86,81	51,37	0,85
NaOH (pH = 12,10)	25,00	5,36	34,07	95,05	53,26	41,74

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Observou-se que, a CH-I apresentou o melhor desempenho na redução de cor aparente (60 a 90%) e NAT (> 8%), e teve eficiência similar ao NaOH P.A na remoção do Cr (pH = 12,10), Cu e Ni, alcançando valores superiores a 30, 90 e 40%. Ferraz, Povinelli e Vieira (2013) ao aplicarem cal hidratada comercial do tipo III (CH-III) em lixiviado bruto, a fim de aumentar o pH para 11,00, conseguiram reduções de Cr, Cu e Ni equivalentes a 72, 40 e 48%.

Destaca-se que, a clarificação do lixiviado ocorrida devido à remoção da cor, é resultante da precipitação dos sólidos dissolvidos, fato que também aconteceu com os metais analisados, em virtude da elevação do pH. Esse aumento do pH, juntamente com a agitação do efluente, também promoveram a redução do NAT (Tabela 26), visto que, em pH > 11, o NH<sub>3</sub> prevalece no meio e é facilmente volatilizado (METCALF; EDDY, 2013).

Durante os ensaios de alcalinização, a turbidez não foi removida, pelo contrário, suas unidades aumentaram (0,85 a 148,41%), principalmente, ao usar a CH-I. No entanto, Souto (2009), Ferraz, Povinelli e Vieira (2013) e Santos *et al.* (2020) obtiveram altas remoções do referido indicador após utilizarem esse álcali em lixiviados. Neste estudo específico, percebeu-se que o tempo de 60 min foi insuficiente para a total sedimentação das partículas da CH-I, além da formação de um lodo leve e de difícil sedimentabilidade resultante da adição do NaOH P.A ao lixiviado. Dessa forma, a aplicação dos álcalis conferiu acréscimos de sólidos suspensos aos sobrenadantes (CALIXTO *et al.*, 2021) e consequente aumento da turbidez.

## 4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

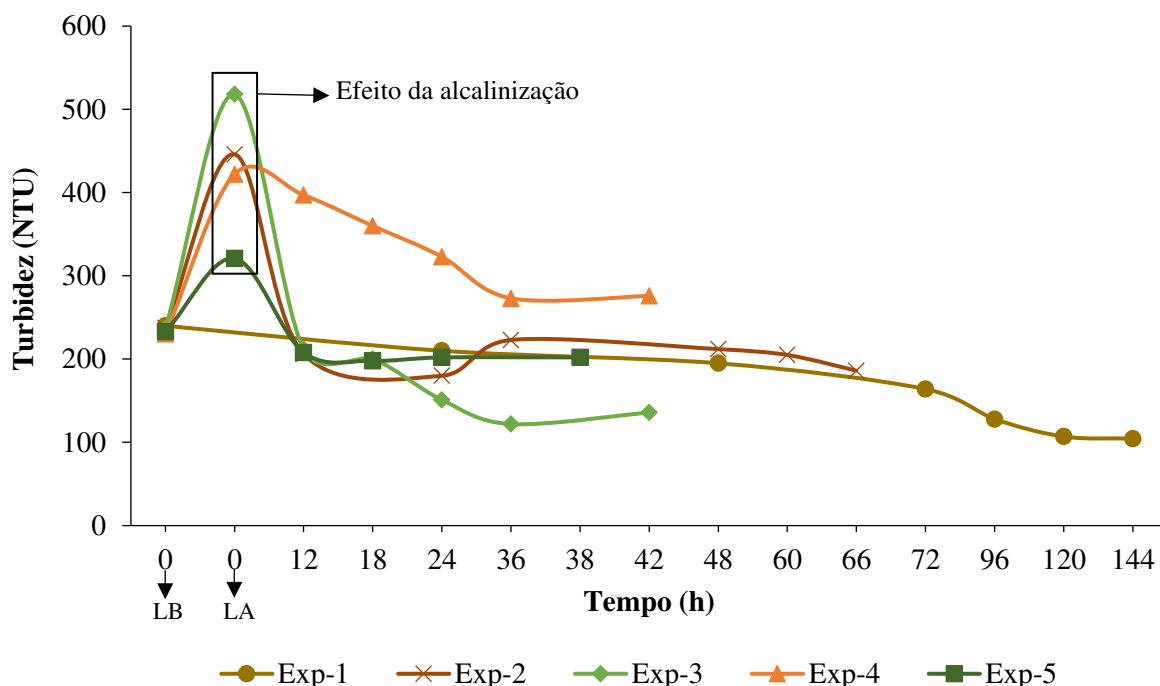
### 4.2.1 Experimentos na torre de *air stripping*

#### 4.2.1.1 Análise da remoção de turbidez

As unidades de turbidez verificadas nos lixiviados durante os experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 (Exp-1, Exp-2, Exp-3, Exp-4 e Exp-5) foram de 240 a 104,50; 446 a 186; 518 a 276; 422 a 276; e 321 a 202 (Figura 43), respectivamente. No Exp-1, as remoções aumentaram com o passar do tempo, atingindo em  $t = 144$  h um percentual maior que 55%. Santos *et al.* (2020) também obtiveram um desempenho positivo na redução de turbidez, cerca de 37%, ao usar uma torre de *air stripping* para o tratamento de lixiviado bruto.

Observou-se em  $t = 0$  (LA) dos experimentos 2, 3, 4 e 5 picos ascendentes da turbidez, com aumentos entre os Lixiviados Bruto (LB) e Alcalinizado (LA) de aproximadamente 87,79%; 118,56%; 83,48% e 37,77% (Figura 43), de modo respectivo, resultantes da presença de sólidos suspensos nos sobrenadantes, devido à adição das espécies químicas básicas (CH-I ou NaOH P.A). A partir de  $t = 12$  h, as unidades de turbidez decaíram e constataram-se eficiências de remoção variando nas faixas de 50 a 59,64% (Exp-2); 59 a 73,75% (Exp-3); 5,92 a 35,31% (Exp-4); e 35,20 a 38,32% (Exp-5). Esses decaimentos podem ter acontecido em função da sedimentação das partículas no fundo do Reservatório 1 (ilustrado no APÊNDICE B) e do acúmulo de material sólido no interior da torre.

Figura 43 – Comportamento da turbidez nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 realizados na torre de *air stripping*



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: LB – Lixiviado Bruto; LA – Lixiviado Alcalinizado.

Hanira *et al.* (2017b) adicionaram  $5 \text{ g L}^{-1}$  de cal hidratada em lixiviado bruto com concentração média de turbidez de 209 NTU e conseguiram remoções de 50 e 55% após 8 e 12 h de operação de uma unidade de *air stripping*, respectivamente. Santos *et al.* (2020) alcançaram reduções do referido indicador iguais a 20 e 32% ao tratarem lixiviados alcalinizados com CH-III e NaOH P.A, de modo respectivo.

Ao comparar os resultados da turbidez dos LA ( $t = 0 \text{ h}$ ) com os determinados nos ensaios de alcalinização (subseção 4.1.6), percebeu-se distinção entre seus valores, estando mais condizentes os aumentos denotados nos Exp-3 e Exp-5, nos quais foram utilizados a CH-I e o NaOH P.A, nessa ordem, para elevar o pH a  $12 \pm 1$ . Isso pode ter sido o efeito da agitação manual exercida para homogeneizar os compostos químicos com o lixiviado antes da realização dos experimentos na torre de *air stripping*, cujo procedimento foi diferente do efetuado em laboratório e, consecutivamente, gerou uma maior quantidade de lodo que não sedimentou completamente no tempo de repouso (60 min) recomendado por APHA, AWWA e WEF (2017).

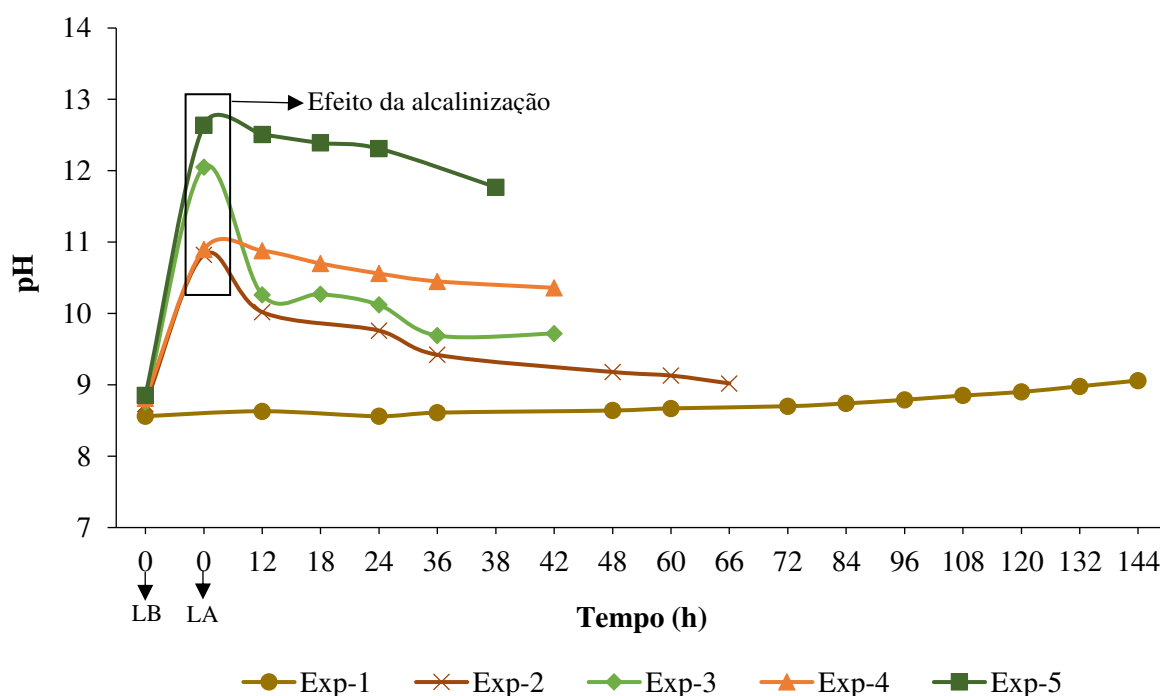
Cabe destacar que, a turbidez não é um parâmetro ambiental regulado pela Resolução n. 430 (CONAMA, 2011). Todavia, seu controle pode ser feito por meio da Resolução n. 357 (CONAMA, 2011), que estabelece 100 NTU como Valor Máximo Permitido (VMP) para

corpos d'água doce classe 3 (existente na área de influência do ASCG), padrão que não foi alcançado na alcalinização e nos experimentos realizados na torre de *air stripping*.

#### 4.2.1.2 Análise do pH e remoção da alcalinidade total

Os valores de pH dos lixiviados nos experimentos realizados no *air stripping* variaram de 8,56 a 9,06 (Exp-1); 10,82 a 9,02 (Exp-2); 12,05 a 9,72 (Exp-3); 10,90 a 10,36 (Exp-4); e de 12,64 a 11,77 (Exp-5), conforme ilustrado na Figura 44.

Figura 44 – Comportamento do pH nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 realizados na torre de *air stripping*



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: LB – Lixiviado Bruto; LA – Lixiviado Alcalinizado.

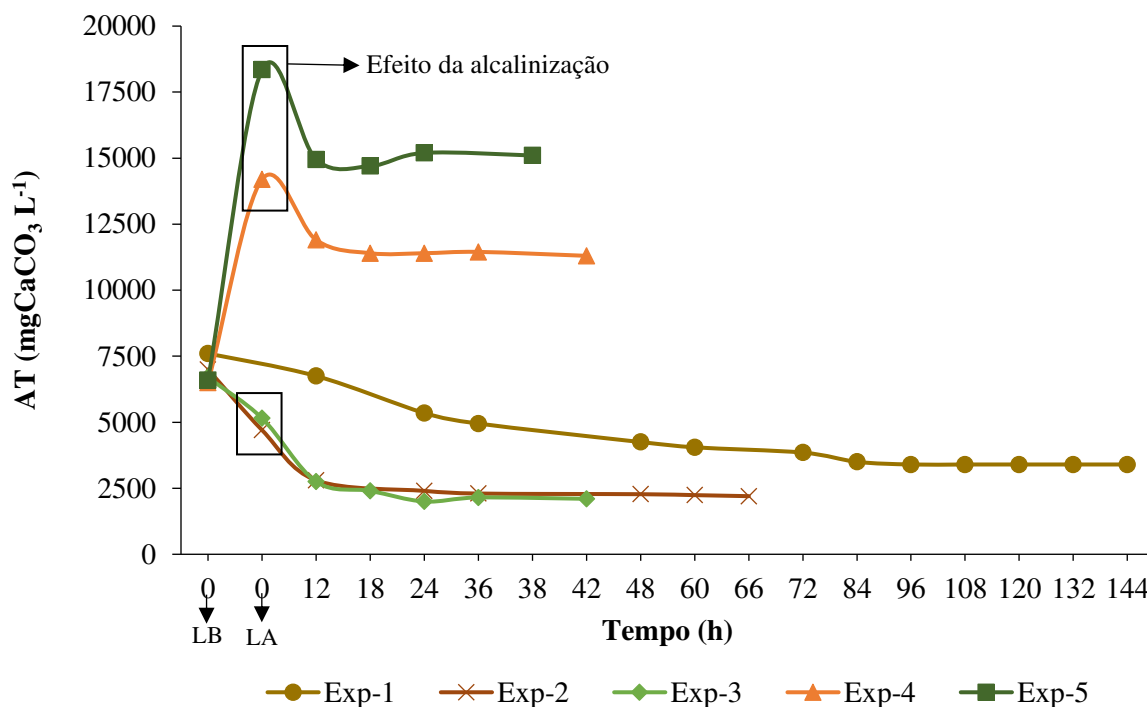
O experimento 1 foi o único que teve um aumento gradativo do pH ao longo do monitoramento, corroborando com estudos desenvolvidos por Souto (2009), Campos *et al.* (2013), Gomes (2016), De, Hazra e Dutta (2019) e Brasil *et al.* (2021). Tal fato é decorrente da aeração promovida no interior da torre de *air stripping*, que desprende rapidamente do meio aquoso o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) antes que as condições de equilíbrio sejam alcançadas (COTMAN; GOTVAJN, 2010; GOMES, 2016). Isso acontece porque a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  a constante de Henry do  $\text{CO}_2$  (1,42 atm) é maior que a do  $\text{NH}_3$  (0,75 atm), favorecendo, dessa forma, o seu arraste e a elevação do pH.

De maneira oposta, nos experimentos que foram utilizados os compostos alcalinos CH-I (Exp-2 e Exp-3) e NaOH P.A (Exp-4 e Exp-5), inicialmente, os valores de pH aumentaram ( $t = 0$  h) e com o passar do tempo reduziram, comportamento também observado por Ferraz, Povinelli e Vieira (2013) e Santos *et al.* (2020). Essas alterações temporais no pH indicam que o arraste do  $\text{NH}_3$  pelo ar provocou redução da capacidade de tamponamento do meio, devido ao consumo de bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) e carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (TAKI FILHO, 2015), e, como consequência, reduziu o pH do lixiviado.

Ao final de cada experimento, os lixiviados apresentaram pH de 9,06 (Exp-1); 9,02 (Exp-2); 9,72 (Exp-3); 10,36 (Exp-4) e 11,77 (Exp-5). Esses resultados confirmam que o uso de produtos químicos para a alcalinização, principalmente, nos Exp-3, Exp-4 e Exp-5, embora otimizem o processo de *air stripping*, têm desvantagens, tais como: (i) o não atendimento, na maioria das vezes, dos VMP estabelecidos nas legislações ambientais vigentes, que nas Resoluções n. 430 e 357 (CONAMA, 2011; 2005) são de  $5 \leq \text{pH} \leq 9$ ; (ii) podem ser prejudiciais aos processos biológicos situados a jusante na linha de tratamento e aos ecossistemas aquáticos dos corpos d'água receptores de efluentes; e (iii) encarecem os tratamentos, fazendo-se necessário um ajuste do pH com soluções ácidas.

Em relação à evolução temporal dos dados de Alcalinidade Total (AT) (Figura 45), de modo geral, percebeu-se reduções depois da partida da torre de *air stripping* com tendência à estabilização ao final do monitoramento. Logo, o desempenho dessa unidade de tratamento oscilou nas faixas de 11 a 55% (Exp-1); 40,43 a 53,19% (Exp-2); 46 a 61% (Exp-3); 16 a 20% (Exp-4); e 17 a 20% (Exp-5). Consumos acentuados de AT também foram observados por Queiroz *et al.* (2011) e Campos *et al.* (2013). Além disso, notou-se que os experimentos 2 e 3 apresentaram as maiores eficiências de remoção da AT, provavelmente, em virtude da precipitação do  $\text{CaCO}_3$  após a adição da CH-I e da prévia remoção de NAT. Para cada mol de  $\text{CaCO}_3$  precipitado, a alcalinidade é reduzida em 2 equivalentes. Na prática, esse processo ocorre apenas em  $\text{pH} > 10$  (VAN HAANDEL; SANTOS, 2020).

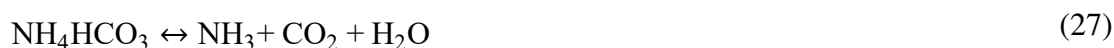
Figura 45 – Comportamento da alcalinidade total nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 realizados na torre de *air stripping*



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: LB – Lixiviado Bruto; LA – Lixiviado Alcalinizado.

Considerando que a alcalinidade total do lixiviado em condições naturais é predominantemente associada a bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), e que o NAT está majoritariamente presente na forma de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e  $\text{HCO}_3^-$ , as seguintes reações esquematizadas nas Equações 25, 26 e 27 acontecem no processo de *air stripping*:



As Equações 25 (etapa rápida) e 26 (etapa lenta) levam à reação final (Equação 27) para a liberação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ , ocasionando, dessa maneira, reduções/aumentos nos valores de pH e remoções de AT e NAT. Portanto, as principais hipóteses ligadas à elevação do pH em experimentos conduzidos com lixiviado sem a adição de álcalis, consistem no equilíbrio do sistema carbonato e no desprendimento do  $\text{CO}_2$  demonstrado na Equação 25. Opostamente, ao adicionar agentes alcalinizantes, o  $\text{HCO}_3^-$  é instantaneamente transformado em  $\text{CO}_3^{2-}$ , prevalecendo no meio o equilíbrio da Equação 26, que favorece a diminuição do pH do efluente



e a remoção da AT em virtude do arraste de  $\text{NH}_3$  (CAMPOS *et al.*, 2013; TAKI FILHO, 2015). As duas situações relatadas podem ser visualizadas nas Figuras 43 e 44.

As relações entre o consumo de AT e a redução de NAT (discutida com detalhes na subseção 4.2.1.4) foram determinadas a partir de ajustes lineares ilustrados no APÊNDICE C e resumidos na Tabela 27. Tais resultados revelam a forte correlação existente entre esses indicadores ( $R^2 > 0,91$ ) e que para cada  $\text{mgN-NH}_3$  removido foram consumidos cerca de 3,65 (Exp-1); 4,97 (Exp-2); 2,80 (Exp-3); 5,00 (Exp-4) e 3,51 (Exp-5)  $\text{mgCaCO}_3$ . Hossaka (2008) usou lixiviado sem correção do pH e determinou razões de 4,94 e 3,96  $\text{mgCaCO}_3/\text{mgN-NH}_3$ , em testes de bancada e batelada com *stripping*, de modo respectivo. Taki Filho (2015) em sua pesquisa obteve uma relação de 4,27  $\text{mgCaCO}_3/\text{mgN-NH}_3$  ( $R^2 = 0,97$ ), após corrigir o pH para 12,20 com NaOH P.A.

Tabela 27 – Relações entre o consumo de alcalinidade total e a redução de NAT nos experimentos realizados na torre de *air stripping*

Experimentos	Alcalinizante	pH <sub>inicial</sub>	mgCaCO <sub>3</sub> /mgN-NH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup>
1	-	8,56	3,65	0,98
2	CH-I	10,82	4,97	0,98
3	CH-I	12,05	2,80	0,99
4	NaOH P.A	10,90	5,00	0,92
5	NaOH P.A	12,64	3,51	0,99

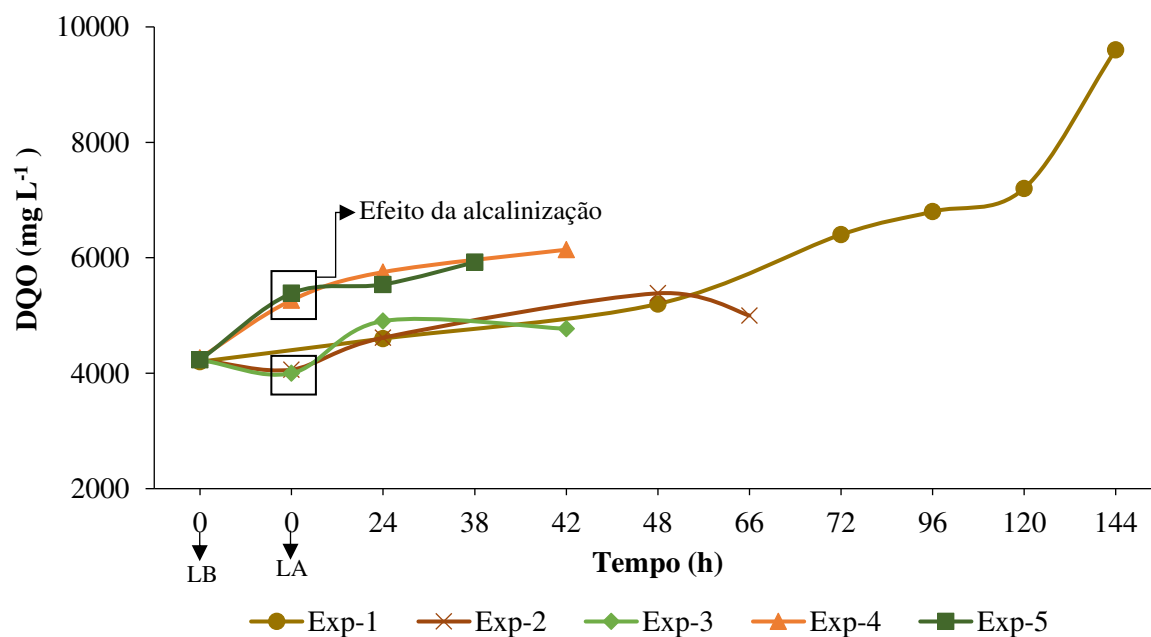
Fonte: Dados da pesquisa (2022)

No padrão de lançamento de efluentes no meio ambiente (CONAMA, 2011) não é especificado um VMP para a alcalinidade total, contudo, destaca-se que quando o lixiviado é descarregado inadequadamente, com elevadas concentrações de AT, vários impactos adversos podem ser acarretados ao solo e às águas superficiais e subterrâneas (GOMES *et al.*, 2018).

#### 4.2.1.3 Análise da demanda química de oxigênio

As concentrações de DQO, de modo geral, aumentaram com o decorrer do tempo de monitoramento, como observado na Figura 46. Comportamentos crescentes desse indicador, em processos de *air stripping*, são comumente relatados na literatura (HOSSAKA, 2008; SOUTO, 2009; MAGALHÃES, 2014). Isso se associa à evaporação da água existente no lixiviado, que resultou em reduções de volumes de aproximadamente 26,00% (Exp-1), 10,50% (Exp-2), 8,45% (Exp-3), 8,00% (Exp-4) e 6,75% (Exp-5) após o término de cada experimento. Em virtude disso, os poluentes não voláteis se concentraram, aumentando, assim, seus teores.

Figura 46 – Evolução da demanda química de oxigênio nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5 realizados na torre de *air stripping*



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: LB – Lixiviado Bruto; LA – Lixiviado Alcalinizado.

É possível perceber que, posteriormente ao processo de alcalinização ( $t = 0$  h) com CH-I, houve remoções de DQO iguais a 4,00% (Exp-2) e 5,44% (Exp-3). Enquanto, nos Exp-4 e Exp-5, ao adicionar o NaOH P.A ocorreram, em  $t = 0$  h (LA), aumentos da DQO na ordem de 23,47 e 27,30%, de modo respectivo. Também, observou-se crescimentos de 128,58%; 23,11%; 19,22%; 16,62% e 10,00% ao comparar as concentrações de DQO em  $t = 0$  h (LB ou LA) com o tempo final de monitoramento dos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente, demonstrando uma relação de proporcionalidade com o volume de água evaporado.

Ao contrário do ilustrado na Figura 46 e verificado neste estudo, De, Hazra e Dutta (2017) obtiveram eficiência máxima de remoção de DQO de 49,30%, tratando por *air stripping* 2 L de lixiviado bruto em reator de bancada, com pH igual a 8,20 e vazão de ar de  $10 \text{ L min}^{-1}$ , por um período de retenção de 48 h. Leite *et al.* (2018) aplicaram o processo de *stripping* de amônia em uma série de quatro reatores abertos de escoamento horizontal alimentados com lixiviado bruto, sem adição de espécies químicas básicas, e removeram entre 29,23 e 69,20% de DQO. Smaoui *et al.* (2018) utilizaram o *air stripping* como pré-tratamento sob condições otimizadas, alcançadas por meio de superfícies de respostas, e obtiveram remoção de 26% de DQO. Santos *et al.* (2020) também trataram lixiviados bruto e alcalinizados com CH-III e NaOH P.A em uma torre similar à desta pesquisa, e as eficiências de DQO foram 55%

(lixiviado bruto), 38% (CH-III) e 34% (NaOH P.A). Queiroz *et al.* (2011) ressaltam que, as reduções de DQO reveladas pelos referidos autores são decorrentes da expulsão de compostos orgânicos voláteis do lixiviado pelo gás de arraste.

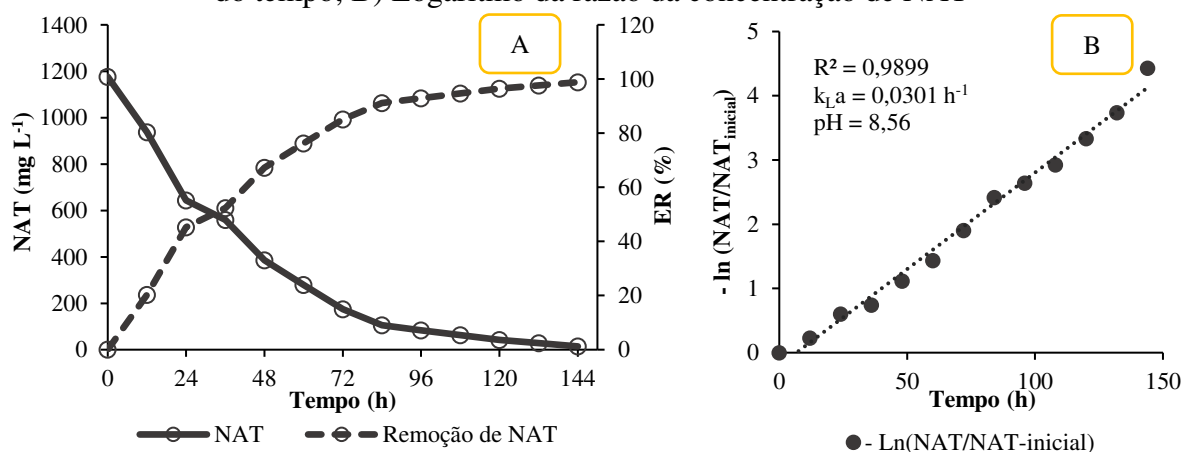
As divergências encontradas na literatura referentes aos resultados de DQO, em que alguns autores citam aumentos e outros remoções desse indicador, podem estar ligadas a vários fatores, que incluem desde a configuração da unidade de *air stripping* até a consideração ou não do efeito da evaporação na análise dos dados.

Assim como a AT, a DQO também não é padronizada nas legislações ambientais brasileiras (CONAMA, 2011; 2005). Porém, o seu monitoramento é essencial em estações de tratamento de efluentes por indicar indiretamente e rapidamente o grau de poluição dos efluentes.

#### 4.2.1.4 Análise da remoção de nitrogênio amoniacal total

O comportamento das concentrações de NAT, bem como as eficiências de remoção e os coeficientes de transferência de massa volumétrica ( $k_{La}$ ) do  $NH_3$  do lixiviado para o ar, estão ilustrados nas Figuras 47 a 51.

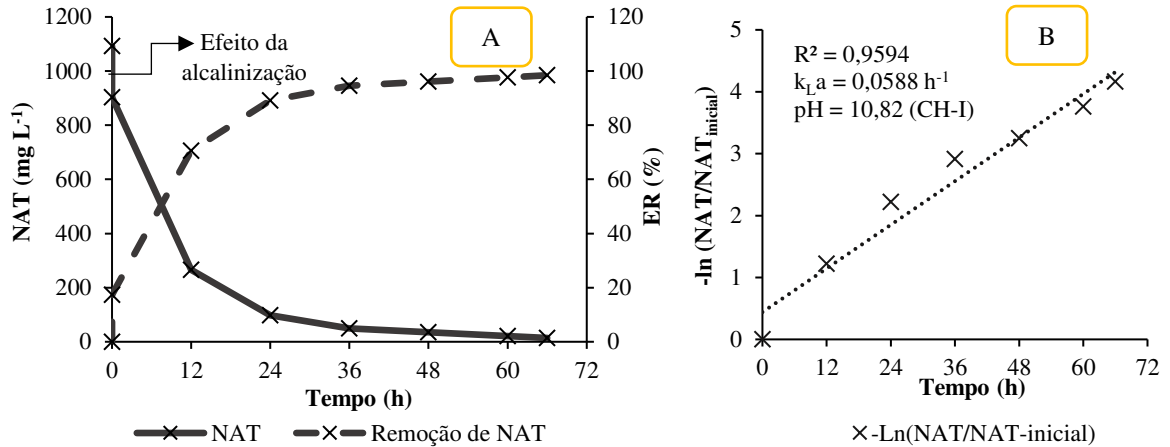
Figura 47 – Desempenho do Experimento 1: A) Comportamento e remoção de NAT ao longo do tempo; B) Logaritmo da razão da concentração de NAT



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; ER – Eficiência de Remoção.

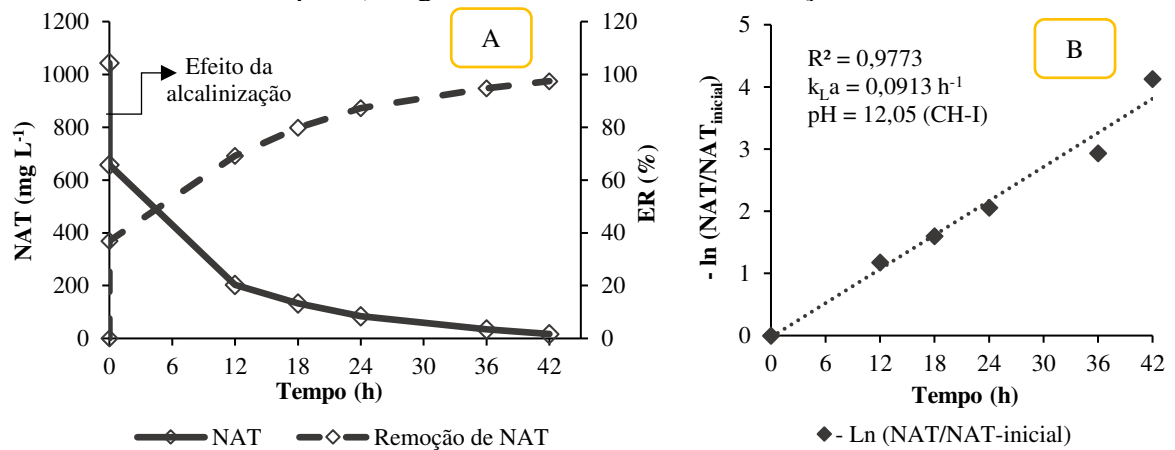
Figura 48 – Desempenho do Experimento 2: A) Comportamento e remoção de NAT ao longo do tempo; B) Logaritmo da razão da concentração de NAT



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; ER – Eficiência de Remoção.

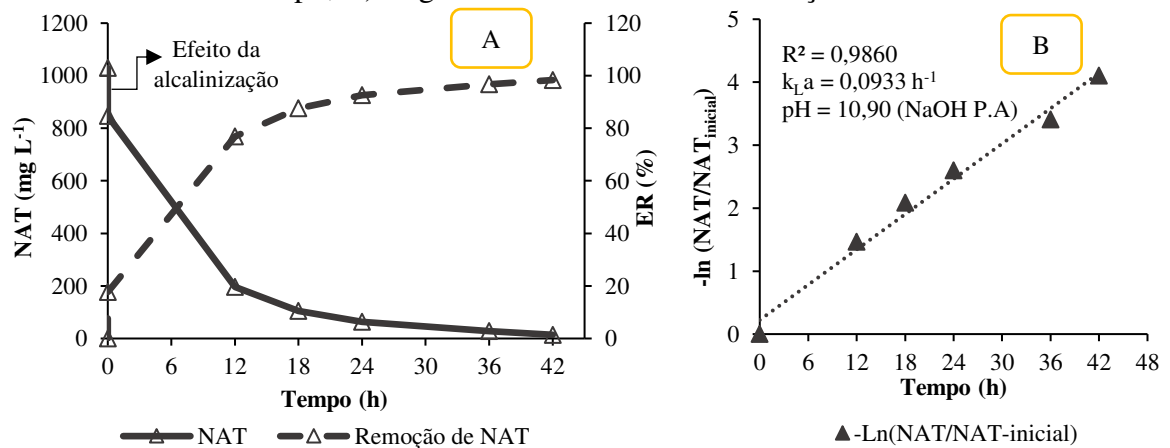
Figura 49 – Desempenho do Experimento 3: A) Comportamento e remoção de NAT ao longo do tempo; B) Logaritmo da razão da concentração de NAT



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; ER – Eficiência de Remoção.

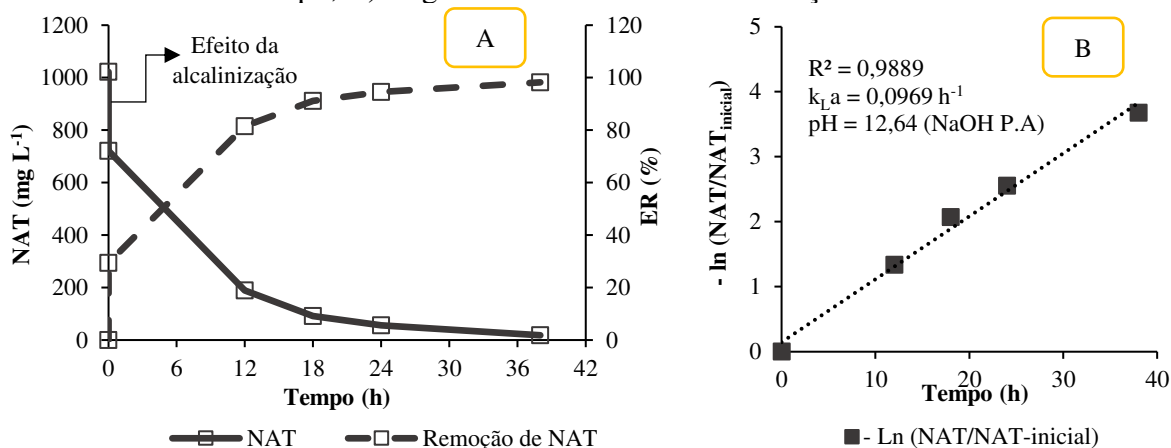
Figura 50 – Desempenho do Experimento 4: A) Comportamento e remoção de NAT ao longo do tempo; B) Logaritmo da razão da concentração de NAT



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; ER – Eficiência de Remoção.

Figura 51 – Desempenho do Experimento 5: A) Comportamento e remoção de NAT ao longo do tempo; B) Logaritmo da razão da concentração de NAT



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; ER – Eficiência de Remoção.

Nos experimentos 2, 3, 4 e 5 (Figuras 48A, 49A, 50A e 51A), antes da operação da torre de *air stripping*, houve reduções de NAT de aproximadamente 17%, 37%, 18%, e 29%, de modo respectivo, decorrentes da prévia adição e homogeneização dos compostos alcalinizantes (CH-I ou NaOH P.A) no lixiviado, que resultou na elevação do pH para  $10 \pm 1$  ou  $12 \pm 1$ . Em virtude disso, ocorreu um predomínio de NH<sub>3</sub> no meio aquoso, que representou mais de 97% das concentrações de NAT, apresentando teores estipulados com base na Equação 7 (ver subseção 3.3.2) de 875 mgNH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (Exp-2), 657 mgNH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (Exp-3), 823 mgNH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (Exp-4) e 720 mgNH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (Exp-5). Santos *et al.* (2020) também observaram esse efeito após elevar para 12 o pH do lixiviado do Aterro Sanitário de Gramacho (Rio de Janeiro, Brasil) com cal hidratada, obtendo remoção inicial de 15% de NAT.

Nas Figuras 47A, 48A, 49A, 50A e 51A, pode-se notar que, as eficiências de remoção de NAT aumentaram com o decorrer do tempo, atingindo em t = 144 h (Exp-1), t = 66 h (Exp-2), t = 42 h (Exp-3), t = 42 h (Exp-4) e t = 38 h (Exp-5) percentuais de 99%, 98%, 98%; 98%; e 97%, em relação às concentrações iniciais de 1.176, 903, 658, 847 e 721 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, respectivamente. Ao final de todos os experimentos as concentrações de NAT foram inferiores a 20 mg L<sup>-1</sup>, conforme recomendado pela legislação ambiental brasileira (CONAMA, 2011).

Em um tempo de residência de 9 h, pH = 10, temperatura de 30 °C e concentração inicial de 1.968 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, a eficiência alcançada no processo de *air stripping* tratando lixiviado bruto foi de 84% (BRASIL *et al.*, 2021). Santos *et al.* (2020) investigaram uma torre de *air stripping* que removeu em média 98% NAT, com um tempo de operação de 4 a 9 dias, variando os valores de pH e os fluxos de lixiviado e do gás de arraste. Utilizando tanques de *stripping* de 250 L, sem correção de pH e tempos de detenção entre 17 e 25 dias, a remoção de NAT variou

de 47 a 58% (FELICI *et al.*, 2019). Com pH = 8,20 e um período de retenção de 36 h, o processo de areação proposto por De, Hazra e Dutta (2017) removeu cerca de 96% de NAT do lixiviado. Aplicando condições otimizadas em um reator (escala de laboratório) de extração de amônia, Hanira *et al.* (2017b) alcançaram eficiência de 76% de NAT ao tratarem lixiviado bruto. Esse efluente também foi aerado em uma coluna de 2 L, com uma vazão de ar de 2 L min<sup>-1</sup>, por 24 h e pH iguais a 8,50; 10 e 11, sendo obtidas remoções de NAT de aproximadamente 30, 85 e 95%, respectivamente (EL-GOHARY; KAMEL, 2016). Gomes (2016) ainda aplicou o processo de *air stripping* para tratar 10 L de lixiviado sem ajuste de pH e temperatura, usando uma vazão de ar de 240 L h<sup>-1</sup> e tempo de residência de 48 horas. Nessas condições experimentais, as remoções de NAT foram superiores a 90%. Cotman e Gotvajn (2010) aeraram 1 L de lixiviado bruto, em recipiente de vidro, com concentração inicial de 1.400 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, fluxo de ar de 120 L h<sup>-1</sup>, durante 24 h e pH = 11, e obtiveram um desempenho quanto à remoção de NAT de 96%.

Observou-se que a aplicação da CH-I comercial e do NaOH P.A no lixiviado otimizou o desempenho da torre de *air stripping*, reduzindo seu tempo de operação em mais de 75 h nos experimentos 2, 3, 4 e 5 (Figuras 48A, 49A, 50A e 51A) em comparação ao Exp-1 (Figura 47A). Isso foi possível devido ao deslocamento de equilíbrio da reação representada pela Equação 1 (subseção 2.1.4) para a direita, que resultou no aumento da pressão de vapor do gás NH<sub>3</sub>, facilitando, dessa forma, a entrada de bolhas de ar e a sua volatilização à atmosfera (GUO *et al.*, 2010; FERRAZ; POVINELLI; VIEIRA, 2013; ZHU *et al.*, 2017).

Também, verificou-se que, após 12 h do início dos Exp-2, Exp-3, Exp-4 e Exp-5, as remoções de NAT foram maiores que 75%. Entretanto, no Exp-1, durante o mesmo tempo, a eficiência foi de apenas 20%. Essa diferença de 55% no desempenho dos experimentos ocorreu devido à influência do pH dos efluentes na operação da torre de *air stripping* (KHOI *et al.*, 2021; BRASIL *et al.*, 2021).

Nos experimentos 2, 3, 4 e 5, constatou-se que, em 12 h < t ≤ 66 h, a remoção de NAT aconteceu em menor proporcionalidade, mantendo-se praticamente constante, assim como observado no Exp-1 em 72 h < t ≤ 144 h. Esse comportamento tem relação direta com o teor de NH<sub>3</sub> disponível no meio, ou seja, quanto maior sua concentração inicial, maiores são as taxas de transferências de massa líquido/gás na torre e as eficiências de remoção (MARTTINEN *et al.*, 2002; GOMES, 2016).

De acordo com as Figuras 47B, 48B, 49B, 50B e 51B, as taxas de remoção de NAT expressas pelos coeficientes k<sub>La</sub> foram de 0,030 h<sup>-1</sup>; 0,059 h<sup>-1</sup>; 0,091 h<sup>-1</sup>; 0,093 h<sup>-1</sup>; e 0,097 h<sup>-1</sup>, respectivamente. Observou-se que, as relações lineares tiveram bons coeficientes de

determinação ( $R^2 \geq 0,95$ ) e o  $k_{LA}$  aumentou entre duas e três vezes ao comparar o Exp-1 com os experimentos 2, 3, 4 e 5, nos quais o pH inicial do lixiviado foi ajustado para  $10 \pm 1$  ou  $12 \pm 1$ . Desse modo, pode-se inferir que, as maiores taxas de remoção de NAT foram obtidas para os lixiviados alcalinizados (bateladas 2, 3, 4 e 5), confirmando que o pH foi um fator determinante na remoção de  $NH_3$ . Além disso, a remoção de NAT de todos os experimentos do *air stripping* seguiu a cinética de primeira ordem, conforme relatado em outros estudos (FERRAZ; POVINELLI; VIEIRA, 2013; GOMES, 2016; HOSSINI *et al.*, 2016; BRASIL *et al.*, 2021; JURCZYK; KOC- JURCZYK; MASŁOŃ, 2020).

Os resultados de eficiência e os valores de  $k_{LA}$  determinados nesta pesquisa foram comparados com os citados por outros autores que aplicaram o tratamento de *air stripping* para a redução de NAT em meio líquido, encontrando-se de maneira resumida na Tabela 28. Segundo Kim, Kim e Lee (2021), é difícil fazer essas comparações, pois as diferenças verificadas estão associadas à área interfacial das torres, parâmetro que varia com a configuração e material de recheio adotados em projeto.

Tabela 28 – Desempenho e taxas de remoção de NAT ( $k_{LA}$ ) determinadas nesta pesquisa em relação às evidenciadas por outros autores

Referência	pH	VLT	T	$Q_{ar}$	NAT <sub>inicial</sub>	NAT <sub>final</sub>	NAT <sub>Remoção</sub>	$k_{LA}$	t
	(-)	(L)	(°C)	(L h <sup>-1</sup> )	(mg L <sup>-1</sup> )	(mg L <sup>-1</sup> )	(%)	(h <sup>-1</sup> )	(h)
Exp-1	8,56	20	23	8.400	1.176	14	99	0,030	144
Exp-2	10,82	20	22	8.400	903	14	98	0,059	66
Exp-3	12,05	20	20	8.400	658	17	98	0,091	42
Exp-4	10,90	20	21	8.400	847	14	98	0,093	42
Exp-5	12,64	20	21	8.400	721	18	97	0,097	38
Souto (2009)	11	12	25	3.600	1.900	0	100	0,068	144
Guo <i>et al.</i> (2010)	11	10	N.A	900	1.350	150	89	0,122	18
Nurisepehr <i>et al.</i> (2012)	10	2	N.A	1.500	1.480	1.000	32	0,013	30
Ferraz, Povinelli e Vieira (2013)	11	12	25	4.500	830	10	99	0,180	24
Zhu <i>et al.</i> (2017)	10	0,7	25	375	128	81	37	0,001	6
	12	0,7	25	375	128	32	75	0,004	6
Kim, Kim e Lee (2021)	8,5	100	70	26.200	1.100	407	63	0,222	6
Brasil <i>et al.</i> (2021)	10	9	30	260	1.968	315	84	0,185	9

Fonte: Autoria própria (2022)

Legenda: pH – potencial hidrogeniônico; VLT – Volume de Lixiviado Tratado; T – Temperatura;  $Q_{ar}$  – vazão de ar; NAT – Nitrogênio Amonical Total; t – tempo de operação; N.A – Não Analisado.

#### 4.2.1.5 Análise do cromo, cobre e níquel

Na Tabela 29, encontram-se os resultados de Cr, Cu e Ni total determinados antes e após o tratamento na torre de *air stripping*. Foi verificado que os teores dos mencionados elementos aumentaram no efluente final de todos os experimentos e apresentaram a seguinte ordem de abundância: Cu > Cr > Ni. Isso pode ter ocorrido pelo motivo já exposto para o indicador DQO, ou seja, o efeito da evaporação da água presente no lixiviado.

Tabela 29 – Resultados médios (n=3) dos elementos Cr, Cu e Ni

Indicador	Exp-1		Exp-2		Exp-3		Exp-4		Exp-5	
	C <sub>0 h</sub>	C <sub>144 h</sub>	C <sub>0 h</sub>	C <sub>66 h</sub>	C <sub>0 h</sub>	C <sub>42 h</sub>	C <sub>0 h</sub>	C <sub>42 h</sub>	C <sub>0 h</sub>	C <sub>38 h</sub>
	LB	LT	LA	LT	LA	LT	LA	LT	LA	LT
Cr (mg L <sup>-1</sup> )	0,65	1,86	0,30	0,43	0,26	0,38	0,50	0,44	0,49	0,50
Cu (mg L <sup>-1</sup> )	1,29	4,40	0,20	1,66	0,22	1,47	0,24	1,12	0,25	1,93
Ni (mg L <sup>-1</sup> )	0,40	0,49	0,32	0,33	0,13	0,30	0,33	0,36	0,32	0,33

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: Cr – cromo; Cu – cobre; Ni – níquel; LB – Lixiviado Bruto; LT – Lixiviado Tratado; LA – Lixiviado Alcalinizado.

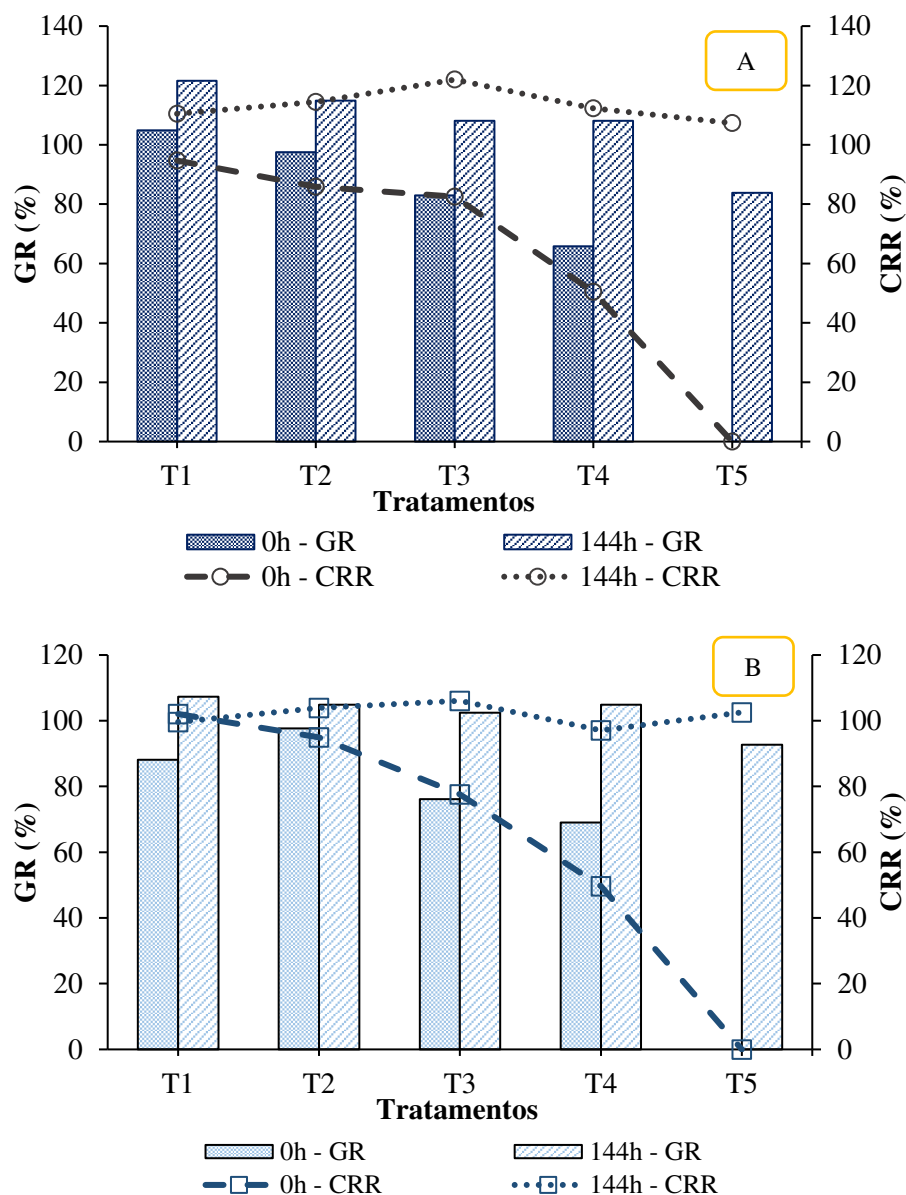
Dentre os aumentos constatados na Tabela 29, o Cu se destacou por apresentar percentuais de 241% (Exp-1), 730% (Exp-2), 568% (Exp-3), 367% (Exp-4) e 672% (Exp-5). A Resolução n. 430 (CONAMA, 2011) estabelece para o Cu e Ni Valores Máximos Permitidos (VMP) de 1 e 2 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, estando todos os teores de Cu em desacordo com o referido padrão de lançamento. Entretanto, a Resolução n. 357 (CONAMA, 2005), mais restritiva, institui para corpos d'água doce classe 3, os VMP de 0,05 mg L<sup>-1</sup> (Cr); 0,013 mg L<sup>-1</sup> (Cu) e 0,025 mg L<sup>-1</sup> (Ni), os quais são inferiores aos aferidos nos lixividos tratados dos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5. Diante disso, pode-se entender que, a torre de *air stripping* não demonstrou ser tecnicamente e ambientalmente viável para a remoção de Cr, Cu e Ni do lixiviado do ASCG.

#### 4.2.1.6 Efeitos fitotóxicológicos do lixiviado – Experimento 1

Os efeitos fitotóxicológicos do lixiviado bruto e tratado pela torre *air stripping* em *A. cepa* e *B. oleracea*, referentes ao experimento 1, estão ilustrados nas Figuras 52A e 52B. Esses resultados expressam em percentagem a Germinação Relativa (GR) e o Crescimento Relativo das Raízes (CRR) considerando a amostra controle (água destilada).



Figura 52 – Germinação relativa e crescimento relativo das raízes determinados para o lixiviado do experimento 1: A) *Allium cepa*; B) *Brassica oleracea*



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Analisando as Figuras 52A e 52B, especificamente no  $t = 0$  h, notou-se comportamentos decrescentes da GR e do CRR para as duas sementes analisadas, resultantes do aumento das concentrações de lixiviado nos Tratamentos T1 (1%), T2 (2%), T3 (4%), T4 (8%) e T5 (16%), assim como da presença de poluentes em altos teores (SRIVASTAVA; KUMAR; SING, 2014; KLAUCK; RODRIGUES; SILVA, 2015; SRIVASTAVA; SING, 2020), do tempo de exposição das sementes e do estresse ambiental (LI *et al.*, 2015). Resultados semelhantes foram observados por Nascimento (2021) e Klauck, Rodrigues e Silva (2015) ao estudarem a fitotoxicidade de lixiviados de aterros sanitários utilizando *B. oleracea* e *A. cepa*, respectivamente.

Na Figura 52A, a GR e o CRR determinados para a espécie *A. cepa* variaram de 0 a 105% e 0 a 95% em  $t = 0$  h, e de 84 a 122% e 107 a 122% em  $t = 144$  h, respectivamente. No T5 ( $t = 0$  h), constatou-se efeito inibitório máximo da germinação e crescimento das raízes de *A. cepa*, que pode ter sido causado pela toxicidade do NAT, visto que a concentração inicial desse poluente no experimento 1 foi de  $1.176 \text{ mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ . Compostos de nitrogênio em excesso, a exemplo do NAT, podem ser tóxicos e inibir a germinação e crescimento das plantas (BOŻYM; KRÓL; MIZERNA, 2021). Comportamento similar ao reportado foi verificado para a *B. oleracea* (Figura 52B), com valores de GR oscilando nas faixas de 0 a 98% ( $t = 0$  h) e 93 a 107% ( $t = 144$  h); e de CRR de 0 a 102% ( $t = 0$  h) e 97 a 106% ( $t = 144$  h).

Com base nas Análises de Variância (ANOVA) fatoriais mostradas no APÊNDICE D, é possível verificar que, as médias da GR e do CRR das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* determinadas para as diferentes concentrações de lixiviado (T1 ao T5) apresentaram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre si, estando representadas nas Tabelas 30 e 31 por meio do teste de Tukey. Percebeu-se que, nos Tratamentos T4 e T5, os valores de GR e CRR diferiram significativamente ( $p < 0,05$ ) dos demais quando se utilizou o lixiviado bruto ( $t = 0$  h). Isso transcorreu devido à constatação do efeito máximo de inibição (GR e CRR = 0%) ocasionado pelo excesso de poluentes no lixiviado.

De acordo com o APÊNDICE D, as médias da GR não diferiram significativamente ( $p \geq 0,05$ ) entre as sementes avaliadas, comportamento análogo ao verificado para os valores de CRR. No entanto, é importante investigar mais de uma espécie vegetal em estudos de toxicidade, a fim de identificar os reais impactos negativos que podem ser causados pelo lançamento de efluentes nos corpos receptores.

Tabela 30 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial da germinação relativa (Experimento 1)

Tratamento	GR da <i>A. cepa</i> (%)		GR da <i>B. oleracea</i> (%)	
	LB ( $t = 0$ h)	LT ( $t = 144$ h)	LB ( $t = 0$ h)	LT ( $t = 144$ h)
T1	104,85 A* a**	121,62 A a	88,09 A a	107,29 A a
T2	97,54 A a	114,82 A a	97,62 A a	104,85 A a
T3	82,91 A b	108,11 A ab	76,19 A a	102,41 A a
T4	65,84 A c	108,11 A ab	69,05 A a	104,85 A a
T5	0,00 A d	83,78 B b	0,00 A b	92,67 B a

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: GR – Germinação Relativa; LA – Lixiviado Alcalinizado; LT – Lixiviado Tratado; \* Médias seguidas por letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ); \*\* Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ).

Tabela 31 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial do crescimento relativo das raízes (Experimento 1)

Tratamento	CRR de <i>A. cepa</i> (%)		CRR de <i>B. oleracea</i> (%)	
	LB (t = 0 h)	LT (t = 144 h)	LB (t = 0 h)	LT (t = 144 h)
T1	94,42 A* a**	110,82 A a	101,68 A a	99,65 A a
T2	85,83 A a	114,48 A a	94,95 A a	103,88 A a
T3	82,57 A a	121,96 BC a	77,59 A ab	106,07 C a
T4	50,16 A b	112,33 BC a	49,82 A b	97,25 C a
T5	0,00 A c	107,30 B a	0,00 A c	102,57 B a

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: CRR – Crescimento Relativo das Raízes; LA – Lixiviado Alcalinizado; LT – Lixiviado Tratado; \* Médias seguidas por letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ); \*\* Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ).

Observou-se que, para ambas as sementes analisadas (Figura 52), todos os tratamentos tiveram aumentos na GR e no CRR quando comparados os resultados de t = 0 h (lixiviado bruto) com t = 144 h (lixiviado tratado), destacando-se o T4 (8% de lixiviado) e o T5 (16% de lixiviado), com crescimentos superiores a 50%. Isso demonstra que, a remoção de aproximadamente 99% de NAT (Figura 47A), por *air stripping*, gerou um efluente com menor potencial tóxico ao meio ambiente. Esses resultados são comprovados nas Tabelas 30 e 31, em que foram identificadas diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias da GR e do CRR do lixiviado bruto e tratado, nos T4 e T5.

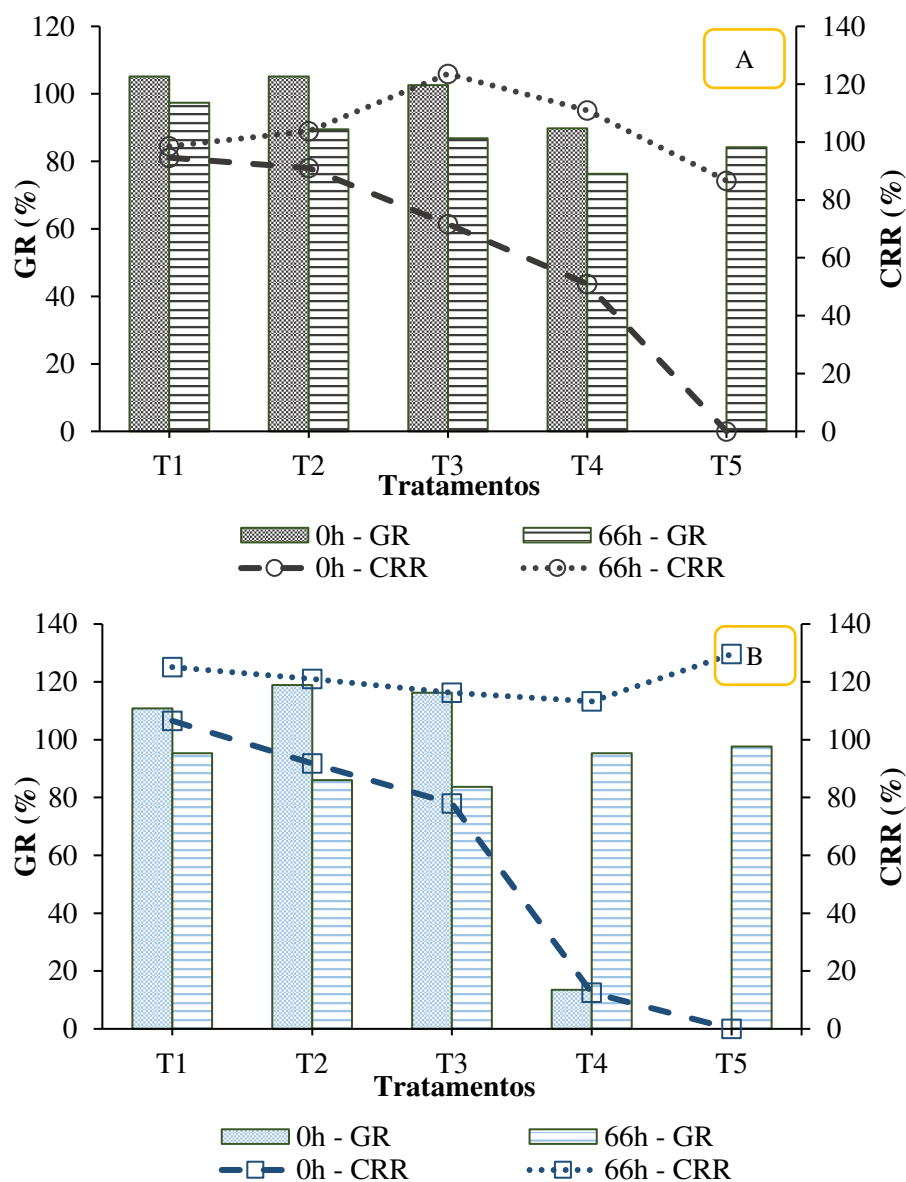
Embora as médias da GR e do CRR das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea*, nos T1 e T2, apresentem diferenças em valores absolutos, tanto em t = 0 h (lixiviado bruto) quanto em t = 144 h (lixiviado tratado), pode-se afirmar que não foram estatisticamente diferentes (Tabelas 30 e 31). Isso decorreu em virtude das baixas concentrações (1% e 2%) de lixiviados utilizadas nos supracitados Tratamentos. Além do mais, em t = 144 h, verificou-se valores de GR e CRR maiores que 100% (Figura 52), indicando efeito estimulante à germinação e ao crescimento de raízes (SOBIK-SZOŁTYSEK; WYSTALSKA, 2019), que pode ter ocorrido em razão dos teores de matéria orgânica (DQO), NAT e metais pesados no meio líquido estarem favoráveis ao desenvolvimento das sementes (LI *et al.*, 2017; ZULKEPLI *et al.*, 2019; BOŻYM; KRÓL; MIZERNA, 2021).

#### 4.2.1.7 Efeitos fitotóxicológicos do lixiviado – Experimento 2

Os resultados de GR e CRR para as espécies vegetais *A. cepa* e *B. oleracea*, antes e após o tratamento do lixiviado na torre de *air stripping* (experimento 2), estão mostrados nas Figuras 53A e 53B. Já no APÊNDICE E, são apresentados os fatores e as interações que influenciaram

significativamente ( $p < 0,05$ ) as médias da GR e do CRR. Aquelas que diferiram estatisticamente entre si, encontram-se nas Tabelas 32 e 33.

Figura 53 – Germinação relativa e crescimento relativo das raízes determinados para o lixiviado do experimento 2: A) *Allium cepa*; B) *Brassica oleracea*



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Para o lixiviado alcalinizado com CH-I até pH igual a 10,82 ( $t = 0$  h), a GR e o CRR das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* variaram nas faixas de 0 a 119% e 0 a 106%, de modo respectivo. Quanto ao lixiviado tratado ( $t = 66$  h), as oscilações da germinação e do crescimento relativo das raízes, entre os T1 ao T5, foram de  $86,83 \pm 7,67\%$  (média  $\pm$  desvio padrão) e  $104,69 \pm 13,79\%$ , respectivamente. Observaram-se pequenas variações entre os valores de GR e do CRR em  $t = 66$  h, inclusive suas médias entre colunas foram estatisticamente iguais ( $p \geq 0,05$ )

(ver Tabelas 32 e 33), evidenciando que os lixiviados tratados por *air stripping*, nos T1 ao T5, não causaram fitotoxicidade às sementes estudadas (SOBIK-SZOŁTYSEK; WYSTALSKA, 2019).

Tabela 32 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial da germinação relativa (Experimento 2)

Tratamento	GR da <i>A. cepa</i> (%)		GR da <i>B. oleracea</i> (%)	
	LA (t = 0 h)	LT (t = 66 h)	LA (t = 0 h)	LT (t = 66 h)
T1	105,13 A a	97,34 A a	110,84 A a	95,37 A a
T2	105,13 A a	89,45 A a	118,95 A a	86,07 A a
T3	102,56 A a	86,82 A a	116,24 A a	83,74 A a
T4	89,74 A a	76,29 A a	13,52 B bc	95,37 A a
T5	0,00 A b	84,19 B a	0,00 A c	97,70 B a

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: LA – Lixiviado Alcalinizado; LT – Lixiviado Tratado; \* Médias seguidas por letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ); \*\* Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ).

Tabela 33 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial do crescimento relativo das raízes (Experimento 2)

Tratamento	CRR da <i>A. cepa</i> (%)		CRR da <i>B. oleracea</i> (%)	
	LA (t = 0 h)	LT (t = 66 h)	LA (t = 0 h)	LT (t = 66 h)
T1	94,60 A a	98,60 A a	106,54 AB a	125,12 B a
T2	91,05 A a	103,73 A a	91,76 A a	120,97 A a
T3	71,64 A a	123,60 A a	77,98 A a	116,25 A a
T4	51,02 A a	110,89 B a	12,48 C bc	113,23 B a
T5	0,00 A b	86,63 B a	0,00 A c	129,59 C a

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: LA – Lixiviado Alcalinizado; LT – Lixiviado Tratado; \* Médias seguidas por letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ); \*\* Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ).

As maiores percentagens da GR e do CRR para a *A. cepa* e a *B. oleracea*, em t = 0 h, foram registradas nos tratamentos T1 (1%), T2 (2%) e T3 (4%), enquanto as menores ocorreram nos T4 (8%) e T5 (16%), como visto nas Figuras 53A e 53B. Desse modo, houve um decréscimo desses índices à medida que as frações de lixiviado aumentaram, sendo verificado no T5 (t = 0 h) efeito inibitório máximo (GR e CRR = 0%), assim como observado no experimento 1, que pode ser por causa das altas concentrações de poluentes existentes no lixiviado alcalinizado, principalmente NAT. Cheng e Chu (2007) e Reis *et al.* (2017) concluíram que a fitotoxicidade causada pelo lixiviado é atribuída à quantidade excessiva de NAT e sais.

Diante do exposto, a remoção de 98% de NAT (Figura 48A) e 17,34% de condutividade elétrica ( $CE_{\text{inicial}} = 26,58 \text{ mS cm}^{-1}$  e  $CE_{\text{final}} = 21,97 \text{ mS cm}^{-1}$ ), nos lixiviados pré e pós-tratado

do experimento 2, contribuíram para a geração de um efluente com menor grau de toxicidade. Essa afirmativa está em concordância com as médias significativas demonstradas nas Tabelas 32 e 33, no T4 e/ou T5, pois, ao comparar os valores do lixiviado alcalinizado ( $t = 0$  h) com o tratado ( $t = 66$  h), a GR da *A. cepa* passou de 0 para 84% (T5); e as da *B. oleracea* aumentaram de 13,52 para 95,37% (T4) e de 0 para 98% (T5). Essas constatações também se aplicam ao CRR de ambas as sementes estudadas, nos T4 e T5, conforme exposto na Tabela 33.

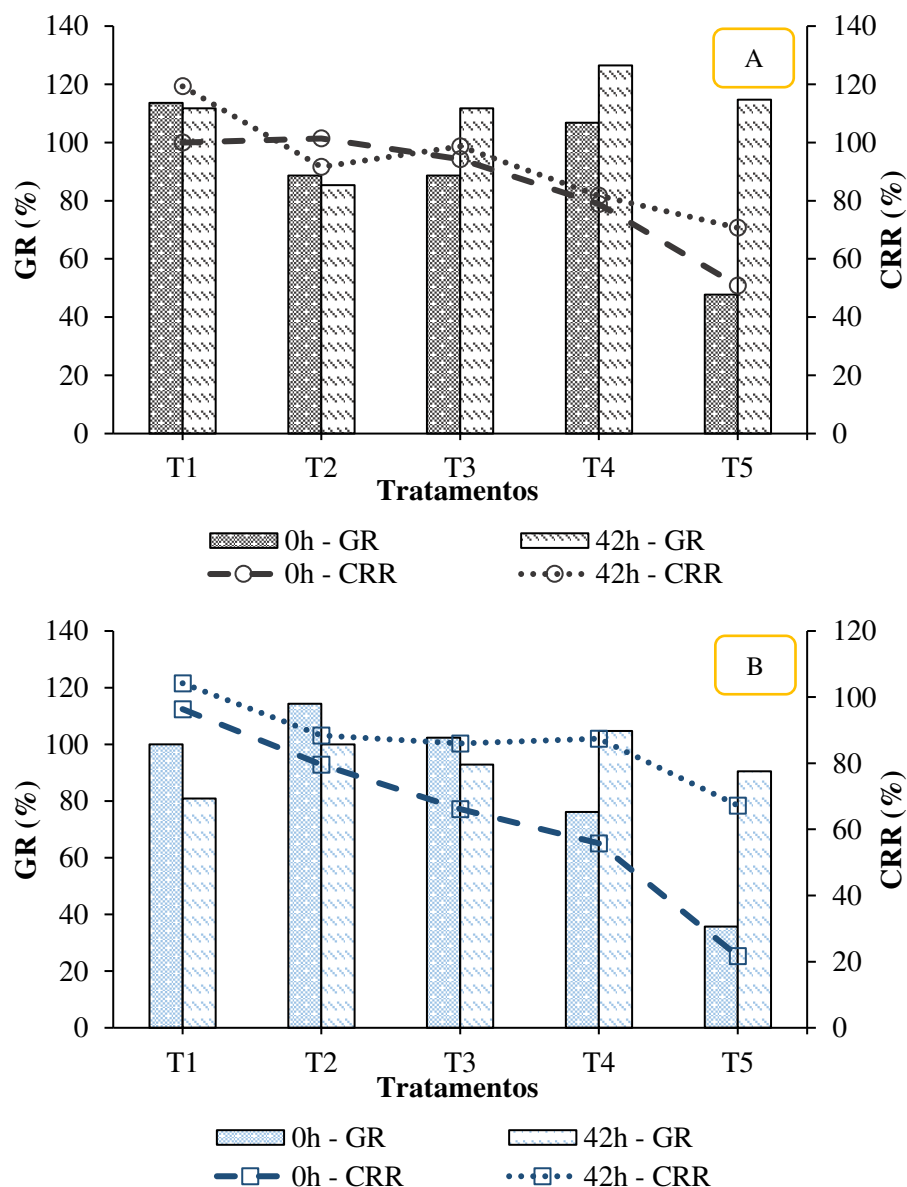
Ainda com base nas Tabelas 32 e 33, pode-se deduzir que, em  $t = 0$  h e  $t = 66$  h, nos T1 ao T3, os valores de GR e CRR foram estatisticamente iguais ( $p \geq 0,05$ ) para os dois tipos de sementes vegetais investigados, com exceção do CRR = 125,12% (T1 – *B. oleracea*) que diferiu estatisticamente dos CRR = 94,60 e 98,60% (T1 – *A. cepa*), como observado na Tabela 33. Apesar dessas diferenças significativas, os resultados do CRR no T1 ficaram entre 94,00 e 125,00%, o que representa estímulo à germinação e ao crescimento das raízes de *A. cepa* e *B. oleracea* (NASCIMENTO, 2021).

#### 4.2.1.8 Efeitos fitotóxicológicos do lixiviado – Experimento 3

Em relação ao experimento 3, os índices de GR e CRR das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea*, para os lixiviados alcalinizado com CH-I e tratado, estão ilustrados na Figura 54. No APÊNDICE F, apresentam-se os fatores que foram estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ) pela ANOVA fatorial. Nas Tabelas 34 e 35, encontram-se representadas as médias da GR e do CRR que diferiram significativamente pelo teste de Tukey ( $\alpha = 5\%$ ).

No que se refere ao lixiviado alcalinizado com CH-I ( $t = 0$  h), as oscilações nos valores de GR foram de  $89,08 \pm 25,64\%$  (*A. cepa*) e  $85 \pm 31,18\%$  (*B. oleracea*), constatando-se médias significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ), especialmente entre o T5 e os demais Tratamentos (Tabela 34), devido à ação inibitória na germinação das sementes. Quando se utilizou o lixiviado tratado ( $t = 42$  h), as médias da GR de *A. cepa* e *B. oleracea* variaram de  $110 \pm 15\%$  (média  $\pm$  desvio padrão) e  $93,81 \pm 9,16\%$ , de modo respectivo, não havendo, desse modo, diferenças estatísticas ( $p > 0,05$ ), como visto na Tabela 34. A partir desses resultados, identificou-se aumentos significativos, maiores que 140%, ao equiparar as percentagens da GR de ambas as sementes, nos tempos 0 h e 42 h, para o T5 (Tabela 34).

Figura 54 – Germinação relativa e crescimento relativo das raízes determinados para o lixiviado do Experimento 3: A) *Allium cepa*; B) *Brassica oleracea*



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Tabela 34 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial da germinação relativa (Experimento 3)

Tratamento	GR da <i>A. cepa</i> (%)		GR da <i>B. oleracea</i> (%)	
	LA (t = 0 h)	LT (t = 42 h)	LA (t = 0 h)	LT (t = 42 h)
T1	113,61 A a	111,80 AB a	100,00 AB a	80,95 B a
T2	88,62 A a	85,32 A a	114,29 A a	100,00 A a
T3	88,62 A a	111,80 A a	102,38 A a	92,86 A a
T4	106,79 AB a	126,51 A a	76,19 B b	104,76 AB a
T5	47,71 AC b	114,74 B a	35,71 C c	90,48 AB a

Fonte: Dados da pesquisa (2021)

Legenda: GR – Germinação Relativa; LA – Lixiviado Alcalinizado; LT – Lixiviado Tratado; \* Médias seguidas por letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ); \*\* Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ).

Tabela 35 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial do CRR (Experimento 3)

Tratamento	CRR <i>A. cepa</i> (%)		CRR <i>B. oleracea</i> (%)	
	LA (t = 0 h)	LT (t = 42 h)	LA (t = 0 h)	LT (t = 42 h)
T1	99,90 AB a	119,29 A a	96,07 B a	104,19 AB a
T2	101,38 A a	91,60 A abc	79,61 A abc	88,37 A ab
T3	94,49 A a	98,35 A abc	66,46 B bc	85,98 AB ab
T4	78,83 A ab	81,74 A bc	55,79 A c	87,44 A ab
T5	50,69 AB b	70,70 A c	21,72 B d	67,25 A b

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: CRR – Crescimento Relativo das Raízes; LA – Lixiviado Alcalinizado; LT – Lixiviado Tratado; \* Médias seguidas por letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ); \*\* Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ).

Outro fato que pode ser visto na Tabela 34, diz respeito aos valores entre colunas de GR do T4, por exemplo, são maiores que os apresentados nos T2 e T3 para a *A. cepa* (t = 0 h e t = 42 h) e a *B. oleracea* (t = 42 h), mesmo contendo 8% de lixiviado alcalinizado ou tratado. O motivo desse acontecimento corresponde, provavelmente, a maior disponibilidade de nutrientes no meio, que favorece o processo de germinação das sementes (NASCIMENTO, 2021). No entanto, tais resultados não foram estatisticamente diferentes ( $p \geq 0,05$ ).

Para o CRR da *A. cepa* (Figura 54A), determinou-se valores entre 78 e 119,29% nos T1 ao T4, e cerca de 51% (t = 0 h) e 71% (t = 144 h) no T5. Já para a *B. oleracea*, os resultados de CRR no T5 foram aproximadamente 22% (t = 0 h) e 67% (t = 144 h), que resultou um aumento estatisticamente significativo de 210% (Tabela 35). Portanto, a remoção de NAT de 97,50% (Figura 48A) reduziu satisfatoriamente o potencial tóxico do lixiviado alcalinizado com CH-I.

No experimento 3, as maiores inibições da germinação e crescimento das raízes das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* ocorreram nos T4 e/ou T5, principalmente em t = 0 h, cujos tratamentos apresentavam 8% e 16% de lixiviado (Figuras 54A e 54B). Nos T1, T2 e T3, devido às concentrações volumétricas dos lixiviados alcalinizado e tratado serem menores e variarem entre 1 e 4%, os valores de GR e CRR foram consideravelmente estimulados e estatisticamente iguais ( $p > 0,05$ ). O estímulo ocorre em virtude da diluição de poluentes tóxicos e melhor aproveitamento dos nutrientes pelas sementes (ARUNBABU, INDU e RAMASAMY, 2017; WDOWCZYK; SZYMAŃSKA-PULIKOWSKA, 2021).

Esses resultados ainda sugerem que a inibição da germinação e crescimento das raízes de *A. cepa* e *B. oleracea* foram dependentes da concentração de lixiviado avaliada, fato similar ao relatado por Nascimento (2021) e Klauck *et al.* (2017a). Por outro lado, autores que estudaram espécies vegetais distintas das analisadas neste estudo, como *Lactuca sativa* (alface), *Canabbis sativa* L. (maconha), *Vigna unguiculata* (L.) Walp. (feijão-caupi), *Zea mays* L.



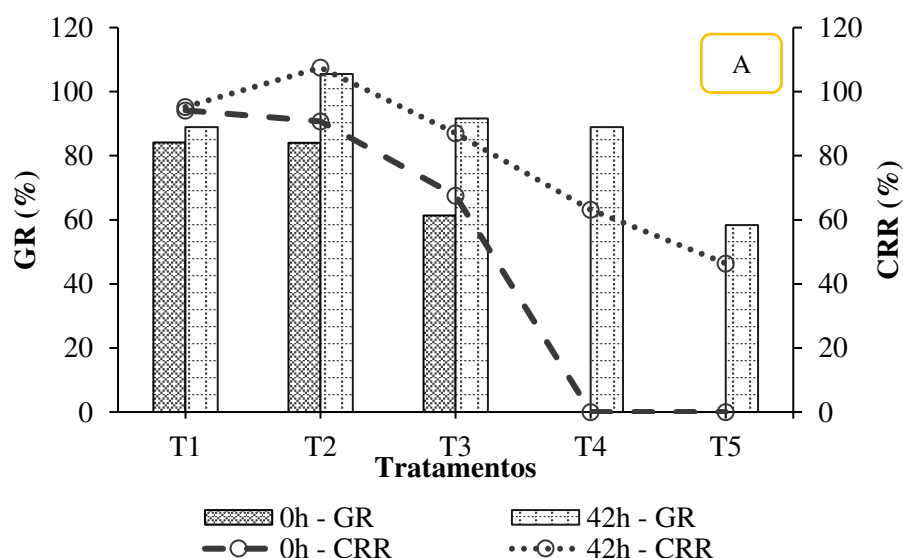
(milho) e *Lycopersicon esculentum* (tomate), também, verificaram comportamento análogo ao mencionado (COLOMBO *et al.*, 2019; VAVERKOVÁ *et al.*, 2019; ARUNBABU, INDU e RAMASAMY, 2017; LI *et al.*, 2017).

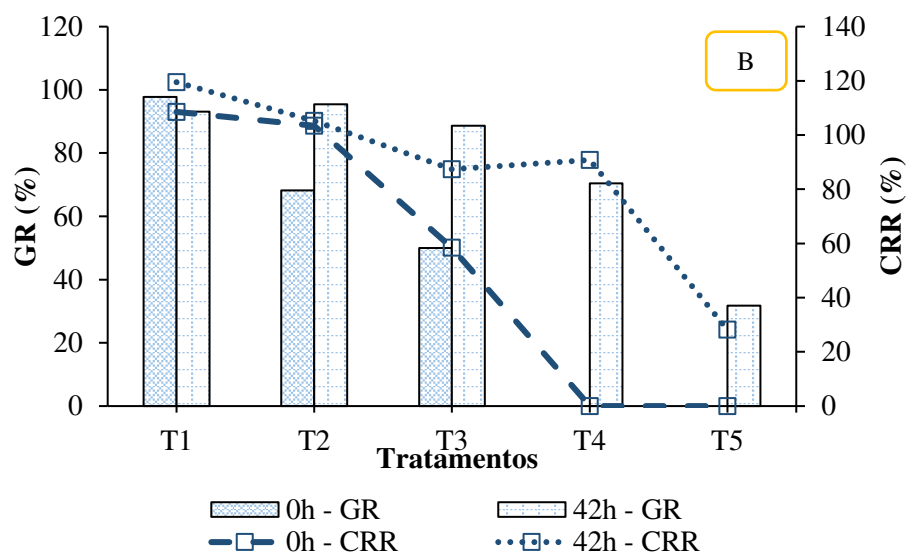
Ademais, os valores de GR e CRR (Figura 54) no T5 e em t = 0 h foram maiores que os determinados nos experimentos 1 e 2. Isso pode ter acontecido em função da prévia alcalinização do lixiviado com CH-I, que promoveu uma remoção de 37% da concentração inicial de NAT (ver Figura 49A), além de introduzir cálcio e magnésio no meio líquido, elementos nutritivos essenciais para o desenvolvimento de sementes quando expostas em baixas concentrações (AWASTHI; PANDEY e KHAN, 2017).

#### 4.2.1.9 Efeitos fitotóxicológicos do lixiviado – Experimento 4

As porcentagens de GR e CRR determinadas para as sementes de *A. cepa* e *B. oleracea*, em t = 0 h e t = 42 h, nas diferentes concentrações de lixiviado (1 a 16%), são mostradas na Figura 55. Entre os T1 ao T3 foram encontrados valores de  $49\% < GR \leq 105\%$  (Figura 55A) e de  $58\% < CRR \leq 119\%$  (Figura 55B). No T4 e/ou T5, em t = 0 h, houve a total inibição da GR e do CRR das sementes *A. cepa* e *B. oleracea*, revelando que o lixiviado alcalinizado com NaOH P.A até pH = 10,90 teve impacto fitotóxico significativo nas sementes estudadas, ocorrendo também para os lixiviados bruto (Exp-1) e com a CH-I (Exp-2 e Exp-3).

Figura 55 – Germinação relativa e crescimento relativo das raízes determinados para o lixiviado do Experimento 4: A) *Allium cepa*; B) *Brassica oleracea*





Fonte: Dados da pesquisa (2022)

De modo geral, tanto para o lixiviado alcalinizado ( $t = 0$  h) quanto para o tratado ( $t = 42$  h), os índices de GR e CRR das sementes analisadas foram diretamente afetados com o aumento das concentrações nos T1 ao T5, exibindo uma tendência de declínio. Nos três primeiros Tratamentos, o potencial tóxico do lixiviado foi menor, enquanto, nos T4 e T5 foi consideravelmente maior, havendo, em alguns casos, a completa inibição da germinação e crescimento das raízes de *A. cepa* e *B. oleracea* (Figuras 55A e 55B). Isso se deve à presença, nos T4 e T5, de poluentes em altas concentrações, como NAT, AT e sais. Observações semelhantes foram descritas por Colombo *et al.* (2019), Zulkepli *et al.* (2019), e Palm *et al.* (2022) ao analisarem sementes de *L. sativa*, *Vigna radiata* (feijão mungu) e *Sinapis alba* (mostarda-branca), respectivamente.

Arunbabu, Indu e Ramasamy (2017) destacam que as totais inibições na germinação são resultantes da alta sensibilidade das sementes ao estresse ambiental, ocasionado pelo excesso de contaminantes no lixiviado. Isso causa danos no sistema de defesa, e, posteriormente, desequilíbrio no metabolismo das sementes (GUPTA; RAJAMANI, 2015). Kalčíková *et al.*, (2012) observaram que o lixiviado induziu uma inibição no comprimento da raiz de *Lens esculentum* (lentilha), *Triticum aestivum* (trigo) e *S. alba*, a qual foi dependente da concentração avaliada. Gupta e Rajamani (2015) também fizeram a mesma averiguação na germinação de sementes de *Vicia faba* (feijão-fava).

As ANOVA fatoriais dos dados de GR e CRR obtidos no experimento 4 estão apresentadas no APÊNDICE G. Logo, as médias que diferiram significativamente ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Tukey podem ser vistas nas Tabelas 36 e 37. Com base nessas análises estatísticas, verificou-se diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as médias dos valores de GR e CRR,

sejam entre Tratamentos ou quando as sementes foram expostas aos lixiviados alcalinizado ou tratado.

Tabela 36 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial da germinação relativa (Experimento 4)

Tratamento	GR da <i>A. cepa</i> (%)		GR da <i>B. oleracea</i> (%)	
	LA (t = 0 h)	LT (t = 42 h)	LA (t = 0 h)	LT (t = 42 h)
T1	83,33 A a	88,89 A a	97,71 A a	93,16 A a
T2	97,62 AB a	105,55 A a	68,16 B ab	95,43 AB a
T3	95,24 A a	91,67 A a	49,99 A b	88,62 A a
T4	50,00 A b	88,89 B a	0,00 C c	70,44 AB a
T5	0,00 A c	58,33 B a	0,00 A c	31,81 C b

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: LA – Lixiviado Alcalinizado; LT – Lixiviado Tratado; \* Médias seguidas por letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ); \*\* Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ).

Tabela 37 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial do crescimento relativo das raízes (Experimento 4)

Tratamento	CRR da <i>A. cepa</i> (%)		CRR da <i>B. oleracea</i> (%)	
	LA (t = 0 h)	LT (t = 42 h)	LA (t = 0 h)	LT (t = 42 h)
T1	92,13 A a	95,25 A ab	108,55 A a	119,49 A a
T2	77,76 A a	107,50 A a	103,34 A a	105,26 A a
T3	69,62 AB a	87,03 A b	58,46 B b	87,36 A a
T4	45,31 A b	62,19 A c	0,00 B c	90,80 C a
T5	0,00 A c	46,37 B d	0,00 A c	28,16 C b

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: LA – Lixiviado Alcalinizado; LT – Lixiviado Tratado; \* Médias seguidas por letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ); \*\* Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ).

O tratamento por *air stripping* ocasionou uma diminuição da fitotoxicidade do lixiviado do ASCG, atingindo valores de GR entre 31 e 89% e CRR na faixa de 28 a 91% quando as sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* foram umedecidas com lixiviado tratado (t = 42 h) e diluído nas concentrações volumétricas (v/v) de 8% (T4) e 16% (T5). Esses resultados foram estatisticamente significativos em relação aos determinados no t = 0 h (Tabelas 36 e 37).

Nas frações de 1% (T1) e 2% (T2), as percentagens de GR e CRR da *A. cepa* e *B. oleracea* para o lixiviado tratado (t = 42 h) foram estatisticamente iguais (Tabelas 36 e 37) e similares aos resultados obtidos nos experimentos 1, 2 e 3, indicando efeito positivo no desenvolvimento das sementes (LI *et al.*, 2017; PALM *et al.*, 2022). Isso sugere que a toxicidade do efluente, seja do lixiviado bruto, alcalinizado ou tratado por *air stripping*,

independentemente do pH, foi claramente evidenciada nos Tratamentos 4 e 5, e, ocasionalmente no T3, os quais apresentavam volumes de 8, 16 e 4% dos efluentes, respectivamente.

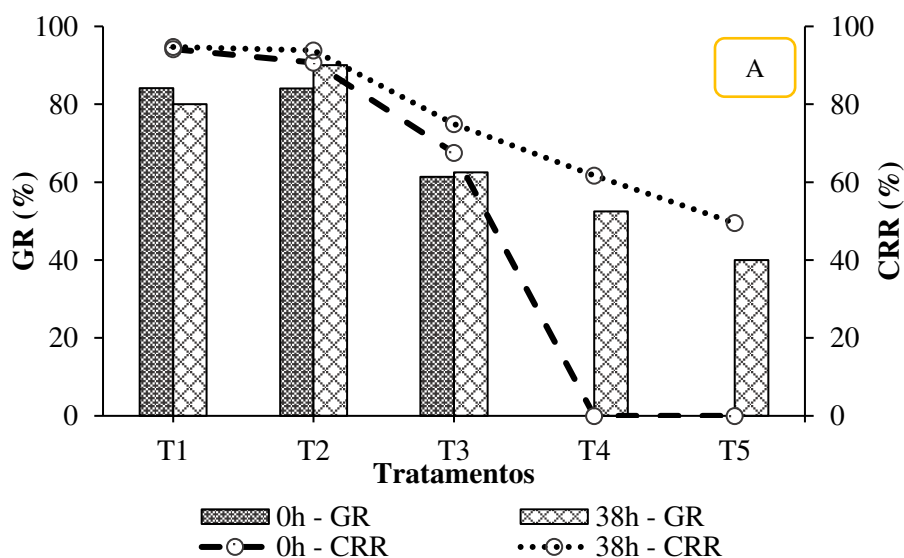
Além disso, as sementes de *B. oleracea* foram mais sensíveis que as de *A. cepa*, apresentando, de modo geral, menores índices de GR (Tabela 36) e CRR (Tabela 37). Também, percebeu-se que a adição do composto básico NaOH P.A, apesar de ter contribuído para a otimização do tempo de operação do *air stripping*, que implica na economia de energia elétrica e redução de custos, conferiu mais toxicidade ao lixiviado, pois os valores de GR e CRR determinados neste experimento foram inferiores aos obtidos nos experimentos 1, 2 e 3.

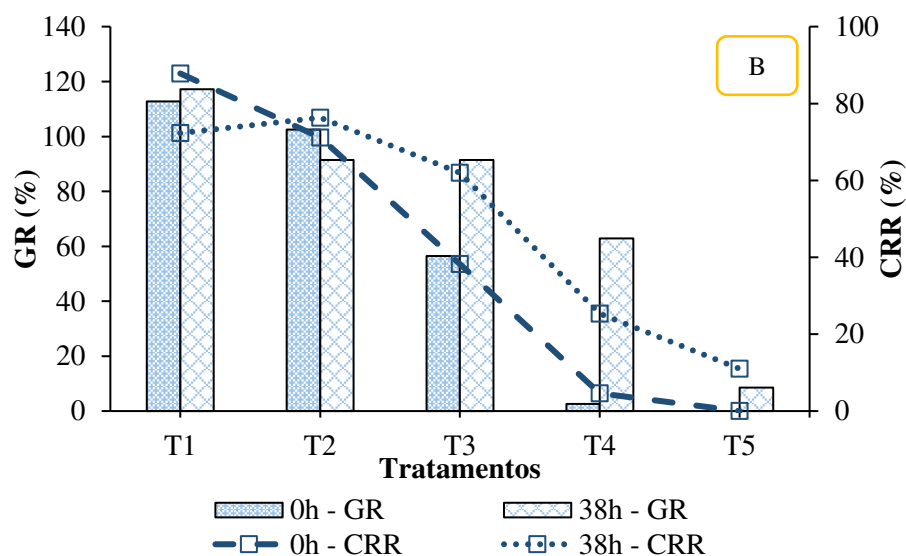
#### 4.2.1.10 Efeitos fitotóxicológicos do lixiviado – Experimento 5

Quanto ao experimento 5, os valores de GR das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* foram maiores que 56% ao analisar simultaneamente os T1, T2 e T3 no t = 0 h, e com variação de 0 a 2,56% nos T4 e T5 (Figuras 56A e 56B). No que se refere ao CRR, suas médias oscilaram de 0 a 95% entre os Tratamentos, sendo verificado nos T4 e T5 da *A. cepa* e no T5 da *B. oleracea* a total inibição do crescimento das raízes, assim como ocorreu para a GR.

Por meio das ANOVA fatoriais, apresentadas no APÊNDICE H, confirmou-se a existência de diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre os níveis dos fatores analisados para a GR e CRR das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea*. As interações entre as médias da GR e do CRR dos fatores estatisticamente significativos, estão nas Tabelas 38 e 39.

Figura 56 – Germinação relativa e crescimento relativo das raízes determinados para o lixiviado do Experimento 5: A) *Allium cepa*; B) *Brassica oleracea*





Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Tabela 38 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial da germinação relativa (Experimento 5)

Tratamento	GR da <i>A. cepa</i> (%)		GR da <i>B. oleracea</i> (%)	
	LA (t = 0 h)	LT (t = 38 h)	LA (t = 0 h)	LT (t = 38 h)
T1	84,17 A a	80,02 A ab	112,82 A a	117,11 A a
T2	84,07 A a	90,02 A a	102,56 A a	91,40 A ab
T3	61,35 A a	62,52 A ab	56,41 A b	91,40 A ab
T4	0,00 A bc	52,52 BC ab	2,56 A cd	62,84 C b
T5	0,00 A c	40,01 B b	0,00 A d	8,57 A c

Fonte: Dados da pesquisa (2021)

Legenda: GR – Germinação Relativa; LA – Lixiviado Alcalinizado; LT – Lixiviado Tratado; \* Médias seguidas por letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ); \*\* Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ).

Tabela 39 – Teste de Tukey aplicado aos fatores estatisticamente significativos identificados na ANOVA fatorial do crescimento relativo das raízes (Experimento 5)

Tratamento	CRR da <i>A. cepa</i> (%)		CRR da <i>B. oleracea</i> (%)	
	LA (t = 0 h)	LT (t = 38 h)	LA (t = 0 h)	LT (t = 38 h)
T1	94,16 A a	94,72 A a	87,81 A a	72,31 A a
T2	90,72 A ab	93,82 A a	71,21 BC a	76,31 C a
T3	67,55 A b	74,92 A bc	38,20 B b	62,00 AB a
T4	0,00 A cd	61,72 B cd	4,36 A cd	25,36 C bc
T5	0,00 A d	49,50 B d	0,00 A d	10,99 A c

Fonte: Dados da pesquisa (2021)

Legenda: CRR – Crescimento Relativo das Raízes; LA – Lixiviado Alcalinizado; LT – Lixiviado Tratado; \* Médias seguidas por letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ); \*\* Médias seguidas por letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si ( $\alpha = 5\%$ ).

Ao avaliar as interações das médias nos T1, T2 e T3 (Tabela 38), é possível compreender que, entre um tratamento e outro e entre o lixiviado alcalinizado (t = 0 h) e tratado (t = 38 h)

das duas sementes estudadas, os valores de GR foram estatisticamente iguais ( $p \geq 0,05$ ), exceto o T3 com GR = 56,41% que diferiu significativamente ( $p < 0,05$ ) do T1 e T2, no  $t = 0$  h, utilizando a *B. oleracea*. Sendo assim, os T1 e T2 apresentaram comportamentos semelhantes aos constatados nos experimentos 1, 2, 3 e 4, mesmo após a adição de NaOH P.A ao lixiviado para alcançar um pH igual a 12,64. Isso pode ter sido decorrente das baixas frações de lixiviado testadas, que foram 1 e 2%.

Ao estudar concentrações de 1% e 3%, Welter *et al.* (2018) não observaram nenhum efeito significativo do potencial fitotóxico de lixiviado tratado por foto-Fenton em *L. sativa*. Arunbabu, Indu e Ramasamy (2017) testaram analiticamente a toxicidade de lixiviado bruto nas frações de 0,50 a 25% em *Vigna unguiculata* (L.) Walp. Descobriram que as maiores percentagens de germinação foram observadas nas concentrações de 1 e 2%.

As médias do CRR da *A. cepa* e *B. oleracea* referentes aos T1 e T2 também não diferiram a um nível de significância de 5% ( $p \geq 0,05$ ) quando comparadas entre Tratamentos e entre o lixiviado alcalinizado e tratado de cada semente (Tabela 39). Contudo, na linha do T2, bem como nos T4 e T5 foram observadas diferenças estatísticas significativas ( $p < 0,05$ ), demonstrando que os lixiviados em  $t = 0$  h ou  $t = 42$  h foi mais tóxico à *B. oleracea* do que à *A. cepa*. Comportamento semelhante foi observado por Silva *et al.* (2015) e Nascimento (2021) quando compararam a toxicidade do lixiviado em sementes de *L. esculentum* e *B. oleracea*.

Para as sementes expostas ao lixiviado tratado ( $t = 42$  h), nos T4 e T5, foram verificados aumentos significativos ( $p < 0,05$ ) na GR e CRR (Tabelas 38 e 39) em comparação com o lixiviado alcalinizado ( $t = 0$  h), porém, as percentagens desses índices foram menores que as registradas nos experimentos 1, 2, 3 e 4, evidenciando que o efluente final do Exp-5 apresentou elevado potencial tóxico, principalmente à *B. oleracea*.

Fatores como o pH e a salinidade (expressa indiretamente pela CE) do efluente resultante do experimento 5 podem ter afetado negativamente a germinação e o crescimento das raízes de *A. cepa* e *B. oleracea*, visto que foram mensurados um pH = 11,67 (Figura 43) e a uma CE  $> 20.000 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Varnero, Rojas e Orellana (2007), Phoungthong *et al.* (2016) e Bożym (2020) ressaltam que, entre os contaminantes ambientais inerentes aos lixiviados, os altos teores de salinidade podem inibir a germinação e o crescimento das raízes de sementes vegetais. Adicionalmente, Klauck *et al.* (2017a) citam que a faixa de pH suportada pela *A. cepa*, sem restrições ao seu desenvolvimento, é de 3,5 a 11.

## 4.2.1.11 Índices de germinação e concentrações efetivas medianas

Na Tabela 40, são mostrados os Índices de Germinação (IG) e as Concentrações Efetivas medianas (CE<sub>50</sub>) estimadas para as sementes de *A. cepa* e *B. oleracea*, nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5, antes e após o tratamento do lixiviado por *air stripping*. Esses resultados complementam os relatados nas subseções 4.2.1.6 a 4.2.1.10. Os valores de IG indicam o grau de fitotoxicidade dos lixiviados (PINHO *et al.*, 2017), o qual varia de não fitotóxico (IG > 80%) a uma fitotoxicidade leve (60% < IG < 80%), forte (40% < IG < 60%) ou severa (IG < 40%). Já a CE<sub>50</sub> faz referência à concentração de lixiviado que é capaz de causar fitotoxicidade a 50% das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* (BUDI *et al.*, 2016), demonstrando que quanto menor o seu valor, maior é a toxicidade da amostra.

Tabela 40 – Valores de IG e CE<sub>50</sub> para as sementes de *Allium cepa* e *Brassica oleracea*

Experimento Tempo (h)	Tratamento	IG (%)		CE <sub>50</sub> (%)	
		<i>A. cepa</i>	<i>B. oleracea</i>	<i>A. cepa</i>	<i>B. oleracea</i>
Exp-1 0 h	T1	99,31	89,89	5,44	5,14
	T2	83,74	92,68		
	T3	<b>68,48</b>	<b>59,12</b>		
	T4	<b>33,21</b>	<b>34,27</b>		
	T5	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>		
Exp-1 144 h	T1	134,35	106,91	17,45	18,02
	T2	131,50	108,95		
	T3	131,85	108,63		
	T4	121,44	101,81		
	T5	89,90	95,06		
Exp-2 0 h	T1	99,45	118,09	6,67	5,12
	T2	95,72	109,15		
	T3	<b>73,47</b>	90,63		
	T4	<b>45,79</b>	<b>1,69</b>		
	T5	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>		
Exp-2 66 h	T1	95,98	119,30	27,55	N.C
	T2	92,81	104,09		
	T3	107,33	97,35		
	T4	84,60	107,99		
	T5	<b>72,93</b>	126,61		
Exp-3 0 h	T1	113,57	96,37	11,90	6,19
	T2	89,84	90,93		
	T3	83,56	<b>67,72</b>		
	T4	84,27	<b>42,47</b>		
	T5	<b>24,26</b>	<b>7,76</b>		

Continua

Experimento	Tempo (h)	Tratamento	Conclusão			
			IG (%)		CE <sub>50</sub> (%)	
			<i>A. cepa</i>	<i>B. oleracea</i>	<i>A. cepa</i>	<i>B. oleracea</i>
Exp-3	42 h	T1	133,32	84,34	17,01	73,85
		T2	121,22	88,37		
		T3	110,28	80,00		
		T4	103,41	91,60		
		T5	81,10	<b>60,85</b>		
Exp-4	0 h	T1	<b>76,77</b>	106,13	4,33	2,85
		T2	<b>75,91</b>	<b>70,49</b>		
		T3	<b>66,31</b>	<b>29,23</b>		
		T4	<b>22,66</b>	<b>0,00</b>		
		T5	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>		
Exp-4	42 h	T1	84,67	111,32	9,30	8,71
		T2	113,47	100,45		
		T3	<b>79,78</b>	<b>77,42</b>		
		T4	<b>56,17</b>	<b>63,96</b>		
		T5	<b>27,05</b>	<b>8,96</b>		
Exp-5	0 h	T1	<b>79,25</b>	99,07	3,09	2,71
		T2	<b>76,27</b>	<b>72,98</b>		
		T3	<b>41,45</b>	<b>21,58</b>		
		T4	<b>0,00</b>	<b>0,12</b>		
		T5	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>		
Exp-5	38 h	T1	<b>75,79</b>	84,70	4,41	3,67
		T2	84,46	<b>69,770</b>		
		T3	<b>46,83</b>	<b>56,687</b>		
		T4	<b>32,40</b>	<b>15,941</b>		
		T5	<b>19,80</b>	<b>0,942</b>		

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: IG – Índice de Germinação; CE<sub>50</sub> – Concentração Efetiva mediana; N.C – Não Calculada.

Conforme a Tabela 40, o lixiviado bruto (t = 0 h) do experimento 1 causou fitotoxicidade leve às sementes de *A. cepa* e forte à *B. oleracea* quando se analisou o T3, porém, nos T4 e T5 a toxicidade foi severa (IG < 40%) devido à inibição significativa da germinação e crescimento da raiz das espécies vegetais investigadas (ver Tabelas 30 e 31). Ambas as sementes apresentaram CE<sub>50</sub> similares, no entanto, a *B. oleracea* foi mais sensível aos tóxicos (CE<sub>50</sub> = 5,14%). No t = 144 h, não houve inibição da GR e do CRR e sim estímulo ao desenvolvimento inicial das sementes, refletindo-se nas CE<sub>50</sub> que tiveram aumentos de 3,21 (*A. cepa*) e 3,50 (*B. oleracea*) vezes em relação aos valores obtidos em t = 0 h.

Gomes (2016) estudou a toxicidade do lixiviado bruto e tratado por *air stripping* na bactéria marinha luminescente *Aliivibrio fischeri* e constatou valores de CE<sub>50</sub> iguais a 4% e 14%, respectivamente, denotando, assim, uma redução significativa do potencial tóxico do lixiviado gerado no Aterro Sanitário de Sabará-MG, Brasil.



O lixiviado alcalinizado ( $t = 0$  h) do experimento 2 conferiu fitotoxicidade forte e severa às sementes de *A. cepa* e severa a *B. oleracea*, nos T4 e T5. Em  $t = 66$  h, os IG dos T1 ao T5 foram superiores a 80%, atestando que o tratamento de *air stripping* removeu a toxicidade e teve efeito positivo na germinação e crescimento das raízes de *A. cepa* e *B. oleracea*, independentemente da concentração de lixiviado testada. Notou-se ainda um aumento de 339,39% na  $CE_{50}$  da *A. cepa* comparando o  $t = 0$  h com o  $t = 66$  h. Quanto à  $CE_{50}$  da *B. oleracea* no  $t = 66$  h, não foi possível estimar pelo *GraphPad Prism 9.2.0* em virtude do comportamento indefinido dos dados.

No experimento 3, em  $t = 0$  h, os valores de  $CE_{50}$  foram 11,90% (*A. cepa*) e 6,19% (*B. oleracea*). Esses resultados revelam que o lixiviado com CH-I foi menos tóxico às espécies vegetais que os lixiviados bruto (Exp-1) e alcalinizado com NaOH P.A (Exp-4 e Exp-5). Apesar disso, em  $t = 0$  h, constatou-se toxicidade severa (IG < 40%) na germinação e crescimento das raízes de *A. cepa* (T4) e *B. oleracea* (T4 e T5), que, provavelmente, foi causada em razão do excesso de poluentes, visto que, nesses Tratamentos foram usados 8 e 16% de lixiviado com concentração inicial de NAT de 658 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. No tempo de 42 h (pós-tratamento por *air stripping*), apenas o T5 apresentou potencial tóxico leve à *B. oleracea*, contudo, a  $CE_{50}$  foi de 73,85%, expressando que essa toxicidade não influenciou negativamente a germinação e crescimento das raízes. Com base nesses resultados, pode-se constatar que o uso da CH-I como alcalinizante otimizou o processo de *air stripping* e gerou um efluente sem efeitos tóxicos significativos à *A. cepa* e à *B. oleracea*.

No experimento 4 ( $t = 0$  h), todos os Tratamentos foram fitotóxicos à *A. cepa*, enfatizando-se os T4 e T5, que apresentaram fitotoxicidade severa, com a total inibição da GR e CRR. Entretanto, a partir do T3, o lixiviado alcalinizado ( $t = 0$  h) também foi severamente tóxico à *B. oleracea*. Após o tratamento por *air stripping* ( $t = 42$  h), ainda foram constatados efeitos fitotóxicos leve, forte e severo às sementes avaliadas, conforme observado na Tabela 40. Apesar disso, houve uma remoção significativa da toxicidade do lixiviado, pois as  $CE_{50}$  da *A. cepa* e da *B. oleracea* passaram de 4,33% para 9,30% e de 2,85% para 8,71%, respectivamente.

No que se refere ao experimento 5, nos tempos 0 e 38 h, os lixiviados foram menos tóxicos às sementes de *A. cepa* que às de *B. oleracea*, com  $CE_{50}$  de 3,09 e 2,71% ( $t = 0$  h) e de 4,41 e 3,67% ( $t = 38$  h), respectivamente. Desse modo, notou-se que, mesmo o NAT estando em concordância com a legislação ambiental brasileira (ver Figura 51), o efluente tratado ( $t = 38$  h) causou toxicidade forte (40% < IG < 60%) e severa (IG < 40%) às espécies vegetais

analisadas. Isso ocorreu, provavelmente, porque alguns poluentes, a exemplo do excesso de sais, não foram removidos adequadamente durante o processo de *air stripping*.

Ainda se observou que a *B. oleracea* foi mais sensível aos poluentes que a *A. cepa*, sendo, nesta pesquisa, a mais apropriada para os testes fitotóxicológicos (Tabela 40). Essa afirmação corrobora com Nascimento (2021), em cujo estudo de fitotoxicidade usando lixiviado do ASCG, a semente *B. oleracea* apresentou uma maior sensibilidade em relação as de *L. sativa* e *L. esculentum*. As variações de sensibilidade identificadas nas sementes avaliadas podem ser atribuídas às características das próprias espécies vegetais analisadas, como permeabilidade do tecido, absorção dos contaminantes e metabolismo (KLAUCK; RODRIGUES; SILVA, 2015).

Deste modo, os bioensaios utilizando sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* demonstraram ser ferramentas adequadas e confiáveis para avaliar os potenciais riscos tóxicos do lixiviado do ASCG à biota terrestre e ser um indicativo à aquática. Portanto, por serem simples, de curta duração, baixo custo e expressarem boas respostas fitotóxicas, esses testes podem auxiliar programas de monitoramento de qualidade de efluentes, sendo uma alternativa viável para inserção em legislações ambientais regulamentadoras de recursos naturais.

#### 4.2.1.12 Resumo dos resultados determinados na torre de *air stripping*

A Tabela 41 foi elaborada visando simplificar e melhor visualizar conjuntamente os resultados determinados para os indicadores pH, turbidez, AT, DQO, NAT, metais e CE<sub>50</sub> nos experimentos 1, 2, 3, 4 e 5.

O Exp-1 demonstrou que a torre de *air stripping* foi capaz de remover cerca de 98,80% de NAT sem o uso de compostos alcalinos e o aquecimento do lixiviado, porém, esse experimento durou 144 h, o maior tempo entre os demais, implicando em gastos com energia elétrica e encarecimento do tratamento. Durante esse tempo de operação foram consumidos 1.209,60 m<sup>3</sup> de ar para a remoção de 23,35 g de NAT, que equivale a uma proporção de 51,80 m<sup>3</sup> de ar por gN-NH<sub>3</sub> removido.

Tabela 41 – Resumos dos experimentos realizados na torre de *air stripping*

Indicador	Unidade	Exp-1		Exp-2		Exp-3		Exp-4		Exp-5	
		C <sub>i</sub> – C <sub>f</sub> (t = 144 h)	ER (%)	C <sub>i</sub> – C <sub>f</sub> (t = 66 h)	ER (%)	C <sub>i</sub> – C <sub>f</sub> (t = 42 h)	ER (%)	C <sub>i</sub> – C <sub>f</sub> (t = 42 h)	ER (%)	C <sub>i</sub> – C <sub>f</sub> (t = 38 h)	ER (%)
Turbidez	NTU	240,0-104,5	56,5	446,0-186,0	58,3	518,0-276,0	73,7	422,0-76,0	34,6	321,0-02,0	37,1
pH	Adimensional	8,6-9,1	5,8	10,8-9,0	16,7	12,1-9,7	19,8	10,9-10,4	4,6	12,6-11,8	6,3
AT	mgCaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	7.600,0- 3.400,0	55,3	4.700,0- 2.200,0	53,2	5.150,0- 2.100,0	59,2	14.200,0- 11.300,0	20,4	18.350,0- 15.100,0	17,7
DQO	mg L <sup>-1</sup>	4.200,0- 9.600,0	*	4.230,8- 5.000,0	*	4.230,7- 4.769,2	*	4.263,6- 6.139,5	*	4.230,8- 5.923,1	*
NAT	mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	1.176,0-14,0	98,8	903,0-14,0	98,5	658,0-16,8	97,4	847,0-14,0	98,4	721,0-18,2	97,5
Cr	mg L <sup>-1</sup>	0,7-1,9	*	0,3-0,4	*	0,3-0,4	*	0,5-0,4	12,0	0,5-0,5	*
Cu	mg L <sup>-1</sup>	1,3-4,4	*	0,2-1,7	*	0,2-1,5	*	0,2-1,1	*	0,3-1,9	*
Ni	mg L <sup>-1</sup>	0,4-0,5	*	0,3-0,3	*	0,1-0,3	*	0,3-0,4	*	0,3-0,3	*
CE <sub>50</sub> (A. <i>cepa</i> )	%	5,4-17,5	224,0**	6,7-27,6	311,9**	11,9-17,0	42,8**	4,3-9,3	116,3**	3,1-4,4	41,9**
CE <sub>50</sub> (B. <i>oleracea</i> )	%	5,1-18,0	252,9**	5,1-N.C	*	6,2-73,8	1.090,3**	2,8-8,7	210,7**	2,7-3,7	37,0**

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: pH – potencial hidrogeniônico; AT – Alcalinidade Total; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; Cr – cromo; Cu – cobre; Ni – níquel; CE<sub>50</sub> – Concentração Efetiva mediana; C<sub>i</sub> – concentração inicial; C<sub>f</sub> – concentração final; ER – Eficiência de Remoção; N.C – Não Calculada; \* Indicadores que não foram removidos após o tratamento por *air stripping*; \*\* Aumentos determinados entre as CE<sub>50</sub> iniciais e finais, os quais refletem indiretamente a remoção da toxicidade.

Nos experimentos 2 e 3, que tiveram como objetivo avaliar o efeito da CH-I no desempenho do *air stripping*, percebeu-se que para o pH inicial de 10,82 (Exp-2) e 12,05 (Exp-3) foram gastos, respectivamente, 31,09 e 27,41 m<sup>3</sup> de ar / gN-NH<sub>3</sub>, nos tempos operacionais de 66 e 42 h, sendo alcançadas remoções de NAT > 97%. Todavia, quando se analisou o desempenho da outra espécie química alcalina (NaOH P.A), os consumos de ar e as remoções das massas de NAT foram de 352,80 m<sup>3</sup> e 16,70 gN-NH<sub>3</sub> para o Exp-4; e de 319,20 m<sup>3</sup> e 14,10 gN-NH<sub>3</sub> para o Exp-5.

Os experimentos 4 e 5 apresentaram desempenhos semelhantes e os menores consumos de ar / gN-NH<sub>3</sub> removido em relação aos lixiviados sem correção do pH (Exp-1) e corrigidos com CH-I (Exp-2 e Exp-3). Contudo, o processo de alcalinização com NaOH P.A é mais oneroso que o da CH-I (ver Tabela 25) e os efluentes finais dos Exp-4 e Exp-5 foram fitotóxicos às sementes de *A. cepa* e *B. oleracea*. Uma vantagem do uso de NaOH P.A é a menor geração de lodo seco, cerca 35 g por litro de lixiviado, enquanto a quantidade gerada pela CH-I foi de aproximadamente 289 g L<sup>-1</sup>.

Ferraz, Povinelli e Vieira (2013) gastaram 21 m<sup>3</sup> ar / g de NAT removido em experimentos utilizando lixiviado alcalinizado com CH-III e 29 m<sup>3</sup> ar / gN-NH<sub>3</sub> com o lixiviado não alcalino. Já Santos *et al.* (2020) observaram um consumo de 388,80 m<sup>3</sup> de ar para remover 20,69 g de NH<sub>3</sub> em lixiviado com o álcali CH-III. As condições operacionais testadas, como o fluxo de ar e líquido aplicado nas torres, podem ter levado à obtenção dos diferentes resultados. Bravin Jr. *et al.* (2016) observaram que, quanto maior o fluxo de ar e menor a vazão de líquido, mais eficiente é a remoção de NH<sub>3</sub>.

Não foram constatadas remoções de DQO, Cr, Cu e Ni total na Tabela 41, exceto para o Cr no Exp-4. Desse modo, faz-se necessária a inserção de uma ou mais etapas de tratamento posteriores ao *air stripping*, visando alcançar um tratamento eficiente e seguro para o lixiviado, de modo que os limites de lançamento das legislações ambientais brasileiras sejam alcançados.

## **4.2.2 Experimentos nas colunas de adsorção em leito fixo**

### **4.2.2.1 Curvas de ruptura das colunas**

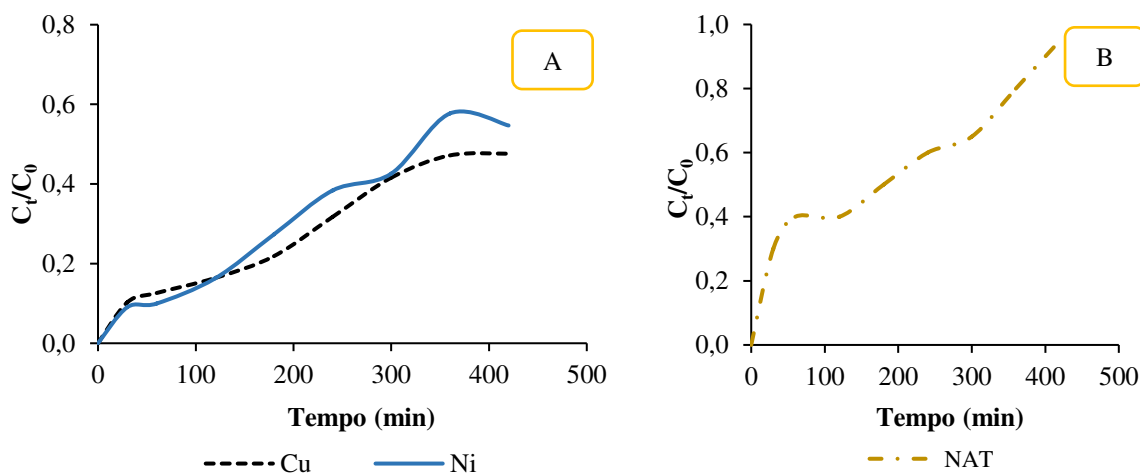
Nas Figuras 57, 58, 59 e 60 estão ilustradas as curvas de ruptura elaboradas para as colunas de Adsorção em Leito Fixo (ALF) que trataram os lixiviados provenientes dos experimentos 2 (C1), 3 (C2), 4 (C3) e 5 (C4) do *air stripping*, respectivamente. Por intermédio dessas curvas foi possível analisar o desempenho da ALF nas diferentes vazões volumétricas

aplicadas e distintas características do afluente. Tais curvas podem ainda ser utilizadas com o propósito de predição do tempo de ruptura de colunas preenchidas com CAGc e ABc (proporção 3:1) em escalas piloto de campo ou real para a redução de Cr, Cu, Ni, DQO e NAT de lixiviados, especialmente, os gerados em regiões semiáridas.

De modo geral, as curvas dos indicadores Cr, Cu, Ni, DQO e NAT (Figuras 56 a 59) não representaram o modelo clássico de ‘S’, comportamento análogo ao observado por Halim *et al.* (2010), Yildiz e Sizirici (2019) e Ferreira *et al.* (2021) em processos de ALF para o tratamento de poluentes de lixiviado de aterro sanitário. Quanto mais aberto o formato da curva de ruptura, maior a resistência à transferência de massa (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Curvas mais acentuadas indicam uma zona de transferência de massa curta, expressando que a dispersão axial é insignificante nas concentrações estudadas (FOO; LEE; HAMEED, 2013).

As curvas de ruptura (Figuras 57 a 60) demonstram que a adsorção no leito fixo de 75% de CAGc com 25% de ABc aumentou rapidamente nos minutos iniciais do processo, principalmente, devido à grande disponibilidade de sítios de superfície, exceto para o NAT da Figura 59B. Com o passar do tempo e os contínuos fluxos aplicados, as interações entre os poluentes estudados com os materiais adsorventes tornaram-se menos efetivas e, portanto, a concentração de saída começou a aumentar, mas, em alguns casos, a saturação não foi atingida por efeito do curto tempo de monitoramento, a exemplo dos indicadores mostrados nas Figuras 57A e 59A. Comportamento semelhante foi verificado para as eficiências de remoção e capacidades adsorptivas do Cr, Cu, Ni, DQO e NAT, as quais estão apresentadas com detalhes na subseção 4.2.2.2.

Figura 57 – Curvas de ruptura resultantes do tratamento do lixiviado por ALF para a coluna 1 ( $Q = 10 \text{ mL min}^{-1}$  e  $\text{pH} = 9,02$ ): A) Cu e Ni; B) NAT



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Figura 58 – Curvas de ruptura resultantes do tratamento do lixiviado por ALF para a coluna 2 ( $Q = 18 \text{ mL min}^{-1}$  e  $\text{pH} = 9,72$ ): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT

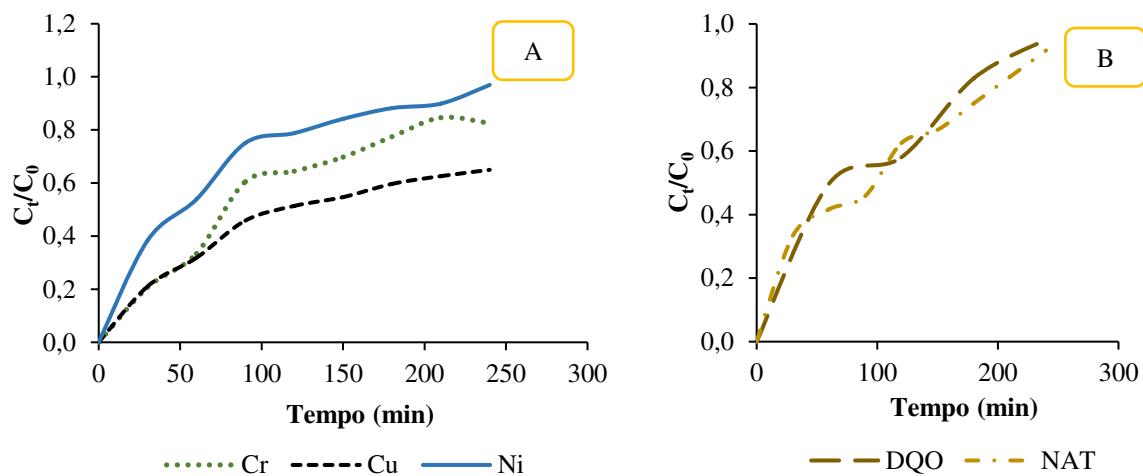


Figura 59 – Curvas de ruptura resultantes do tratamento do lixiviado por ALF para a coluna 3 ( $Q = 8 \text{ mL min}^{-1}$  e  $\text{pH} = 10,36$ ): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT

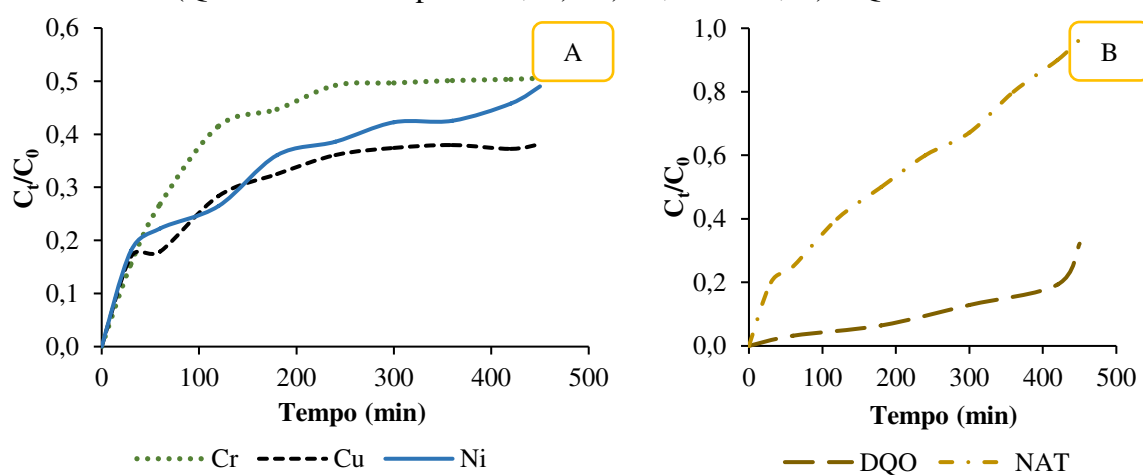
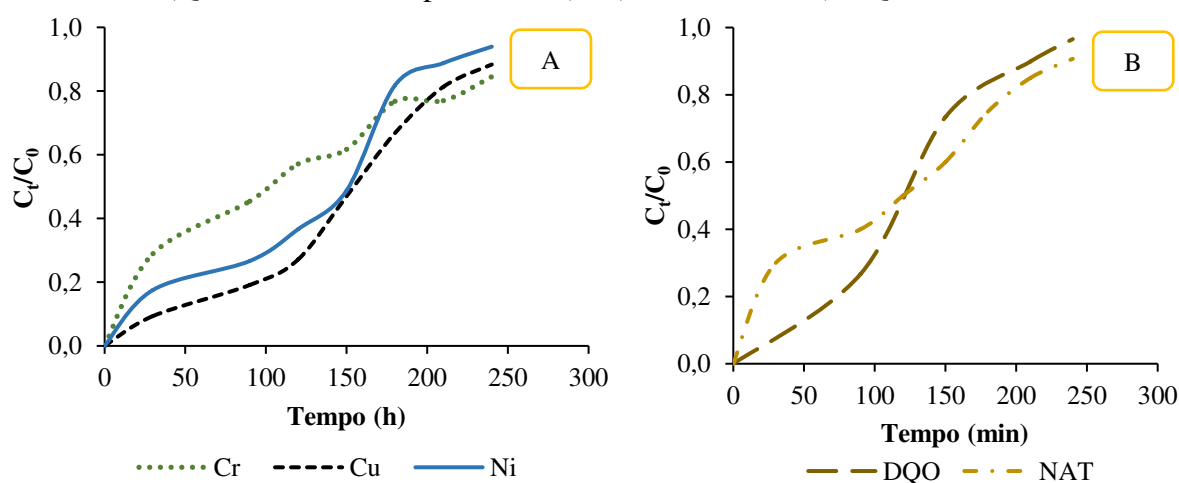


Figura 60 – Curvas de ruptura resultantes do tratamento do lixiviado por ALF para a coluna 4 ( $Q = 22 \text{ mL min}^{-1}$  e  $\text{pH} = 11,80$ ): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT



Na Tabela 42, encontram-se os Pontos de Ruptura (PR) e Exaustão (PE) para as curvas do Cr, Cu, Ni, DQO e NAT mostradas nas Figuras 57 a 60. Importante enfatizar que, os PR do Cr, Ni e NAT corresponderam aos tempos que o lixiviado efluente levou para atingir os Valores Máximos Permitidos (VMP) de 0,05 mg L<sup>-1</sup>, 0,025 mg L<sup>-1</sup> e 1 mgN-NH<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, respectivamente, estabelecidos na Resolução n. 357 (CONAMA, 2005), visto que esses indicadores, após o tratamento por *air stripping*, estavam em concordância com a Resolução n. 430 (CONAMA, 2011). Para o Cu foi considerado o VMP da Resolução n. 430 (CONAMA, 2011), que é 1 mg L<sup>-1</sup>. Como a DQO não tem limite de referência em nenhuma das duas Resoluções ambientais, considerou-se como PR o tempo que o efluente levou para alcançar 5% da concentração de entrada (C<sub>0</sub>) na coluna, ou seja, os tempos para chegar às concentrações de 250 mg L<sup>-1</sup> (C1), 238 mg L<sup>-1</sup> (C2), 307 mg L<sup>-1</sup> (C3) e 296 mg L<sup>-1</sup> (C4). Os PE de todas as colunas foram definidos quando os teores dos citados indicadores chegaram a 90% da C<sub>0</sub> (AN *et al.*, 2021).

Tabela 42 – Pontos de ruptura e exaustão para os experimentos realizados nas colunas de adsorção em leito fixo

Experimentos	Tempos de ruptura (min)				
	Cr	Cu	Ni	DQO	NAT
C1 (Q = 10 mL min <sup>-1</sup> )	N.A	> 420	30	N.A	< 30
C2 (Q = 18 mL min <sup>-1</sup> )	< 30	240	< 30	< 30	< 30
C3 (Q = 8 mL min <sup>-1</sup> )	< 30	> 450	< 30	130	< 30
C4 (Q = 22 mL min <sup>-1</sup> )	< 30	154	< 30	< 30	< 30
Experimentos	Tempos de exaustão (min)				
C1 (Q = 10 mL min <sup>-1</sup> )	N.A	> 420	> 420	N.A	425
C2 (Q = 18 mL min <sup>-1</sup> )	> 240	> 240	210	219	233
C3 (Q = 8 mL min <sup>-1</sup> )	> 450	> 450	> 450	> 450	420
C4 (Q = 22 mL min <sup>-1</sup> )	> 240	> 240	223	213	236

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: Q – vazão de lixiviado; Cr – cromo; Cu – cobre; Ni – níquel; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; N.A – Não Analisado.

Analisando as Figuras 57 a 60 e a Tabela 42, constatou-se para o Cu uma relação inversa de proporcionalidade entre o PR e a taxa de fluxo aplicada, de modo que os PR das C1, C2, C3 e C4 reduziram à medida que o fluxo de lixiviado aumentou no leito adsorvente. Aumentos na vazão empregada implicam em redução no tempo de ruptura, dado que uma pressão maior é aplicada para o lixiviado sair da coluna (MORRIS *et al.*, 2019; FREITAS *et al.*, 2019). O menor tempo de ruptura (127 min) foi determinado para a C4, a qual tratou uma vazão volumétrica de 22 mL min<sup>-1</sup>, contendo no lixiviado a maior C<sub>0</sub> de Cu (1,93 mg L<sup>-1</sup>), fator que também pode ter acelerado o processo de ruptura. O oposto ocorreu para a C3, apresentando PR > 450 min e teor inicial de Cu = 1,12 mg L<sup>-1</sup>. Concentrações elevadas de solutos aceleram a adsorção e a

transferência de massa no leito, levando a uma diminuição acentuada da eficiência dos sítios adsorptivos, que tem como consequência o avanço do tempo de ruptura e de exaustão da adsorção, atingindo o equilíbrio antecipadamente (ZANG *et al.*, 2017; AN *et al.*, 2021).

Em tempos inferiores a 30 min (Tabela 42), as curvas dos indicadores Cr (C2, C3 e C4), Ni (C2, C3 e C4), DQO (C2 e C4) e NAT (C1, C2, C3 e C4) já tinham atingido o tempo de ruptura. Apesar de as colunas estarem empacotadas com o mesmo adsorvente e terem alturas de leito similares, isso pode ter acontecido em virtude das diferentes taxas volumétricas aplicadas e as distintas características (pH e concentrações iniciais) inerentes aos lixiviados utilizados nos experimentos.

De maneira geral, o aumento da vazão de lixiviado nas colunas ( $C3 > C1 > C2 > C4$ ), especialmente para os indicadores Ni e DQO, ocasionou uma redução nos tempos de exaustão (PE) dos leitos (Tabela 42). Quanto menor a taxa de fluxo, maior o PE e a capacidade de adsorção (MORRIS *et al.*, 2019). Observações análogas foram relatadas por Freitas *et al.* (2018) e Wang *et al.* (2018) em estudos com objetivos semelhantes ao presente trabalho. Além disso, os maiores tempos de exaustão requeridos pelo Cr e Cu quando comparados ao Ni (C2 e C4), à DQO (C2 e C4) e ao NAT (C1 a C4) revelam a maior afinidade desses solutos pelo material adsorvente.

Diversas pesquisas retrataram o efeito que as baixas taxas de fluxo têm no aumento do tempo de residência/contato, possibilitando, assim, que as moléculas dos adsorvatos se propagem nos poros dos adsorventes. Foo, Lee e Hammeed (2013) mostraram que o tempo de exaustão de um leito de carvão ativado granular utilizado para a adsorção de NAT e DQO diminuiu de 110 para 65 horas e de 75 para 55 horas quando a vazão foi aumentada de 10 para 20 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. Nguyen *et al.* (2019) observaram um aumento de 70% no PE quando a taxa de fluxo de 9 mL min<sup>-1</sup> foi reduzida para 1 mL min<sup>-1</sup> durante o tratamento de uma solução aquosa de amônia. Kurniawan *et al.* (2021) testaram carvão ativado granular à base de resíduo de casca de coco natural e ozonizado para a adsorção de DQO e NAT de lixiviados provenientes de um pré-tratamento por *air stripping*. As curvas de ruptura atestaram que o adsorvente natural atingiu rapidamente os tempos de ruptura e exaustão, fato decorrente da alteração das superfícies do carvão ozonizado (KURNIAWAN *et al.*, 2021).

#### 4.2.2.2 Eficiências de remoção e capacidades adsorptivas dinâmicas das colunas

Os percentuais de remoção do Cr, Cu, Ni, DQO e NAT determinados ao longo dos testes de adsorção dinâmica nas C1, C2, C3 e C4 estão listados nas Tabelas 43, 44, 45 e 46,



respectivamente. Percebeu-se que o desempenho dos adsoventes de todas as colunas reduziu com o decorrer do tratamento, fato esperado, visto que, em razão do fluxo contínuo de lixiviado o leito adsortivo tende a saturar. Nos primeiros 30 min de monitoramento foram obtidas as maiores eficiências de remoção para ambos os indicadores, superiores a 60%, demonstrando grande disponibilidade de sítios ativos adsortivos. Em virtude das diferentes características operacionais aplicadas às colunas, isso dificultou a comparação dos dados experimentais. No entanto, de modo geral, as reduções das vazões de lixiviado aumentaram as eficiências de remoção nas C1 (10 mL min<sup>-1</sup>) e C3 (8 mL min<sup>-1</sup>) quando comparadas com as C2 (18 mL min<sup>-1</sup>) e C4 (22 mL min<sup>-1</sup>).

Tabela 43 – Remoção dos indicadores Cr, Cu, Ni, DQO e NAT (Coluna 1)

Tempo (min)	pH	Eficiências de remoção (%)		
		Cu	Ni	NAT
30	8,86	89,72	90,94	70,00
60	8,96	87,38	90,03	60,00
120	9,10	83,59	83,69	60,00
180	9,12	78,13	72,66	50,00
240	9,13	68,27	61,63	40,00
300	9,14	58,41	57,40	35,00
360	9,14	52,82	42,30	20,00
420	9,08	52,40	45,32	5,00

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: pH – potencial hidrogeniônico; Cr – cromo; Cu – cobre; Ni- níquel; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; N.A – Não Analisado.

Tabela 44 – Remoção dos indicadores Cr, Cu, Ni, DQO e NAT (Coluna 2)

Tempo (min)	pH	Eficiência de remoção (%)				
		Cr	Cu	Ni	DQO	NAT
30	9,16	79,31	78,91	61,62	N.A	66,67
60	9,17	66,58	68,16	46,13	50,27	58,33
90	9,25	39,52	54,15	24,92	N.A	54,17
120	9,40	35,54	48,64	21,21	41,99	37,50
150	9,40	30,24	45,31	15,82	N. A	33,33
180	9,41	22,55	40,34	11,78	17,12	25,00
210	9,42	15,38	37,41	10,10	N.A	16,67
240	9,42	17,51	35,03	3,03	4,94	8,33

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: pH – potencial hidrogeniônico; Cr – cromo; Cu – cobre; Ni- níquel; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; N. A – Não Analisado.

Tabela 45 – Remoção dos indicadores Cr, Cu, Ni, DQO e NAT (Coluna 3)

Tempo (min)	pH	Eficiência de remoção (%)				
		Cr	Cu	Ni	DQO	NAT
30	9,66	84,42	83,08	81,97	N.A	80,00
60	9,87	73,14	82,09	77,75	96,78	75,00
120	9,94	58,47	71,62	73,52	N.A	60,00
180	9,98	55,30	67,50	62,94	93,56	50,00
240	9,97	50,79	63,92	61,41	N.A	40,00
300	9,98	50,34	62,58	57,75	87,12	32,86
360	9,95	49,89	62,04	57,46	N.A	20,00
420	9,98	49,66	62,76	54,23	80,69	10,00
450	9,97	49,44	61,86	50,99	67,81	3,57

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: pH – potencial hidrogeniônico; Cr – cromo; Cu – cobre; Ni- níquel; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; N.A – Não Analisado.

Tabela 46 – Remoção dos indicadores Cr, Cu, Ni, DQO e NAT (Coluna 4)

Tempo (min)	pH	Eficiência de remoção (%)				
		Cr	Cu	Ni	DQO	NAT
30	10,03	71,03	90,62	82,42	N.A	70,00
90	10,34	54,56	80,87	73,33	73,31	60,00
120	10,44	42,86	72,84	63,33	N.A	50,00
150	10,48	38,29	53,01	51,21	26,60	40,00
180	10,71	23,21	33,18	18,20	N.A	25,00
210	11,04	23,02	18,66	11,21	10,11	15,00
240	11,01	15,48	11,66	6,06	3,44	9,29

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: pH – potencial hidrogeniônico; Cr – cromo; Cu – cobre; Ni- níquel; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; N.A – Não Analisado.

Na coluna 1 (C1), operada com vazão de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  e tempo de monitoramento de 420 min, as Eficiências de Remoção (ER) variaram de 87,72 a 52,40% (Cu), 90,94 a 45,32% (Ni) e de 70 a 5% (NAT) (Tabela 43). Apesar de o PR não ter sido atingido para o Cu na C1 (Figura 57A), provavelmente, a ER desse elemento no PR seria menor que 52,40%, por ser requerida uma concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (CONAMA, 2011) para a ruptura do adsorvente, valor equivalente a 60,24% de sua concentração de entrada ( $C_0$ ).

Na coluna 2 (C2), com tempo de operação de 240 min e taxa de fluxo de 1,8 vezes maior que a da C1, as ER oscilaram de 79,31 a 17,51%; 78,91 a 35,03%; 61,62 a 3,03%; 50,27 a 4,94% e 80 a 3,57% para o Cr, Cu, Ni, DQO e NAT, respectivamente. Os PR do Cr, Ni, DQO e NAT foram menores que 30 min (Tabela 42), evidenciando remoções superiores a 79,31%; 78,91%; 61,62%; 50,27% e 66,67%, de modo respectivo. No que diz respeito ao Cu, a ER no PR foi de 35,03% e no PE foi inferior a essa percentagem. Entretanto, no PE dos demais poluentes a ER < 17%.

As remoções alcançadas no leito adsorvente da coluna 3 (C3) foram de 84,42 a 49,44% (Cr); 83,08 a 61,86% (Cu); 81,97 a 50,99% (Ni); 96,78 a 67,81% (DQO) e 80 a 3,57% (NAT), nas condições experimentais de 240 min de operação e vazão de 8 mL min<sup>-1</sup>. Nos tempos de ruptura do Cr, Ni e NAT as ER > 80%, ao passo que para o Ni foi menor que 11,66% e para o NAT maior que 93,56%. Nos tempos de exaustão, as ER dos indicadores Cr, Cu, Ni e DQO foram inferiores às percentagens listadas no t = 450 min (Tabela 45). Para o NAT a ER = 10% no PE.

Quanto às ER alcançadas na coluna 4 (C4), os valores variaram de 71,03 a 15,48%; 90,62 a 11,66%; 82,42 a 6,06%; 73,31 a 3,44% e 70 a 9,29% para o Cr, Cu, Ni, DQO e NAT, respectivamente. As remoções do Cr, Ni, DQO e NAT nos PR atingiram percentagens maiores que 70%, enquanto para o Cu foi inferior a 53%. Nos PE, as ER determinadas foram menores que 15% para todos os indicadores analisados.

As capacidades adsorptivas experimentais estimadas dos indicadores Cr, Cu, Ni, DQO e NAT nas C1, C2, C3 e C4, nos diferentes tempos de monitoramento e com as distintas características do lixiviado, estão apresentadas na Tabela 47. A adsorção dinâmica é afetada pelo tempo de contato do efluente com o leito adsorptivo, o qual depende da taxa de fluxo empregada (WANG; LI; ZENG, 2015). Sendo assim, com a saturação do leito, tais capacidades adsorptivas tendem a diminuir, como observado na Tabela 47.

As maiores capacidades adsorptivas dinâmicas foram determinadas para a DQO seguida de NAT, Cu, Cr e Ni (Tabela 47). As diferenças de valores observadas na Tabela 47, são, principalmente, relacionadas às concentrações iniciais desses poluentes no lixiviado. Lins *et al.* (2015) ressaltam que um dos fatores que interfere na adsorção é a concentração do soluto em solução. Assim, pode-se notar que, os altos teores de matéria orgânica (DQO) não foram limitantes à adsorção de NAT e metais pesados (Cr, Cu e Ni) contidos no lixiviado do ASCG.

As capacidades de adsorção dinâmicas (sistema contínuo) foram diferentes daquelas estimadas nos experimentos de equilíbrio em lote (sistema estático), acontecimento também verificado por Dias, Steiner e Braga (2015) e Ferreira *et al.* (2021). Os diferentes valores de capacidades adsorptivas nos sistemas contínuos e estáticos foram decorrentes das condições de equilíbrio testadas. Em sistemas descontínuos, os íons são liberados pelos adsorventes e permanecem em solução. Já nos sistemas contínuos, as moléculas dos adsorvatos se desprendem e saem continuamente da coluna pela solução que flui (BARQUILHA *et al.*, 2017).

Tabela 47 – Capacidades adsorptivas dinâmicas obtidas para as C1, C2, C3 e C4

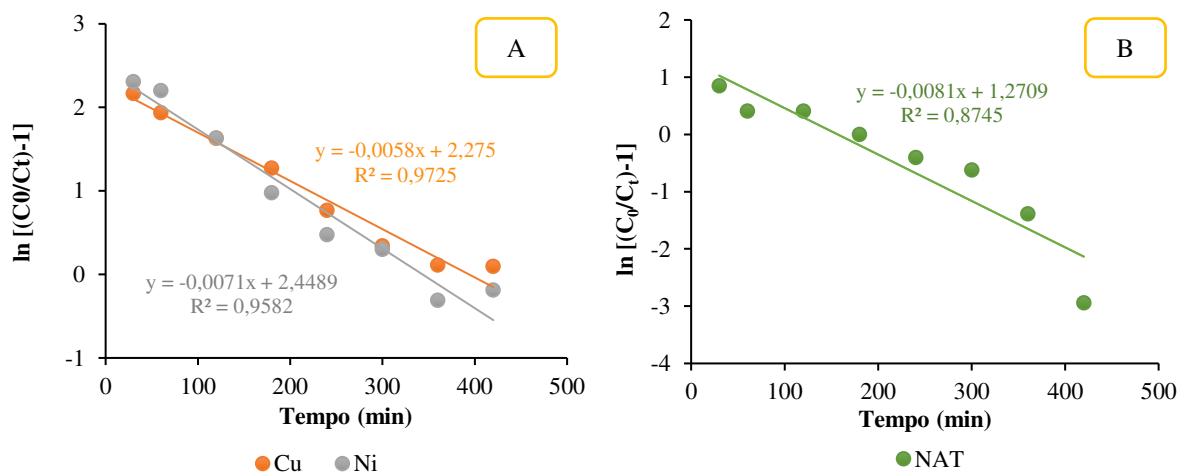
Experimento	Tempo (min)	$q_e$ (mg kg <sup>-1</sup> )				
		Cr	Cu	Ni	DQO	NAT
C1	30		0,57	0,12		3,77
	60		1,12	0,23		6,46
	120		2,14	0,43		12,92
	180	N.A	3,00	0,56	N.A	16,15
	240		3,49	0,63		17,23
	300		3,74	0,73		18,85
	360		4,06	0,65		12,92
	420		4,69	0,81		3,77
C2	30	0,21	0,80	0,13	N.A	7,75
	60	0,35	1,39	0,19	3.319,88	13,57
	90	0,31	1,65	0,15	N.A	18,90
	120	0,37	1,98	0,17	5.545,19	17,45
	150	0,39	2,31	0,16	N.A	19,38
	180	0,35	2,46	0,15	3.392,28	17,45
	210	0,28	2,67	0,14	N.A	13,57
	240	0,37	2,85	0,05	1.305,03	7,75
C3	30	0,12	0,29	0,09	N.A	3,45
	60	0,20	0,56	0,17	3.656,55	6,46
	120	0,32	0,98	0,32	N.A	10,34
	180	0,45	1,39	0,42	10.604,81	12,92
	240	0,55	1,76	0,54	N.A	13,79
	300	0,69	2,15	0,63	16.458,51	14,15
	360	0,82	2,56	0,75	N.A	10,34
	420	0,95	3,02	0,83	21.339,27	6,03
	450	1,01	3,19	0,84	19.215,00	2,31
C4	30	0,30	1,48	0,23	N.A	8,29
	90	0,70	3,96	0,61	11.022,13	21,32
	120	0,73	4,75	0,71	N.A	23,69
	150	0,82	4,30	0,72	6.664,52	23,70
	180	0,59	3,25	0,31	N.A	17,77
	210	0,69	2,13	0,22	3.547,75	12,44
	240	0,53	1,52	0,14	1.378,96	8,80

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda:  $q_e$  – capacidade adsorptiva; Cr – cromo; Cu – cobre; Ni- níquel; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; N.A – Não Analisado.

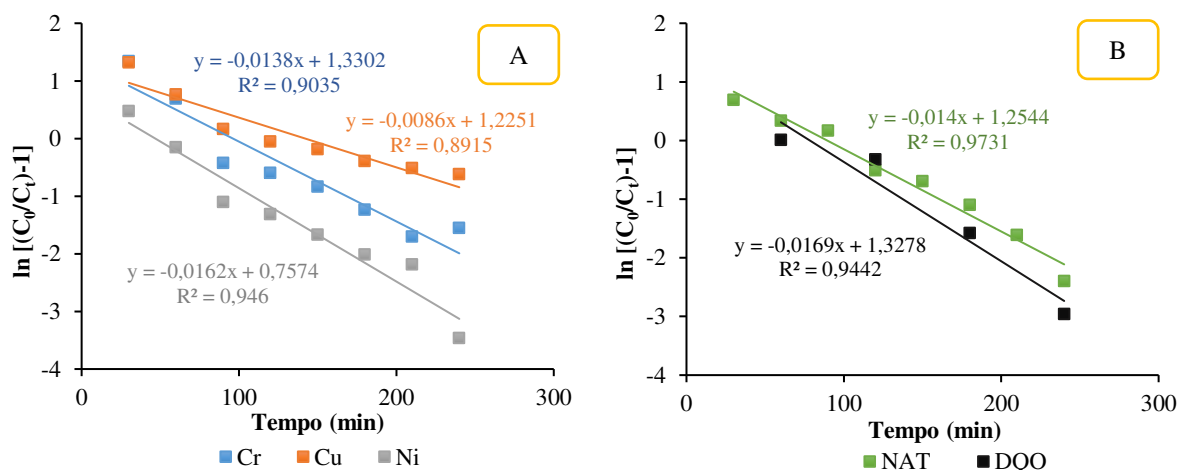
Nas Figuras 61 (C1), 62 (C2), 63 (C3) e 64 (C4), encontram-se as capacidades adsorptivas ajustadas ao modelo linear de Thomas. Na Tabela 48, são mostrados os coeficientes  $q_{Th}$  (capacidade máxima de adsorção dinâmica) e  $K_{Th}$  (constante de velocidade de Thomas) das citadas colunas. Cabe destacar que, esse modelo, definido com base na cinética de *Langmuir*, descreve o processo de adsorção supondo que a difusão externa e interna não é a etapa limitante; assume dispersão axial desprezível; não restringe a sorção por reação química; e é controlado pela transferência de massa na superfície (NIKIC *et al.*, 2019; JARADAT; TELFAH; ISMAIL, 2021).

Figura 61 – Gráficos lineares do modelo de Thomas para os indicadores (Coluna 1): A) Cu e Ni; B) NAT



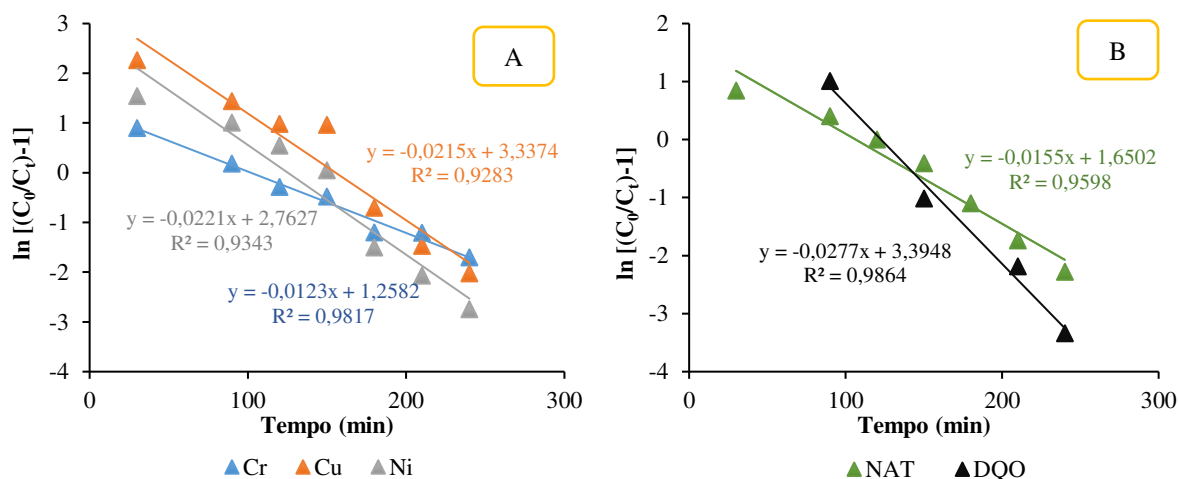
Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Figura 62 – Gráficos lineares do modelo de Thomas para os indicadores (Coluna 2): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT



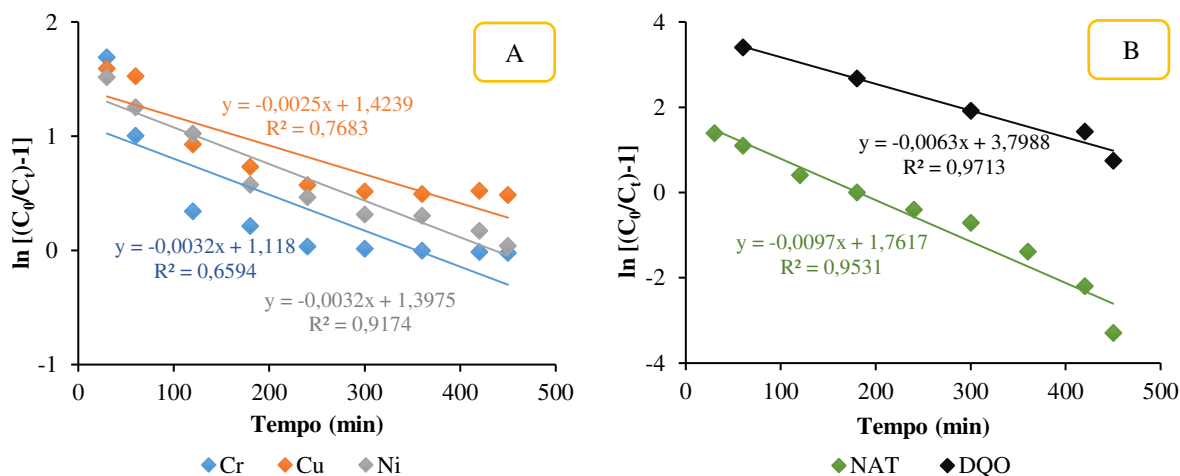
Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Figura 63 – Gráficos lineares do modelo de Thomas para os indicadores (Coluna 3): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Figura 64 - Gráficos lineares do modelo de Thomas para os indicadores (Coluna 4): A) Cr, Cu e Ni; B) DQO e NAT



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Tabela 48 – Coeficientes do modelo Thomas para o Cr, Cu, Ni, DQO e NAT

Experimentos	Coeficientes	Indicadores				
		Cr	Cu	Ni	DQO	NAT
C1 (Q = 10 mL min <sup>-1</sup> )	$K_{Th}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		0,003	0,021		$5,79 \times 10^{-4}$
	$q_{Th}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	N.A	8,368	1,464	N.A	28,162
	$R^2$		0,958	0,973		0,874
	$q_e$ experimental (mg kg <sup>-1</sup> )		4,695	0,808		18,846
C2 (Q = 18 mL min <sup>-1</sup> )	$K_{Th}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,037	0,006	0,055	$3,54 \times 10^{-6}$	0,001
	$q_{Th}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	0,839	4,832	0,320	8.647,130	34,737
	$R^2$	0,904	0,892	0,946	0,944	0,973
	$q_e$ experimental (mg kg <sup>-1</sup> )	0,395	2,852	0,190	5.545,191	19,385
C3 (Q = 8 mL min <sup>-1</sup> )	$K_{Th}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,007	0,002	0,009	$1,03 \times 10^{-6}$	0,001
	$q_{Th}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	1,587	6,566	1,590	37.969,630	26,079
	$R^2$	0,659	0,768	0,917	0,953	0,971
	$q_e$ experimental (mg kg <sup>-1</sup> )	1,011	3,189	0,835	21.339,270	14,154
C4 (Q = 22 mL min <sup>-1</sup> )	$K_{Th}$ (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,024	0,011	0,067	$4,68 \times 10^{-6}$	0,001
	$q_{Th}$ (mg kg <sup>-1</sup> )	1,454	8,446	1,164	20.474,350	42,040
	$R^2$	0,982	0,980	0,934	0,986	0,960
	$q_e$ experimental (mg g <sup>-1</sup> )	0,817	4,750	0,715	11.022,130	23,692

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: Cr – cromo; Cu – cobre; Ni- níquel; DQO – Demanda Química de Oxigênio; NAT – Nitrogênio Amoniacal Total; N.A – Não Analisado;  $K_{Th}$  – Constante de Thomas;  $q_{Th}$  – capacidade máxima adsortiva;  $q_e$  – capacidade adsortiva experimental.

Conforme a Tabela 48, pode-se notar que, as capacidades máximas adsortivas ( $q_{Th}$ ) e os coeficientes  $K_{Th}$  de Thomas não seguiram uma tendência de aumento ou diminuição com a mudança da taxa de fluxo, em razão das características dos lixiviados analisados. Todavia, os altos valores do  $R^2$  (maior que 0,90) para os indicadores avaliados em todas as colunas, exceto NAT (C1), Cu (C2 e C3) e Cr (C3), indicam que o modelo de Thomas pode ser aplicado com

sucesso para descrever a adsorção de Cr, Cu, Ni, NAT e DQO em condições dinâmicas, utilizando leito de CAGc com ABc.

Os valores de  $q_{Th}$  estimados para o Cr foram maiores nas C3 (1,59 mg kg<sup>-1</sup>) e C4 (1,45 mg kg<sup>-1</sup>), mas, o R<sup>2</sup> da C3 foi de 0,66, demonstrando que a regressão linear não representou bem os dados experimentais. A C4 apresentou  $q_{Th}$  maior que a C3 (0,84 mg kg<sup>-1</sup>), mesmo tendo taxas de fluxo próximas. Nesse caso, a concentração média de entrada (C<sub>0</sub>) do Cr (ver Tabela 29) pode ter resultado na maior adsorção determinada na C4. A máxima capacidade de adsorção dinâmica do Cu foi obtida para a C4 (8,45 mg kg<sup>-1</sup>) sendo similar à da C1 (8,37 mg kg<sup>-1</sup>), as quais operaram com taxas de fluxo de 22 e 10 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente, e com os efluentes do *air stripping* contendo os maiores teores de Cu, 1,66 mg L<sup>-1</sup> (C1) e 1,93 mg L<sup>-1</sup> (C4). Para o Ni, o  $q_{Th}$  mais elevado foi determinado na C3 (1,59 mg kg<sup>-1</sup>) seguido da C1 (1,46 mg kg<sup>-1</sup>), C4 (1,16 mg kg<sup>-1</sup>) e C2 (0,32 mg kg<sup>-1</sup>), com concentrações de entrada de 0,36; 0,33; 0,33 e 0,30 mgNi L<sup>-1</sup>. No que se refere à DQO e ao NAT, os maiores valores de  $q_{Th}$  foram para a C3 (37.969,63 mg kg<sup>-1</sup>) e C4 (42,04 mg kg<sup>-1</sup>), com C<sub>0</sub> de 6.140 e 18 mg L<sup>-1</sup> (maior que os teores da C1 e C2), de modo respectivo. Com base nesses resultados, pode-se evidenciar que, C<sub>0</sub> dos poluentes avaliados pode ter interferido nos valores de  $q_{Th}$ . Observações semelhantes às feitas nesta pesquisa foram constatadas por Foo, Lee e Hameed (2013) e Jaradat, Telfah e Ismael (2021) em estudos de ALF usando adsorventes diferentes dos empregados neste trabalho.

Nas C2, C3 e C4, os valores de  $K_{Th}$  seguiram a tendência Ni > Cr > Cu > NAT > DQO, enquanto na C1 o Ni > Cu > NAT. Altos valores de  $K_{Th}$  demonstram rápida adsorção dos poluentes pelo leito adsorvente. Logo, os menores  $K_{Th}$  do Cr (0,007 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), Cu (0,002 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), Ni (0,009 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) e DQO (1,03x10<sup>-6</sup> L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) foram estimados para a C3, concordando com a menor taxa volumétrica aplicada (8 mL min<sup>-1</sup>). Ainda pode-se verificar que, as maiores velocidades de adsorção dos indicadores Cu e Ni foram nas C2 (18 mL min<sup>-1</sup>) e C4 (22 mL min<sup>-1</sup>). Independentemente das vazões de lixiviado aplicadas às C2, C3 e C4, a adsorção do NAT nessas colunas aconteceu na mesma velocidade, 0,001 L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, sendo o menor valor obtido na C1 (5,79x10<sup>-4</sup> L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

Diante do exposto, conclui-se que, as colunas de leito fixo com 75% de CAGc + 25% de ABc, apesar das diferentes taxas de fluxo aplicadas e características do lixiviado, removeram de maneira eficiente, abaixo dos limites estabelecidos pelas legislações ambientais em vigor, os teores de Cr, Cu, Ni e NAT, e reduziram satisfatoriamente a DQO. Portanto, a combinação desses adsorventes pode ser promissora para a redução dos custos da adsorção e a minimização de impactos negativos nos corpos hídricos receptores de efluentes.

## 5 CONCLUSÕES

1. As características físico-químicas dos lixiviados coletados nas campanhas 1, 2 e 3 revelaram um efluente em desacordo com exigências legais, necessitando, portanto, de tratamentos adicionais para sua adequabilidade e lançamento no meio ambiente.
2. Os materiais adsorventes estudados, Carvão Ativado Granular comercial (CAGc) e Argila Bentonítica cálcica (ABc), apresentaram propriedades propícias para adsorver cátions e ânions, além de matéria orgânica no meio aquoso.
3. A dosagem ideal de CAGc com ABc definida para os ensaios de adsorção estática e dinâmica consistiu na proporção (m/m) de 3:1 (75% de CAGc + 25%), a qual removeu de maneira eficiente e rápida a Demanda Química de Oxigênio (DQO), o Nitrogênio Amoniacal Total (NAT) e metais pesados do lixiviado do Aterro Sanitário em Campina Grande-PB (ASCG).
4. Os modelos não-lineares de *Langmuir* e *Freundlich* ajustaram bem ( $R^2 > 0,93$ ) os dados isotérmicos experimentais dos indicadores cromo (Cr), cobre (Cu) e níquel (Ni), enquanto os valores de DQO e NAT foram melhor ajustados pelas isotermas linear e de *Freundlich* ( $R^2 > 0,92$ ).
5. A remoção de DQO pela composição de CAGc + ABc (razão 3:1) seguiu a cinética de primeira ordem, ao passo que as reduções de Cr e NAT do lixiviado do ASCG foram melhores representadas pela cinética de segunda ordem.
6. Todos os experimentos realizados na torre de *air stripping* removeram adequadamente a amônia gasosa (NH<sub>3</sub>), que foi diretamente afetada pelo pH do meio, reduzindo a teores ambientalmente acetáveis o NAT do lixiviado do ASCG.
7. Os ensaios fitotóxicológicos indicaram que, embora o álcali hidróxido de sódio padrão analítico (NaOH P.A) tenha otimizado o tempo de operação da torre de *air stripping*, o lixiviado tratado causou fitotoxicidade forte e severa às sementes de *A. cepa* e *B. oleracea*, demonstrando, assim, que a Cal Hidratada tipo I (CH-I) foi o alcalinizante mais viável do ponto de vista econômico e ambiental.



8. As sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* explicaram adequadamente os efeitos fitotóxicos dos lixiviados bruto, alcalinizados e tratados pela torre de *air stripping*, sendo uma alternativa acessível para inserção em marcos legais regulamentadores de recursos naturais.
9. As colunas de leito fixo com 75% de CAGc + 25% de ABc, independentemente das taxas de fluxo e das características do lixiviado, removeram eficientemente os teores de Cr, Cu, Ni, NAT, e reduziram a DQO, demonstrando ser eficazes e com perspectivas promissoras à aplicação prática.
10. A combinação dos métodos de *air stripping* e colunas de ALF foi eficiente para a remoção de DQO, NAT, Cu, Cr e Ni do lixiviado do ASCG, bem como forneceu informações técnicas, científicas e ambientais úteis à tomada de decisão no que concerne ao tratamento desses efluentes, especialmente os gerados em aterros sanitários de regiões semiáridas.
11. Por fim, recomenda-se a realização pesquisas adicionais a fim de otimizar o uso do CAGc + ABc (proporção 3:1) em colunas, de modo que, os limites de lançamento para todos os indicadores testados sejam alcançados em um tempo operacional maior, e, assim, as regenerações sejam reduzidas. Além disso, antes do dimensionamento das colunas de ALF em escala real, é fundamental realizar testes em escala piloto de campo.

## REFERÊNCIAS

- ABOOD, A. R. *et al.* Non-biodegradable landfill leachate treatment by combined process of agitation, coagulation, SBR and filtration. **Waste Management**, v. 34, n. 2, p. 439-447, 2014.
- ABUABDOU, S. M. A *et al.* A review of anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) for the treatment of highly contaminated landfill leachate and biogas production: effectiveness, limitations and future perspectives. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120215, 2020.
- ABUNAMA, T.; OTHMAN, F.; NILAM, T. I. T. Comparison of landfill leachate generation and pollution potentials in humid and semi-arid climates. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 27, n. 1, p. 79-92, 2021.
- ADEYEMI-ALE, O. A.; ANIFOWOSHE, A. T.; ABDULKAREEM, S. I. Ecotoxicological assessment of leachate from Amilegbe dumpsite, Ilorin, Nigeria using *Clarias gariepinus* (Burchell 1822) and *Allium cepa*. **Agrosearch**, v. 18, n. 2, p. 59-71, 2018.
- ADHIKARI, B.; KHANAL, S. N. Qualitative study of landfill leachate from different ages of landfill sites of various countries including Nepal. **Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 9, n. 1, p. 2319-2399, 2015.
- AHMADI, S.; IGWEGBE, C. A. Adsorptive removal of phenol and aniline by modified bentonite: adsorption isotherm and kinetics study. **Applied Water Science**, v. 8, n. 6, p. 1-8, 2018.
- AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: a review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 257-266, 2018.
- AHMED, F. N.; LAN, C. Q. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. **Desalination**, v. 287, p. 41-54, 2012.
- AIRES, K. O. Comunidades de bactérias e arqueas e produção de biogás em célula experimental de resíduos sólidos urbanos. 2018. 136 fls. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.
- ALMEIDA, K. A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. **Química Nova**, v. 33, p. 1077-1081, 2010.
- ALMEIDA, M. V. A. **Identificação de fungos filamentosos presentes em um biorreator de resíduos sólidos urbanos**. 2015. 65 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.
- AL-QUNAIBIT, M. H.; MEKHEMER, W. K.; ZAGHLOUL, A. A. The adsorption of Cu (II) ions on bentonite: a kinetic study. **Journal of colloid and interface science**, v. 283, n. 2, p. 316-321, 2005.
- ALSHAMERI, A. *et al.* An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and

thermodynamics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 554-564, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Designation D4646**: standard test method for 24-h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments: Philadelphia, 2016a.

\_\_\_\_\_. **D5084**: Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter: West Conshohockex, 2016b. 23p.

AN, Q. *et al.* Remoção de amônio de águas subterrâneas usando biocarvão modificado à base de casca de amendoim: análise de mecanismos e experimentos em coluna. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102219, 2021.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington: APHA, 2017, 1203 p.

ARUNBABU, V.; INDU, K. S.; RAMASAMY, E. V. Leachate pollution index as an effective tool in determining the phytotoxicity of municipal solid waste leachate. **Waste Management**, v. 68, p. 329-336, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10.004**: resíduos sólidos: classificação: Rio de Janeiro, 2004a.

\_\_\_\_\_. **NBR 12.077**: carvão ativado pulverizado: determinação da umidade: método de ensaio: Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 15.748**: produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano: efeitos a saúde: requisitos: Rio de Janeiro, 2017.

ATASOY, A. D.; BILGIC, B. Adsorption of copper and zinc ions from aqueous solutions using montmorillonite and bauxite as low-cost adsorbents. **Mine Water and the Environment**, v. 37, n. 1, p. 205-210, 2018.

ATKOVSKA, K. *et al.* Adsorption of Fe (II) and Zn (II) ions from landfill leachate by natural bentonite. **Journal of Chemical Technology & Metallurgy**, v. 51, n. 2, 2016.

AWASTHI, A. K.; PANDEY, A. K.; KHAN, J. Potential of fungus *Trichoderma harzianum* for toxicity reduction in municipal solid waste leachate. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 9, p. 2015-2022, 2017.

AZIZ, H. A. *et al.* Sequential treatment for stabilized landfill leachate by ozonation–adsorption and adsorption–ozonation methods. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 4, p. 861-870, 2021.

AZIZ, S. Q. *et al.* Assessment of various tropical municipal landfill leachate characteristics and treatment opportunities. **Global NEST Journal**, v. 17, n. 3, p. 439-450, 2015.

AZMI, N. B. *et al.* Optimization of preparation conditions of sugarcane bagasse activated carbon via microwave-induced KOH activation for stabilized landfill leachate remediation. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 10, p. 902, 2016.

BABAEI, S.; SABOUR, M. R.; MOVAHED, S. M. A. Combined landfill leachate treatment methods: an overview. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 42, p. 59594-59607, 2021.

BADERNA, Diego; CALONI, Francesca; BENFENATI, Emilio. Investigating landfill leachate toxicity in vitro: A review of cell models and endpoints. **Environment international**, v. 122, p. 21-30, 2019.

BAHÉ, J. M. C. F. Recuperação do íon amônio gerado da evaporação de lixiviados de aterros utilizando resinas poliméricas de troca iônica. 2013. 185 fls. Tese (Doutorado em Meio Ambiente), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

BARQUILHA, C. E. R. *et al.* Biosorption of nickel (II) and copper (II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum* sp. **Journal of Cleaner Production**, v. 150, p. 58-64, 2017.

BARSZCZ, L. B. *et al.* Avaliação ecotoxicológica de efluentes tratados por alagados construídos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, p. 1147-11556, 2019.

BASHIR, M. J. K. *et al.* Sequential treatment for landfill leachate by applying coagulation-adsorption process. **Geosystem Engineering**, v. 20, n. 1, p. 9-20, 2016.

BAVARESCO, J. *et al.* Chromium adsorption in different mineralogical fractions from subtropical soils. **Pedosphere**, v. 27, n. 1, p. 106-111, 2017.

BAYLAN, N.; MERIÇBOYU, A. E. Adsorption of lead and copper on bentonite and grape seed activated carbon in single- and binary-ion systems. **Separation Science and Technology**, v. 51, n. 14, p. 2360-2368, 2016.

BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A. Synergy of adsorption and advanced oxidation processes in recalcitrant wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 2, p. 1125-1142, 2019.

BENSTOEM, F. *et al.* Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater – A meta-analysis of pilot- and large-scale studies. **Chemosphere**, v. 185, p. 105-118, 2017.

BERGER, K. U. On the current state of the Hydrologic Evaluation of Landfill Performance (HELP) model. **Waste management**, v. 38, p. 201-209, 2015.

BETTIOL, C. *et al.* Assessment of phenolic herbicide toxicity and mode of action by different assays. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 8, p. 7398-7408, 2016.

BISWAS, S.; MISHRA, U. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: removal of lead ion from aqueous solution by charcoal originated from chemical carbonization of rubber wood sawdust. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.

BHALLA, B.; SAINI, M. S.; JHA, M. K. Assessment of municipal solid waste landfill leachate treatment efficiency by leachate pollution index. **Assessment**, v. 3, n. 1, p. 8447-8454, 2014.

BOŻYM, M. Assessment of phytotoxicity of leachates from landfilled waste and dust from foundry. **Ecotoxicology**, v. 29, n. 4, p. 429-443, 2020.

BOŻYM, M.; KRÓL, A.; MIZERNA, K. Leachate and contact test with *Lepidium sativum* L. to assess the phytotoxicity of waste. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 7, p. 1975-1990, 2021.

BRASIL, Y. L. *et al.* Technical and economic evaluation of the integration of membrane bioreactor and air-stripping/absorption processes in the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 134, p. 110-119, 2021.

BRAVIN Jr. *et al.* Aplicação de conduto em stripping de ar de canal corrugado amoníaco. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia CONTECC'2016, Foz do Iguaçu-PR, 2016.

BUDI, S. *et al.* Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant. **Waste Management**, v. 55, p. 231-237, 2016.

BUDIHARDJO, M. A. *et al.* The potential of semi-permeable bentonite and zeolite composite on the reduction of Pb (II) concentration in landfill. In: **E3S Web of Conferences**. EDP Sciences, 2020. p. 01005.

CALIXTO *et al.* Efeito da alcalinização como pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário no semiárido brasileiro. In: VI Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino e Ciências. **Anais...** Campina Grande-PB, Editora Realize, p. 1-16, 2022.

CAMPOS, N. F. *et al.* Competitive adsorption between  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104232, 2020.

CAMPOS, J. C. *et al.* Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 48, n. 9, p. 1105-1113, 2013.

CASTILHOS JR., A. B.; DALSSASSO, R. L.; ROHERS, F. Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, n. 4, p. 385-392, 2010.

CHAND, P. *et al.* Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: mechanism, kinetics, and thermodynamics. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 90, p. 8-16, 2014.

CHAOUKI, Z. *et al.* Treatment of a landfill leachate from Casablanca city by a coagulation-flocculation and adsorption process using a palm bark powder (PBP). **Scientific African**, v. 12, p. e00721, 2021.

CHEMERYYS, V.; BALTRĖNAITĖ, E. Pine-derived biochar as option for adsorption of Cu, Zn, Cr, Pb, Ni and decreasing of BOD<sub>5</sub> in landfill leachate. **Mokslas–Lietuvos ateitis/Science–Future of Lithuania**, v. 9, n. 4, p. 406-412, 2017.

CHEN, T. L. *et al.* Advanced ammonia nitrogen removal and recovery technology using electrokinetic and stripping process towards a sustainable nitrogen cycle: a review. **Journal of Cleaner Production**, p. 127369, 2021.

CHEN, Y. G. *et al.* Removal of chromium (III) from aqueous solutions by adsorption on bentonite from Gaomiaozi, China. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, n. 5, p. 1261-1268, 2012.

CHEN, X. *et al.* Salt inhibition on partial nitrification performance of ammonium-rich saline wastewater in the zeolite biological aerated filter. **Bioresource technology**, v. 280, p. 287-294, 2019.

CHENG, C. Y.; CHU, L. M. Fate and distribution of nitrogen in soil and plants irrigated with landfill leachate. **Waste Management**, v. 31, n. 6, p. 1239-1249, 2011.

CHENG, C. Y.; CHU, L. M. Phytotoxicity data safeguard the performance of the recipient plants in leachate irrigation. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 1, p. 195-202, 2007.

COLOMBO, A. *et al.* Toxicity evaluation of the landfill leachate after treatment with photo-Fenton, biological and photo-Fenton followed by biological processes. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 54, n. 4, p. 269-276, 2019.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB, 2011, 327 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, 18 de março 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 23 de out. 2020.

\_\_\_\_\_. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**. Brasília, 16 de maio 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 05 de nov. 2020.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL (COPAM) / CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS (CERH-MG). **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá

outras providências. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=8151>>. Acesso em: 28 de jul de 2020.

CONSONI, Â. J. *et al.* (2018). **Disposição final de lixo & Legislação e Licenciamento ambiental**. Manual de Gerenciamento Integrado, Lixo Municipal.

CORTÁZAR, A. L. G. *et al.* Modelling for environmental assessment of municipal solid waste landfills (Part 1: Hydrology). **Waste Management & Research**, v. 20, n. 2, p. 198-210, 2002.

COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil: an overview. **Journal of environmental management**, v. 232, p. 110-116, 2019.

COSTA, D. B. **Transporte de metais pesados em liner de solo compactado de aterro sanitário**. 2021. 108 fls. Dissertação (Mestrado em Geotecnia Ambiental), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2021.

COSTA, W. W. M. L. **Estudo da permeabilidade em solos utilizados em camada de base de aterro sanitário no semiárido paraibano**. 2019. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2019.

COTMAN, M.; GOTVAJN, A. Ž. Comparison of different physico-chemical methods for the removal of toxicants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 298-305, 2010.

DASARATHY, S. *et al.* Ammonia toxicity: from head to toe?. **Metabolic brain disease**, v. 32, n. 2, p. 529-538, 2017.

DASO, A. P. *et al.* Preliminary screening of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCDD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) flame retardants in landfill leachate. **Environmental monitoring and assessment**, v. 189, n. 8, p. 1-12, 2017.

DE, S.; HAZRA, T.; DUTTA, A. Sustainable treatment of municipal landfill leachate by combined association of air stripping, Fenton oxidation, and enhanced coagulation. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 2, p. 49, 2019.

DENG, Y. *et al.* Adsorption of UV-quenching substances (UVQS) from landfill leachate with activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, p. 739-746, 2018.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Sumário Mineral**. 2013, 148 p. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2013>>. Acesso em: 25 jul. 2019.

DAUD, Z. *et al.* Ammoniacal nitrogen and COD removal from stabilized landfill leachate using granular activated carbon and green mussel (*Perna viridis*) shell powder as a composite adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 192, p. 111-117, 2020.

DETHO, A. *et al.* COD and ammoniacal nitrogen reduction from stabilized landfill leachate using carbon mineral composite adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 210, p. 143-151, 2021.

DIAS, N. C.; STEINER, P. A.; BRAGA, M. C. B. Characterization and modification of a clay mineral used in adsorption tests. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 3, n. 04, p. 277, 2015.

DINIZ, J. M. T. Variabilidade da precipitação e do número de dias com chuvas de duas cidades distintas da Paraíba. **Holos**, v. 3, p. 171-180, 2013.

DOMINGUES, D. F; BERTOLETTI, E. Seleção, manutenção e cultivo de organismos aquáticos. In: ZAGATTO, P. A. & BERTOLETTI, E. (Org.). Ecotoxicologia aquática: Princípios e Aplicações. São Carlos: RiMa. 2014. p. 153-184.

ECOTERRA AMBIENTAL. **Projeto de implantação de um aterro sanitário para resíduos sólidos no município de Campina Grande – PB**: Estudo de Impacto Ambiental/Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA). 2010.

EKERE, N. R.; AGWOGIE, A. B.; IHEDIOHA, J. N. Studies of biosorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  from aqueous solutions using *Adansonia digitata* root powders. **International journal of phytoremediation**, v. 18, n. 2, p. 116-125, 2016.

ELBANA, T. A. *et al.* Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. **Geoderma**, v. 324, p. 80-88, 2018.

ELJAIEK-URZOLA, M. *et al.* Treatment of mature landfill leachate using hybrid processes of hydrogen peroxide and adsorption in an activated carbon fixed bed column. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 53, n. 3, p. 238-243, 2018.

EL-FADEL, M. *et al.* Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. **Waste Management**, v. 22, p. 269-282, 2002.

EL-GOHARY, F. A.; KAMEL, G. Characterization and biological treatment of pre-treated landfill leachate. **Ecological Engineering**, v. 94, p. 268-274, 2016.

EL-MOUHRI, G. *et al.* Continuous adsorption modeling and fixed bed column studies: adsorption of tannery wastewater pollutants using beach sand. **Journal of Chemistry**, v. 2020, 2020.

EL-MRABETA, I. *et al.* Treatment of stabilized landfill leachate using coupled Fenton-like and adsorption process onto Moroccan bentonite clay. **Desalination and Water Treatment**, v. 240, p. 43-54, 2021.

EL-MRABETA, I.; BENZINAB, M.; ZAITANA, H. Treatment of landfill leachate from Fez City by combined Fenton and adsorption processes using Moroccan bentonite clay. **Desalination and Water Treatment**, v. 225, p. 402-412, 2021.

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.



EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (Embrapa). Manual de métodos de análise de solo. 2 Ed. Rio de Janeiro-RJ, Centro Nacional de Pesquisa de Solos 2017, 212 p.

FELICI, E. M. *et al.* Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por stripping. In: Colloquium Exactarum, **Anais...** p. 65-70, 2019.

FERRAZ, F. M.; POVINELLI, J.; VIEIRA, E. M. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption. **Environmental technology**, v. 34, n. 15, p. 2317-2326, 2013.

FERREIRA, P. A. S. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por processos de adsorção**. 2014. 147 fls. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

FERREIRA, P. A. S. *et al.* Scaling-up of the adsorption process of ammonia nitrogen onto expanded vermiculite using fixed-bed columns. **Environmental Technology**, p. 1-12, 2021.

FETTER, C. W.; BOVING, T.; KREAMER, D. **Contaminant hydrogeology**. 3. Ed. Waveland Press: Long Grove, 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.; LEE, L. K.; HAMEED, B. H. Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse by microwave assisted activation for the remediation of semi-aerobic landfill leachate. **Bioresource technology**, v. 134, p. 166-172, 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.

FRANCO, M. A. E. *et al.* Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 947-956, 2017.

FREDERICE, V. M. **Remoção e recuperação de amônia por air stripping em lixiviado de aterro sanitário**. 2019. 77 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019

FREITAS, E. D. *et al.* Continuous adsorption of silver and copper by Verde-lodo bentonite in a fixed bed flow-through column. **Journal of cleaner production**, v. 171, p. 613-621, 2018.

FREUNDLICH, H. Adsorptionstechnik. By Franz Krzil. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 40, n. 6, p. 857-858, 1936.

FRIKHA, Y.; FELLNER, J.; ZAIRI, M. Leachate generation from landfill in a semi-arid climate: a qualitative and quantitative study from Sousse, Tunisia. **Waste Management & Research**, v. 35, n. 9, p. 940-948, 2017.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of colloid and interface science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GHANI, A. B. Z. *et al.* Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. **Waste Management**, v. 62, p. 177-187, 2017.

GHORBEL-ABID, I.; TRABELSI-AYADI, M. Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 25-31, 2015.

GHOSH, P.; THAKUR, I. S.; KAUSHIK, A. Bioassays for toxicological risk assessment of landfill leachate: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 141, p. 259-270, 2017.

GOUVEIA, L. G. T. **Avaliação de materiais adsorventes com diferentes propriedades para a captura de CO<sub>2</sub>**. 2020. 91 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

GOMES, N. A. **Análise da toxicidade do lixiviado gerado em uma célula do Aterro Sanitário em Campina Grande-PB**. 2017. 86 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

GOMES, N. A. *et al.* Influência de parâmetros físico-químicos na composição de constituintes tóxicos de lixiviado de aterro sanitário. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 3, 2018.

GOMES, N. A. *et al.* Composição do lixiviado armazenado em uma lagoa de evaporação natural implantada no Aterro Sanitário em Campina Grande-PB. In: V Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciência. **Anais...** Campina Grande-PB, 2020, p. 1-11.

GOMES, R. F. **Desempenho de "air stripping" conjugado com biorreator com membranas inoculado com biomassa leveduriforme (*Saccharomyces cerevisiae*) para remoção de matéria orgânica, amônia e toxicidade de lixiviado de aterro sanitário**. 2016. 98 fls. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2016.

GRUGNALETTI, M. *et al.* An easy-to-use tool for the evaluation of leachate production at landfill sites. **Waste management**, v. 55, p. 204-219, 2016.

GUO, J. S. *et al.* Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 699-705, 2010.

GUPT, C. B. *et al.* A feasibility study of Indian fly ash-bentonite as an alternative adsorbent composite to sand-bentonite mixes in landfill liner. **Environmental Pollution**, v. 265, p. 114811, 2020.

GUPTA, A.; RAJAMANI, P. Toxicity assessment of municipal solid waste landfill leachate collected in different seasons from Okhala landfill site of Delhi. **Journal of Biomedical Science and Engineering**, v. 8, n. 06, p. 357, 2015.

HAIJIZADEH, Matin *et al.* Amino Acid Modified Bentonite Clay as an Eco-Friendly Adsorbent for Landfill Leachate Treatment. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 29, n. 6, 2020.

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.

HALIM, A. A.; SIDI S. F. A.; HANAFIAH M. M. Ammonia removal using organic acid modified activated carbon from landfill leachate. **Environ Ecosyst Sci**, v. 1, n. 1, p. 28-30, 2017.

HANIRA, N. M. L. *et al.* Effect of dilution and operating parameters on ammonia removal from scheduled waste landfill leachate in a lab-scale ammonia stripping reactor. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012076, 2017a.

HANIRA, N. M. L. *et al.* Pre-treatment of ammonia-nitrogen (NH<sub>3</sub>-N) removal from scheduled waste leachate by air stripping. **Desalination and Water Treatment**, v. 68, p. 330-337, 2017b.

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

HOSSAKA, A. L. **Tratamento biológico de lixiviados de aterro sanitário, utilizando como pré-tratamento a remoção parcial de N-amoniaco por *stripping***. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

HOSSINI, H. *et al.* Optimizing ammonia volatilization by air stripping from aquatic solutions using response surface methodology (RSM). **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 25, p. 11765-11772, 2016.

HUANG, D. *et al.* Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599-1610, 2017.

HUANG, J. C.; SHANG, C. **Air stripping advanced physicochemical treatment**. Handbook of Environmental Engineering. v. 4, cap. 2, p. 47-79. Human Press, 2006.

IFEANYICHUKWU, M. J. **New leachate treatment methods**. 2008. 77 f. Master Thesis, Department of Chemical Engineering, Lund University, Sweden, 2008.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). 2021. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep>>. Acesso em: 05 fev. 2021.

INSTITUTO NACIONAL DO SEMIÁRIDO (INSA). **O semiárido brasileiro**. 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/mcti/pt-br/rede-mcti/insa/semi-arido-brasileiro>>. Acesso em: 01 set. 2021.

ISHAK, A. R. *et al.* Removal of organic matter from stabilized landfill leachate using Coagulation-Flocculation-Fenton coupled with activated charcoal adsorption. **Waste Management & Research**, v. 35, n. 7, p. 739-746, 2017.

JARADAT, A. Q; TELFAH, D. B.; ISMAIL, R. Remoção de metais pesados de lixiviados de aterros sanitários por processo de coagulação/floculação combinado com adsorção contínua usando resíduos de casca de ovo. **Ciência e Tecnologia da Água**, v. 84, n. 12, pág. 3817-3832, 2021.

JAWAD, A. H. *et al.* Response surface methodology approach for optimization of color removal and COD reduction of methylene blue using microwave-induced NaOH activated carbon from biomass waste. **Water Treat**, v. 62, p. 208-220, 2017.

JIANG, Y. *et al.* Ammonia inhibition and toxicity in anaerobic digestion: A critical review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100899, 2019.

JURCZYK, Ł.; KOC-JURCZYK, J.; MASŁOŃ, A. Simultaneous stripping of ammonia from leachate: experimental insights and key microbial players. **Water**, v. 12, n. 9, p. 2494, 2020.

KACUTA, S. L. *et al.* Irradiação de micro-ondas e *air stripping* em sistema contínuo para remoção de amônia de água residuária. In: XVII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais...** 2016, p. 1-7.

KALČÍKOVÁ, G. *et al.* Variation of landfill leachate phytotoxicity due to landfill ageing. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 87, n. 9, p. 1349-1353, 2012.

KALMYKOVA, Y. *et al.* Sorption and degradation of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachate using sand, activated carbon and peat filters. **Water research**, v. 56, p. 246-257, 2014.

KAMARUDDIN, M. A. *et al.* An overview of municipal solid waste management and landfill leachate treatment: Malaysia and Asian perspectives. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 35, p. 26988-27020, 2017.

KAWAI, M. *et al.* Seasonal variation in chemical properties and degradability by anaerobic digestion of landfill leachate at Benowo in Surabaya, Indonesia. **Journal of environmental management**, v. 110, p. 267-275, 2012.

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

KHOI, Tran Tien *et al.* Air stripping for ammonia removal from landfill leachate in Vietnam: effect of operation parameters. **TNU J Sci Technol**, v. 226, n. 06, p. 73-81, 2021.

KIM, E. J.; KIM, H.; LEE, E. Influence of ammonia stripping parameters on the efficiency and mass transfer rate of ammonia removal. **Applied Sciences**, v. 11, n. 1, p. 441, 2021.

KIM, D. J.; LEE, D. I.; KELLER, J. Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. **Bioresource technology**, v. 97, n. 3, p. 459-468, 2006.

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.

KLAUCK, C. R. *et al.* Evaluation of acute toxicity, cytotoxicity and genotoxicity of landfill leachate treated by biological lagoon and advanced oxidation processes. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 6, p. 6188-6193, 2017a.

KLAUCK, C. R.; RODRIGUES, M. A. S.; SILVA, L. B. Evaluation of phytotoxicity of municipal landfill leachate before and after biological treatment. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, p. 57-62, 2015.

KLAUCK, C. R. *et al.* Toxicity elimination of landfill leachate by hybrid processing of advanced oxidation process and adsorption. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 246-255, 2017b.

KRAKAT, N. *et al.* Methods of ammonia removal in anaerobic digestion: a review. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 8, p. 1925-1938, 2017.

KUMAR, A.; LINGFA, P. Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 737-742, 2020.

KUMAR, D.; ALAPPAT, B. J. Evaluating leachate contamination potential of landfill sites using leachate pollution index. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 7, n. 3, p. 190-197, 2005.

KURNIAWAN, T. A. *et al.* Resource recovery toward sustainability through nutrient removal from landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 287, p. 112265, 2021.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898.

LAUTERBÖCK, B. *et al.* Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor. **Water research**, v. 46, n. 15, p. 4861-4869, 2012.

LEE, C. G. *et al.* Comparative analysis of fixed-bed sorption models using phosphate breakthrough curves in slag filter media. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 7, p. 1795-1805, 2015.

LEITE, V. D. *et al.* Ammoniacal nitrogen stripping from landfill leachate at open horizontal flow Reactors: Leite *et al.* **Water Environment Research**, v. 90, n. 5, p. 387-394, 2018.

LEITE, V. D. *et al.* Study on ammonia stripping process of leachate from the packed towers. **Journal of Urban and Environmental Engineering**, v. 7, n. 2, p. 215–222, 2013.

LI, G. *et al.* A comparison of the toxicity of landfill leachate exposure at the seed soaking and germination stages on *Zea mays* L.(maize). **Journal of Environmental Sciences**, v. 55, p. 206-213, 2017.

LI, R.; LI, B.; LI, X. An integrated membrane bioreactor system with iron-dosing and side-stream co-fermentation for enhanced nutrient removal and recovery: System performance and microbial community analysis. **Bioresource technology**, v. 260, p. 248-255, 2018.

LI, Z. *et al.* Precipitates in landfill leachate mediated by dissolved organic matters. **Journal of hazardous materials**, v. 287, p. 278-286, 2015.

LIU, B. *et al.* Air stripping process for ammonia recovery from source-separated urine: modeling and optimization. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, n. 12, p. 2208-2217, 2015.

LIM, C. K. *et al.* Treatment of landfill leachate using ASBR combined with zeolite adsorption technology. **3 Biotech**, v. 6, n. 2, p. 195, 2016.

LINS, C. M. M. S. *et al.* Removal of ammonia nitrogen from leachate of Muribeca municipal solid waste landfill, Pernambuco, Brazil, using natural zeolite as part of a biochemical system. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 50, n. 9, p. 980-988, 2015.

LINS, E. A. M. **Proposição e avaliação de um sistema experimental de processos físicos e químicos para tratamento de lixiviado**. 2011. 278 fls. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil). Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2011.

LINS, E. A. M. *et al.* Estudo quantitativo e qualitativo do lixiviado gerado em um aterro experimental. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais...** 2011, p.1-8.

LIU, D. *et al.* Removal of refractory organics and heavy metals in landfill leachate concentrate by peroxi-coagulation process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 116, p. 43-51, 2022.

LÓPEZ-CERVANTES, J. *et al.* Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent. **Adsorption Science & Technology**, v. 36, n. 1-2, p. 215-232, 2018.

LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R. Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados. **Revista DAE**, v. 63, 2015.

LUO, H. *et al.* Recent advances in municipal landfill leachate: a review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment. **Science of The Total Environment**, v. 703, p. 135468, 2020.

LUZARDO, F. H. M *et al.* Chemical characterization of agroforestry solid residues aiming its utilization as adsorbents for metals in water. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 1, p. 77-83, 2015.

MAGALHÃES, Natalie Cristine. **Remoção e recuperação de amônia de lixiviado de aterro sanitário utilizando membranas contactoras e comparação com processos convencionais**. 2014. 149 fls. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

MAIA, I. S. **Avaliação de lagoas anaeróbias em escala real no tratamento de lixiviados: estudo de caso**. 2015. 276 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

MAITI, S. K. *et al.* Characterization of leachate and its impact on surface and groundwater quality of a closed dumpsite—a case study at Dhapa, Kolkata, India. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 391-399, 2016.

MAÑAS, P.; HERAS, J. L. Phytotoxicity test applied to sewage sludge using *Lactuca sativa* L. and *Lepidium sativum* L. seeds. **International journal of environmental science and technology**, v. 15, n. 2, p. 273-280, 2018.

MARTINS, T. H.; SOUZA, T. S. O; FORESTI, E. Ammonium removal from landfill leachate by Clinoptilolite adsorption followed by bioregeneration. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 1, p. 63-68, 2017.

MARTTINEN, S. K. *et al.* Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. **Chemosphere**, v. 46, n. 6, p. 851-858, 2002.

MASSAD, F. **Mecânica dos solos experimental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2016.

MASONER, J. R. *et al.* Contaminants of emerging concern in fresh leachate from landfills in the conterminous United States. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 10, p. 2335-2354, 2014.

MATEUS, M. S. C. S.; MACHADO, S. L.; BARBOSA, M. C. An attempt to perform water balance in a Brazilian municipal solid waste landfill. **Waste Management**, v. 32, n. 3, p. 471-481, 2012.

MAYAKADUWA, S. S. *et al.* Characterization of landfill leachate draining from Gohagoda municipal solid waste open dump site for dissolved organic carbon, nutrients and heavy metals. In: **Proceedings of the 7th Asian Pacific Landfill Symposium, Bali, Indonesia**. 2012.

MEITEI, M. D.; PRASAD, M. N. V. Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela polyrhiza* (L.) Schleiden: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Ecological Engineering**, v. 71, p. 308-317, 2014.

MENDES, P. M. *et al.* Phytotoxicity as an indicator of stability of broiler production residues. **Journal of environmental management**, v. 167, p. 156-159, 2016.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery**. 5. ed. EUA: McGraw-Hill Education, 2013. 2018p.

MIAO, L. *et al.* Recent advances in nitrogen removal from landfill leachate using biological treatments – A review. **Journal of environmental management**, v. 235, p. 178-185, 2019.

MNASRI-GHNIMI, S.; FRINI-SRASRA, N. Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 179, p. 105151, 2019.

MOHAJERI, P. *et al.* Removal of COD and ammonia nitrogen by a sawdust/bentonite-augmented SBR process. **Clean Technologies**, v. 1, n. 1, p. 125-140, 2019.

MOHAMMAD-PAJOOH, E. *et al.* Removal of inert COD and trace metals from stabilized landfill leachate by granular activated carbon (GAC) adsorption. **Journal of environmental management**, v. 228, p. 189-196, 2018.

MOLLAMAHMUTOGLU, A. S. *et al.* Pollution removal from leachate using bottom ash-bentonite-zeolite liner. **Desalination and Water Treatment**, v. 160, p. 178-184, 2019.

MONDAL, N. K.; CHAKRABORTY, S. Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution on graphene oxide (GO) prepared from graphite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Applied Water Science**, v. 10, n. 2, p. 1-10, 2020.

MOODY, C. M.; TOWNSEND, T. G. A comparison of landfill leachates based on waste composition. **Waste Management**, v. 63, p. 267-274, 2017.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1370-1377, 2011.

MORRIS, S. *et al.* Low-cost physicochemical treatment for removal of ammonia, phosphate and nitrate contaminants from landfill leachate. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 54, n. 12, p. 1233-1244, 2019.

MOYO, M.; PAKADE, V. E.; MODISE, S. J. Biosorption of lead (II) by chemically modified *Mangifera indica* seed shells: adsorbent preparation, characterization and performance assessment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 40-51, 2017.

MU'AZU, N. D.; ESSA, M. H.; LUKMAN, S. Augmenting granular activated carbon with natural clay for multicomponent sorption of heavy metals from aqueous solutions. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 8, p. 2213-2221, 2017.

MUKHERJEE, S. *et al.* Contemporary environmental issues of landfill leachate: assessment and remedies. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 45, n. 5, p. 472-590, 2015.

NARAYAN, R. B. *et al.* Economic and environmental impact analysis of ammoniacal nitrogen removal from landfill leachate using sequencing batch reactor: a case study from Czech Republic. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, v. 68, n. 8, p. 816-828, 2019.

NARDI, S. *et al.* Physiological effects of humic substances on higher plants. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 34, n. 11, p. 1527-1536, 2002.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014.

NASCIMENTO, S. C. **Ecotoxicidade de lixiviado de aterro sanitário utilizando minhocas e sementes como organismos-teste**. 2021. 109 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2021.



NASCIMENTO, S. C *et al.* Influência de indicadores químicos presentes no lixiviado de aterro sanitário na inibição do crescimento de raízes de *Brassica oleracea*. In: V Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, **Anais...** Campina Grande-PB, Realize Editora, p. 1-11, 2020.

NAVEEN, B. P. *et al.* Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 1-12, 2017.

NEGI, P.; MOR, S.; RAVINDRA, K. Impact of landfill leachate on the groundwater quality in three cities of North India and health risk assessment. **Environment, Development and Sustainability**, p. 1-20, 2018.

NGUYEN, L. H. *et al.* Ammonium removal from aqueous solutions by fixed-bed column using corncob-based modified biochar. **Environmental technology**, v. 40, n. 6, p. 683-692, 2019.

NIKIĆ, J. *et al.* Arsenic adsorption on Fe–Mn modified granular activated carbon (GAC–FeMn): batch and fixed-bed column studies. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 54, n. 3, p. 168-178, 2019.

NURISEPEHR, M. *et al.* Sequencing treatment of landfill leachate using ammonia stripping, Fenton oxidation and biological treatment. **Waste Management & Research**, v. 30, n. 9, p. 883-887, 2012.

ODIA, M. *et al.* Modelling leachate pollution index and potential for selected municipal solid waste dump sites: A case study. **British Journal of Applied Science and Technology**, v. 18, n. 6, p. 1-16, 2016.

OFOMOLA, M. O.; U MAYAH, O. S.; AKPOYIBO, O. Contamination assessment of dumpsites in Ughelli, Nigeria using the Leachate Pollution Index method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 21, n. 1, p. 77-84, 2017.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). **Terrestrial plant test: seedling emergence and seedling growth test**, 2006, 21 p.

ORTH, M. H. A. Aterros Sanitários. **Revista de Limpeza Pública**, v. 8, n. 20, p.26-34,1981.

OZTEKIN, M. *et al.* Design of ammonium stripping tower and optimization of ammonium removal from landfill leachate. **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, v. 23, n. 4, p. 188-196, 2020.

PALM, E. R. *et al.* *Sinapis alba* L. and *Triticum aestivum* L. as biotest model species for evaluating municipal solid waste leachate toxicity. **Journal of Environmental Management**, v. 302, p. 114012, 2022.

PARMAR, T. K.; RAWTANI, D.; AGRAWAL, Y. K. Bioindicators: the natural indicator of environmental pollution. *Frontiers in Life Science*, v. 9, n. 2, p. 110–118, 2016.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 1-17, 2019.

PAVEL, V. L. *et al.* Effects of heavy metals on *Lepidium sativum* germination and growth. **Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)**, v. 12, n. 4, 2013.

PI, K. W. *et al.* Pretreatment of municipal landfill leachate by a combined process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, n. 3, p. 191-196, 2009.

PINHO, I. A. *et al.* Phytotoxicity assessment of olive mill solid wastes and the influence of phenolic compounds. **Chemosphere**, v. 185, p. 258-267, 2017.

PINTO, C. S. **Curso Básico de Mecânica dos Solos**. Oficina de Textos: São Paulo, 2006.

PHOUNGTHONG, K. *et al.* Variation of the phytotoxicity of municipal solid waste incinerator bottom ash on wheat (*Triticum aestivum* L.) seed germination with leaching conditions. **Chemosphere**, v. 146, p. 547-554, 2016.

PUTRO, J. N. *et al.* Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose-bentonite nanocomposite: improvement on extended Langmuir isotherm model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 246, p. 166-177, 2017.

QUEIROZ, L. M. *et al.* Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, n. 4, p. 403-410, 2011.

RAJOO, K. S. *et al.* Evaluating the leachate contamination impact of landfills and open dumpsites from developing countries using the proposed Leachate Pollution Index for Developing Countries (LPIDC). **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 14, p. 100372, 2020.

RAPER, E. *et al.* Alkalinity and external carbon requirements for denitrification-nitrification of coke wastewater. **Environmental technology**, v. 39, n. 17, p. 2266-2277, 2018.

RAVINDRA, K.; KAUR, K.; MOR, S. Occupational exposure to the municipal solid waste workers in Chandigarh, India. **Waste Management & Research**, v. 34, n. 11, p. 1192-1195, 2016.

RAY, S.; MISHRA, A. K.; KALAMDHAD, A. S. Equilibrium, kinetic and hydraulic study of different Indian bentonites in presence of lead. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, p. 1-20, 2020.

RAY, S.; MISHRA, A. K.; KALAMDHAD, A. S. Evaluation of equilibrium, kinetic and hydraulic characteristics of Indian bentonites in presence of heavy metal for landfill application. **Journal of Cleaner Production**, v. 317, p. 128396, 2021.

REIS, B. G. *et al.* Organic compounds removal and toxicity reduction of landfill leachate by commercial bakers' yeast and conventional bacteria based membrane bioreactor integrated with nanofiltration. **Waste management**, v. 70, p. 170-180, 2017.

RENOU, S. *et al.* Landfill leachate treatment: review and opportunity. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

RIBEIRO, L. S. *et al.* Monitoramento físico-químico de um biorreator com resíduos sólidos urbanos em escala piloto na cidade de Campina Grande (PB). **Engenharia Sanitária e Ambiental** (Online), v. 21, p. 1-9, 2016.

RIBEIRO, V. R. A. **Análise comparativa do lixiviado bruto gerado em um aterro sanitário e o acumulado em uma lagoa de tratamento por evaporação natural**. 2019. 86 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.

ROSLI, M. *et al.* Equilibrium isotherm and kinetic study of the adsorption of organic pollutants of leachate by using micro peat-activated carbon composite media. **Desalin. Water Treat**, v. 160, p. 185-192, 2019.

ROY, W. R. *et al.* **Technical resource document: batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals**. Office of Solid Waste and Emergency Response, US Environmental Protection Agency, 1992.

SÁ, L. F.; JUCÁ, J. F. T.; MOTTA SOBRINHO, M. A. Tratamento do lixiviado de aterro sanitário usando destilador solar. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 7, n. 1, p. 204-217, 2012.

SALAS-ENRÍQUEZ, B. G. *et al.* Stabilized landfill leachate treatment using *Guadua amplexifolia* bamboo as a source of activated carbon: kinetics study. **Environmental technology**, v. 40, n. 6, p. 768-783, 2019.

SANTOS, H. A. P. *et al.* Ammonia recovery from air stripping process applied to landfill leachate treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 36, p. 45108-45120, 2020.

SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; YASWANTHRAJ, M. Modeling and analysis of a packed-bed column for the effective removal of zinc from aqueous solution using dual surface-modified biomass. **Particulate Science and Technology**, v. 36, n. 8, p. 934-944, 2018.

SCHROEDER, P. R. *et al.* **A avaliação hidrológica do modelo de desempenho em aterros (HELP): documentação de engenharia para a versão 3**. 1994.

SEKHOHOLA-DLAMINI, L.; TEKERE, M. Microbiology of municipal solid waste landfills: A review of microbial dynamics and ecological influences in waste bioprocessing. **Biodegradation**, v. 31, n. 1, p. 1-21, 2020.

SELIM, H. **Transport e Fate of Chemicals in Soils: Principles e Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

SEMMENS, M. J.; SEYFARTH, M. 1978. **The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals**. In: L.B. SAND & F.A. MUMPTON (ed.). *Natural zeolites: occurrence properties*, 517-526.

SERUGA, P. *et al.* Removal of ammonia from the municipal waste treatment effluents using natural minerals. **Molecules**, v. 24, n. 20, p. 3633, 2019.

SHENG, L. *et al.* Mesoporous/microporous silica materials: preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 257, p. 9-18, 2018.

SIGGINS, A. *et al.* Simultaneous adsorption and biodegradation of trichloroethylene occurs in a biochar packed column treating contaminated landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123676, 2021.

SILVA, A. S. **Análise do efeito de componentes tóxicos em resíduos sólidos urbanos**. 2016. 155 fls. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) –Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

SILVA, A. S. *et al.* Avaliação do potencial tóxico dos resíduos sólidos urbanos da cidade de Campina Grande-PB. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v. 20, n. 4, p. 840-851, 2015.

SILVA, E. M.; GOMES, N. A.; MELO, M. C. Estudo comparativo entre a toxicidade dos resíduos sólidos urbanos e do lixiviado gerado em aterro sanitário. In: VI Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, **Anais...** Campina Grande-PB, Editora Realize, p. 1-14, 2022.

SILVA, G. F. Recuperação ambiental das áreas de extração de bentonita na região de Boa Vista/PB. **Holos Environment**, v. 20, p. 88-99, 2020.

SILVA, L. T. M. S. **Retenção e mobilidade de zinco e cromo num solo aluvionar do Alto do Capibaribe**. 2020. 76 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2020.

SILVA, R. A. F. *et al.* Correlations between physico-chemical properties and nickel adsorption parameters in soils used in sanitary landfill liners. **Águas Subterrâneas**, v. 34, n. 3, p. 275-284, 2020.

SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. **Manual de análises físico-químicas de águas de abastecimento e residuárias**. Campina Grande: DEC/CCT/UFGP, 2001, 270 p.

SILVA, T. F. C. V. *et al.* Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 76-88, 2016.

SIZIRICI, B. *et al.* Adsorptive removal capacity of gravel for metal cations in the absence/presence of competitive adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7530-7540, 2018.

SMAOUI, Y. *et al.* Improvement of anaerobic digestion of landfill leachate by using coagulation-flocculation, Fenton's oxidation and air stripping pretreatments. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 37, n. 3, p. 1041-1049, 2018.

SOBIK-SZOŁTYSEK, J.; WYSTALSKA, K. Toxicity evaluation of eluates from waste after thermal conversion of sewage sludge. **Desalination and Water Treatment**, v. 186, p. 39-49, 2020.

SOBTI, J.; SINGH, S. K. Sorption behaviour of heavy metals in sand-bentonite-coal ash mixes for use as a liner material in landfills. **International Journal of Geotechnical Engineering**, v. 13, n. 5, p. 411-424, 2019.

SONG, S. *et al.* Decoupling the mechanisms in chalcopyrite flotation with high sodium bentonite content when using saline water containing divalent cations. **Minerals Engineering**, v. 167, p. 106902, 2021.

SOUTO, G. D'A. B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros: estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (*stripping*)**. 2009. 371 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SOUTO, G. D'A. B; POVINELLI, J. Tabelas de características típicas do lixiviado de aterros sanitários brasileiros: fases ácida e metanogênica. In: 26° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais...** 2011. p. 1-22.

SÕUKAND, Ü. *et al.* Selection of adsorbents for treatment of leachate: batch studies of simultaneous adsorption of heavy metals. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 12, n. 1, p. 57-65, 2010.

ŠOURKOVÁ, M. *et al.* Evaluation of the phytotoxicity of leachate from a municipal solid waste landfill: The case study of Bukov Landfill. **Environments**, v. 7, n. 12, p. 111, 2020.

SPROVIERI, J. A. S.; SOUZA, T. S. O.; CONTRERA, R. C. Ammonia removal and recovery from municipal landfill leachates by heating. **Journal of environmental management**, v. 256, p. 109947, 2020.

SRIVASTAVA, A. K.; KUMAR, R. R.; SINGH, A. K. Cell cycle stage specific application of municipal landfill leachates to assess the genotoxicity in root meristem cells of barley (*Hordeum vulgare*). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 24, p. 13979-13986, 2014.

SRIVASTAVA, A. K.; SINGH, D. Assessment of malathion toxicity on cytophysiological activity, DNA damage and antioxidant enzymes in root of *Allium cepa* model. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 1-10, 2020.

SUN, S. *et al.* Pyrite-activated persulfate oxidation and biological denitrification for effluent of biological landfill leachate treatment system. **Journal of environmental management**, v. 304, p. 114290, 2022.

SUPERINTENDÊNCIA DE ADMINISTRAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DA PARAÍBA (SUDEMA). **DZS 205**: enquadramento dos corpos d'águas da bacia hidrográfica do Rio Paraíba. Disponível em: <<http://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/DZS%20205%20%20Enquadramento%20dos%20Corpos%20D%27%C3%A1gua%20da%20Bacia%20Hidrogr%C3%A1fica%20do%20Rio%20Para%C3%ADba.pdf>>. Acesso em: 27 de dez. 2020.

TAKI FILHO, P. K. **Remoção e recuperação de nitrogênio amoniacal de efluente gerado no processamento do couro**. 2015. 86 fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.

TENG, C. *et al.* Characterization and treatment of landfill leachate: A review. **Water Research**, v. 203, p. 117525, 2021.

THOMAS, H. C. Troca iônica heterogênea em um sistema em fluxo. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664-1666, 1944.

TÍQUIA, S. M. Reduction of compost phytotoxicity during the process of decomposition. **Chemosphere**, v. 79, n. 5, p. 506-512, 2010.

TRIOLA, M. F. **Introdução à estatística**. 12 ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 836, 2017.

TSARPALI, V.; KAMILARI, M.; DAILIANIS, S. Seasonal alterations of landfill leachate composition and toxic potency in semi-arid regions. **Journal of Hazardous materials**, v. 233, p. 163-171, 2012.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Ecological effects test guidelines: OPPTS 850.4200 seed germination/root elongation toxicity test**, 1996, 8 p.

\_\_\_\_\_. **Citizen's guide to air stripping**. 2012. Acesso em: 12/02/2021. Disponível em: <https://semsub.epa.gov/work/HQ/158702.pdf>.

VAHABIAN, M.; HASSANZADEH, Y.; MAROFI, S. Assessment of landfill leachate in semi-arid climate and its impact on the groundwater quality case study: Hamedan, Iran. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 2, p. 109, 2019.

VAN HAANDEL, A.; SANTOS, S. L. Variação do pH e remoção de nitrogênio em lagoas de polimento. *Revista DAE*, v. 69, n. 229, p. 52-69, 2020.

VARNERO, M. T.; ROJAS, C.; ORELLANA, R. Índices de fitotoxicidad en residuos orgánicos durante el compostaje. **Revista de la ciencia del suelo y nutrición vegetal**, v. 7, n. 1, p. 28-37, 2007.

VAVERKOVÁ, M. D. *et al.* Landfill leachate effects on germination and seedling growth of hemp cultivars (*Cannabis Sativa L.*). **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 2, p. 369-376, 2019.

VITHANAGE, M.; WIJESEKARA, H.; MAYAKADUWA, S. S. Isolation, purification and analysis of dissolved organic carbon from Gohagoda uncontrolled open dumpsite leachate, Sri Lanka. **Environmental technology**, v. 38, n. 13-14, p. 1610-1618, 2017.

VOLTAN, P. E. N. *et al.* Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, p. 241-250, 2016.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 3 ed. Belo Horizonte: Ed. DESA/UFMG, 2014, 452 p.

WANG, B. H. *et al.* Highly effective iron–carbon–bentonite–alginate beads (Fe/C-BABs) as catalyst to treat benzalkonium chloride in fixed-bed column systems. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 119, p. 75-86, 2018.

WANG, H. *et al.* Transformation of dissolved organic matter in concentrated leachate from nanofiltration during ozone-based oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/UV). **Journal of Environmental management**, v. 191, p. 244-251, 2017.

WANG, W.; LI, M.; ZENG, Q. Adsorption of chromium (VI) by strong alkaline anion exchange fiber in a fixed-bed column: experiments and models fitting and evaluating. **Separation and Purification Technology**, v. 149, p. 16-23, 2015.

WDOWCZYK, A.; SZYMAŃSKA-PULIKOWSKA, A. Comparison of landfill leachate properties by LPI and phytotoxicity-a case study. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, p. 191, 2021.

WELTER, J. B. *et al.* Bioassays and Zahn-Wellens test assessment on landfill leachate treated by photo-Fenton process. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 1, p. 1390-1395, 2018.

WIJEKOON, P. *et al.* Progress and prospects in mitigation of landfill leachate pollution: Risk, pollution potential, treatment and challenges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 421, p. 126627, 2022.

WIJESEKARA, S. *et al.* Fate and transport of pollutants through a municipal solid waste landfill leachate in Sri Lanka. **Environmental earth sciences**, v. 72, n. 5, p. 1707-1719, 2014.

WISZNIOWSKI, J. *et al.* Landfill leachate treatment methods: A review. **Environmental chemistry letters**, v. 4, n. 1, p. 51-61, 2006.

WULFSBERG, G. **Principles of Descriptive Chemistry**. Monterey, Brooks/Cole Publishing, 1987, p. 23.

XIE, S. *et al.* Fluctuation of dissolved heavy metal concentrations in the leachate from anaerobic digestion of municipal solid waste in commercial scale landfill bioreactors: The effect of pH and associated mechanisms. **Journal of hazardous materials**, v. 299, p. 577-583, 2015.

XU, Z.; CAI, J.; PAN, B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 14, n. 3, p. 155-176, 2013.

XU, Z. Y. *et al.* Biological treatment of landfill leachate with the integration of partial nitrification, anaerobic ammonium oxidation and heterotrophic denitrification. **Bioresource technology**, v. 101, n. 1, p. 79-86, 2010.

YANG, K. *et al.* A novel method for removing heavy metals from composting system: The combination of functional bacteria and adsorbent materials. **Bioresource Technology**, v. 293, p. 122095, 2019.

YANG, Q. *et al.* Adsorption-coupled reduction of bromate by Fe (II)–Al (III) layered double hydroxide in fixed-bed column: experimental and breakthrough curves analysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 54-59, 2015.

YILDIZ, I.; SIZIRICI, B. Iron oxide-coated gravel fixed bed column study performance to remove mixed metals from landfill leachate. In: **E3S web of conferences**. EDP Sciences, 2019. p. 01002.

YUAN, M. *et al.* Ammonia removal from ammonia-rich wastewater by air stripping using a rotating packed bed. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 777-785, 2016.

ZHANG, C. *et al.* Continuous ammonia recovery from wastewaters using an integrated capacitive flow electrode membrane stripping system. **Environmental science & technology**, v. 52, n. 24, p. 14275-14285, 2018.

ZANG, T. *et al.* Remoção de Cr (VI) por substrato de *Auricularia auricula* modificado e imobilizado em coluna de leito fixo. **Engenharia Ecológica**, v. 99, p. 358-365, 2017.

ZHAO, Z.; SUN, W.; RAY, M. B. Adsorption isotherms and kinetics for the removal of algal organic matter by granular activated carbon. **Science of The Total Environment**, p. 150885, 2021.

ZHU, L. *et al.* Ammonia nitrogen removal and recovery from acetylene purification wastewater by air stripping. **Water Sci. Technol**, v 75, p. 2538–2542, 2017.

ZULKEPLI, M. H. A. *et al.* Phytotoxicity of leachate from closed sanitary landfill on Mung Bean Seed (*Vigna radiata*)/Shantakumari Rajan. **Health Scope**, v. 1, p. 189-191, 2019.



## APÊNDICE A

APÊNDICE A: Informações utilizadas para a preparação dos lixiviados sintéticos

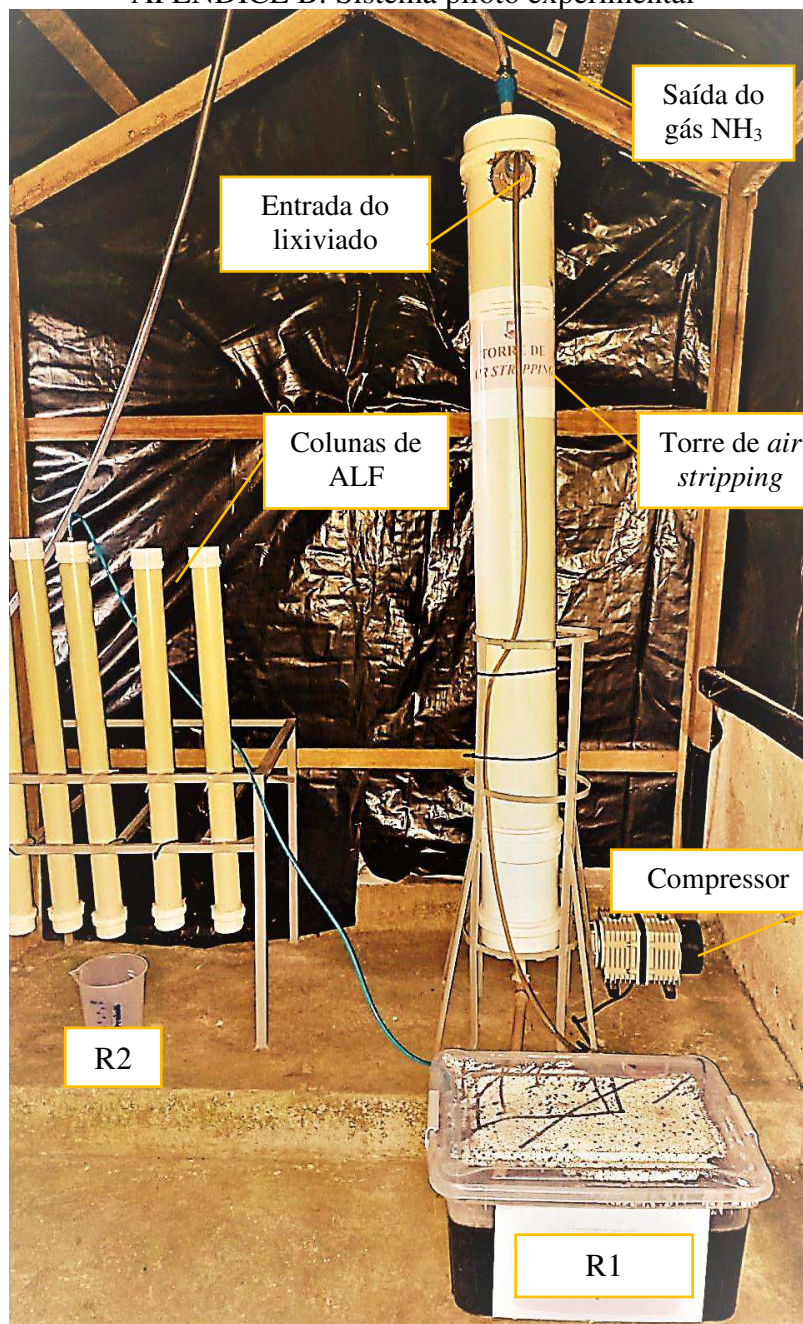
Metal					Lixiviados sintéticos					
					Padrão		Multielementar			
Reagente	Teor de pureza (%)	P.M do reagente (g mol <sup>-1</sup> )	Metal avaliado	P.M do metal (g mol <sup>-1</sup> )	Massa da S.P (g)	Massa corrigida da S.P (g)	Identificação	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	V (mL)
CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	98	170,48	Cu <sup>2+</sup>	63,50	2,6847	2,7395	LS <sub>1</sub>	1	0,02	0,25
							LS <sub>2</sub>	10	0,16	2,50
							LS <sub>3</sub>	20	0,31	5,00
							LS <sub>4</sub>	40	0,63	10,00
							LS <sub>5</sub>	80	1,26	20,00
							LS <sub>6</sub>	100	1,57	25,00
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	99,44	290,79	Ni <sup>2+</sup>	58,70	4,9538	4,9817	LS <sub>1</sub>	0,9	0,02	0,20
							LS <sub>2</sub>	9,2	0,16	2,05
							LS <sub>3</sub>	18,5	0,31	4,09
							LS <sub>4</sub>	37,0	0,63	8,19
							LS <sub>5</sub>	74,0	1,26	16,38
							LS <sub>6</sub>	92,4	1,57	20,47
CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	93	266,45	Cr <sup>3+</sup>	52,00	5,1240	5,5097	LS <sub>1</sub>	0,8	0,02	0,23
							LS <sub>2</sub>	8,2	0,16	2,31
							LS <sub>3</sub>	16,4	0,31	4,62
							LS <sub>4</sub>	32,8	0,63	9,24
							LS <sub>5</sub>	65,5	1,26	18,49
							LS <sub>6</sub>	81,9	1,57	23,11

Fonte: Autoria própria (2021)

Legenda: Cu – cobre; Ni – níquel; Cr – cromo; P.M – Peso Molar; S.P – Solução Padrão; LS – Lixiviado Sintético; C<sub>0</sub> – concentração inicial; V – Volume a ser retirado das soluções padrão para a preparação dos lixiviados sintéticos multielementares.

## APÊNDICE B

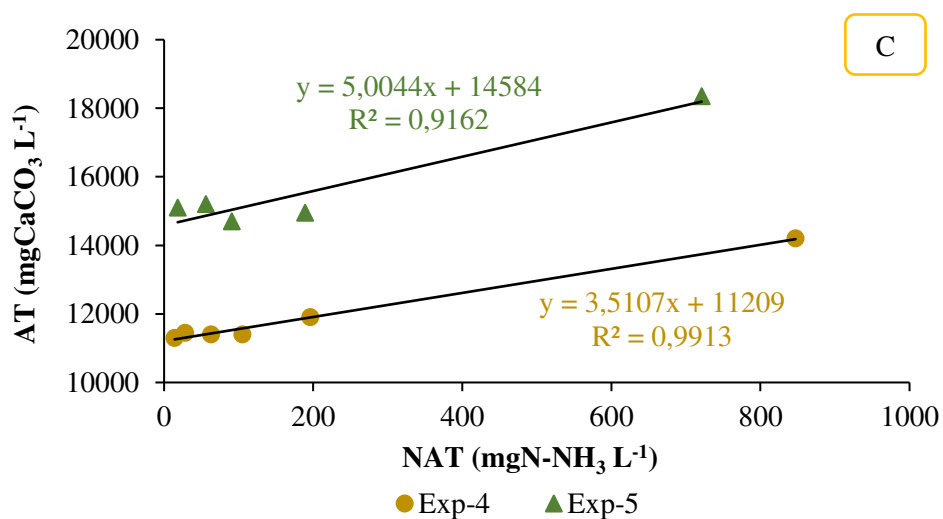
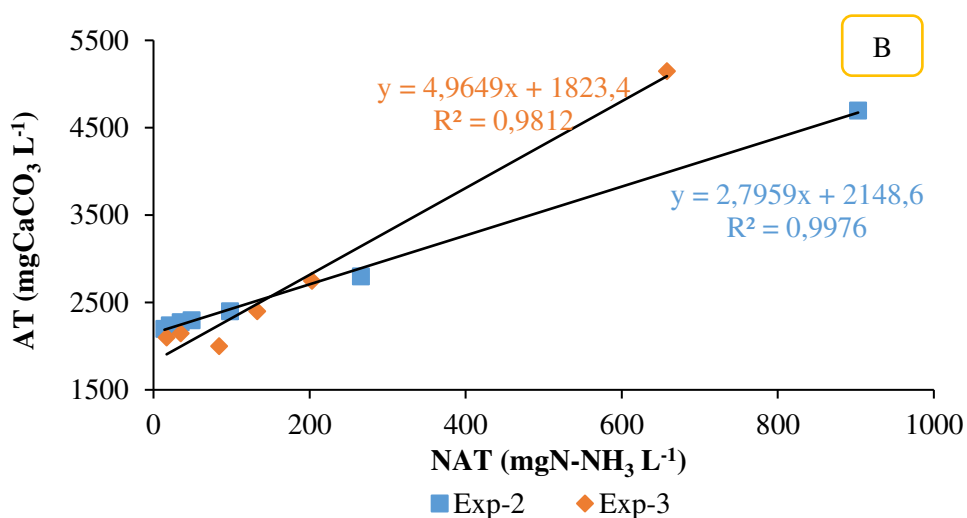
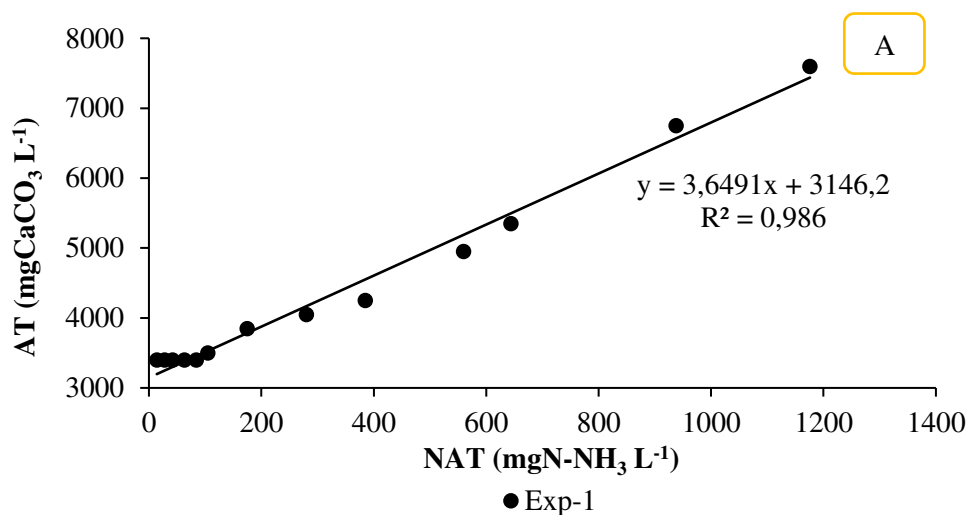
APÊNDICE B: Sistema piloto experimental



Fonte: Arquivo pessoal (2021)

## APÊNDICE C

APÊNDICE C: Ajuste linear entre as variações das concentrações de NAT e a alcalinidade total nos Experimentos 1 (A), 2 (B), 3 (B), 4 (C) e 5 (C), nas vazões de ar e de lixiviado de 140 L.min<sup>-1</sup> e 1 L.min<sup>-1</sup>, respectivamente, sob temperatura ambiente



Fonte: Dados da pesquisa (2022)

## APÊNDICE D

APÊNDICE D: ANOVA fatorial dos resultados de Germinação Relativa (GR) e Crescimento Relativo das Raízes (CRR) das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* (Experimento 1)

ANOVA fatorial dos dados de GR da *A. cepa* e *B. oleracea*

Fatores de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamento (F1)	4	29851,20	7462,80	36,76	<b>0,0000</b>
Tipo de lixiviado (F2)	1	20139,50	20139,50	99,19	<b>0,0000</b>
Tipo de semente (F3)	1	297,90	297,90	1,47	0,2328
Interação (F1 versus F2)	4	11184,90	2796,20	13,77	<b>0,0000</b>
Interação (F1 versus F3)	4	674,90	168,70	0,83	0,5135
Interação (F2 versus F3)	1	2,60	2,60	0,01	0,9097
Interação (F1 versus F2 versus F3)	4	168,70	42,20	0,21	0,9326
Erro	40	8121,00	203,00		

ANOVA fatorial dos dados de CRR de *A. cepa* e *B. oleracea*

Fatores de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamento (F1)	4	21057,00	5264,20	36,57	<b>0,0000</b>
Tipo de lixiviado (F2)	1	28945,00	28945,00	201,09	<b>0,0000</b>
Tipo de semente (F3)	1	323,30	323,30	2,25	0,1418
Interação (F1 versus F2)	4	17767,20	4441,80	30,86	<b>0,0000</b>
Interação (F1 versus F3)	4	211,80	53,00	0,37	0,8300
Interação (F2 versus F3)	1	704,70	704,70	4,89	<b>0,0327</b>
Interação (F1 versus F2 versus F3)	4	111,00	27,80	0,19	0,9407
Erro	40	5757,60	143,90		

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: SQ – Soma dos Quadrados; GL – Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios.

## APÊNDICE E

APÊNDICE E: ANOVA fatorial dos resultados de Germinação Relativa (GR) e Crescimento Relativo das Raízes (CRR) das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* (Experimento 2)

ANOVA fatorial dos dados GR de *A. cepa* e *B. oleracea*

Fatores de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamento (F1)	4	29642,89	7410,72	24,32	<b>0,0000</b>
Tipo de lixiviado (F2)	1	2544,11	2544,11	8,35	<b>0,0062</b>
Tipo de semente (F3)	1	53,32	53,32	0,18	0,6779
Interação (F1 versus F2)	4	29697,00	7424,25	24,37	<b>0,0000</b>
Interação (F1 versus F3)	4	2709,76	677,44	2,22	<b>0,0836</b>
Interação (F2 versus F3)	1	676,97	676,97	2,22	0,1439
Interação (F1 versus F2 versus F3)	4	6748,78	1687,20	5,54	<b>0,0012</b>
Erro	40	12186,22	304,66		

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: SQ – Soma dos Quadrados; GL – Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios.

ANOVA fatorial dos dados de CRR de *A. cepa* e *B. oleracea*

Fatores de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamento (F1)	4	24104,08	6026,02	29,21	<b>0,0000</b>
Tipo de lixiviado (F2)	1	42381,28	42381,28	205,41	<b>0,0000</b>
Tipo de semente (F3)	1	579,83	579,83	2,81	0,1015
Interação (F1 versus F2)	4	19837,68	4959,42	24,04	<b>0,0000</b>
Interação (F1 versus F3)	4	3138,45	784,61	3,80	<b>0,0103</b>
Interação (F2 versus F3)	1	1537,84	1537,84	7,45	<b>0,0094</b>
Interação (F1 versus F2 versus F3)	4	1604,50	401,13	1,94	0,1219
Erro	40	8253,19	206,33		

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: SQ – Soma dos Quadrados; GL – Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios.

## APÊNDICE F

APÊNDICE F: ANOVA fatorial dos resultados de Germinação Relativa (GR) e Crescimento Relativo das Raízes (CRR) das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* (Experimento 3)

ANOVA fatorial dos dados de GR de *A. cepa* e *B. oleracea*

Fatores de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamento (F1)	4	7888,40	1972,10	7,06	<b>0,0002</b>
Tipo de lixiviado (F2)	1	3166,10	3166,10	11,34	<b>0,0017</b>
Tipo de semente (F3)	1	1437,40	1437,40	5,15	<b>0,0287</b>
Interação (F1 versus F2)	4	10405,20	2601,30	9,32	<b>0,0000</b>
Interação (F1 versus F3)	4	4327,30	1081,80	3,87	<b>0,0094</b>
Interação (F2 versus F3)	1	620,90	620,90	2,22	0,1437
Interação (F1 versus F2 versus F3)	4	666,40	166,60	0,59	0,6671
Erro	40	11167,90	279,20		

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: SQ – Soma dos Quadrados; GL – Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios.

ANOVA fatorial dos dados de CRR de *A. cepa* e *B. oleracea*

Fatores de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamento (F1)	4	18129,2	4532,3	35,629	<b>0,0000</b>
Tipo de lixiviado (F2)	1	3374,3	3374,3	26,525	<b>0,0000</b>
Tipo de semente (F3)	1	2698,1	2698,1	21,210	<b>0,0000</b>
Interação (F1 versus F2)	4	1722,1	430,5	3,384	<b>0,0178</b>
Interação (F1 versus F3)	4	278,5	69,6	0,547	0,7019
Interação (F2 versus F3)	1	894,4	894,4	7,031	<b>0,0114</b>
Interação (F1 versus F2 versus F3)	4	751,0	187,8	1,476	0,2276
Erro	40	5088,4	127,2		

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: SQ – Soma dos Quadrados; GL – Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios.

## APÊNDICE G

APÊNDICE G: ANOVA fatorial dos resultados de Germinação Relativa (GR) e Crescimento Relativo das Raízes (CRR) das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* (Experimento 4)

ANOVA fatorial dos dados de GR de *A. cepa* e *B. oleracea*

Fatores de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamento (F1)	4	42851,19	10712,80	50,46	<b>0,0000</b>
Tipo de lixiviado (F2)	1	10995,56	10995,56	51,80	<b>0,0000</b>
Tipo de semente (F3)	1	4044,25	4044,25	19,05	<b>0,0001</b>
Interação (F1 versus F2)	4	5915,99	1479,00	6,97	<b>0,0002</b>
Interação (F1 versus F3)	4	3182,13	795,53	3,75	<b>0,0111</b>
Interação (F2 versus F3)	1	478,16	478,16	2,25	0,1413
Interação (F1 versus F2 versus F3)	4	2488,28	622,07	2,93	<b>0,0324</b>
Erro	40	8491,59	212,29		

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: SQ – Soma dos Quadrados; GL – Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios.

ANOVA fatorial dos dados de CRR de *A. cepa* e *B. oleracea*

Fatores de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamento (F1)	4	60424,00	15106,00	101,29	<b>0,0000</b>
Tipo de lixiviado (F2)	1	11339,35	11339,35	76,03	<b>0,0000</b>
Tipo de semente (F3)	1	46,29	46,29	0,31	0,5806
Interação (F1 versus F2)	4	4179,96	1044,99	7,01	<b>0,0002</b>
Interação (F1 versus F3)	4	2185,20	546,30	3,66	<b>0,0124</b>
Interação (F2 versus F3)	1	315,93	315,93	2,12	0,1533
Interação (F1 versus F2 versus F3)	4	4657,78	1164,45	7,81	<b>0,0001</b>
Erro	40	5965,39	149,13		

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: SQ – Soma dos Quadrados; GL – Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios.



## APÊNDICE H

APÊNDICE H: ANOVA fatorial dos resultados de Germinação Relativa (GR) e Crescimento Relativo das Raízes (CRR) das sementes de *A. cepa* e *B. oleracea* (Experimento 5)

ANOVA fatorial dos dados de GR de *A. cepa* e *B. oleracea*

Fatores de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamento (F1)	4	69527,00	17381,80	72,98	<b>0,0000</b>
Tipo de lixiviado (F2)	1	5556,10	5556,10	23,33	<b>0,0000</b>
Tipo de semente (F3)	1	1242,00	1242,00	5,21	<b>0,0278</b>
Interação (F1 <i>versus</i> F2)	4	6756,40	1689,10	7,092	<b>0,0002</b>
Interação (F1 <i>versus</i> F3)	4	3591,00	897,70	3,77	<b>0,0108</b>
Interação (F2 <i>versus</i> F3)	1	0,30	0,30	0,00	0,9707
Interação (F1 <i>versus</i> F2 <i>versus</i> F3)	4	1917,40	479,30	2,01	0,1111
Erro	40	9526,40	238,20		

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: SQ – Soma dos Quadrados; GL – Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios.

ANOVA fatorial dos dados de CRR de *A. cepa* e *B. oleracea*

Fatores de variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamento (F1)	4	53690,30	13422,60	199,78	<b>0,0000</b>
Tipo de lixiviado (F2)	1	4218,90	4218,90	62,79	<b>0,0000</b>
Tipo de semente (F3)	1	4750,50	4750,50	70,71	<b>0,0000</b>
Interação (F1 <i>versus</i> F2)	4	4563,00	1140,70	16,98	<b>0,0000</b>
Interação (F1 <i>versus</i> F3)	4	91,00	22,80	0,34	0,8502
Interação (F2 <i>versus</i> F3)	1	884,50	884,50	13,16	<b>0,0008</b>
Interação (F1 <i>versus</i> F2 <i>versus</i> F3)	4	1879,20	469,80	6,99	<b>0,0002</b>
Erro	40	2687,40	67,20		

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

Legenda: SQ – Soma dos Quadrados; GL – Grau de Liberdade; QM – Quadrados Médios.