

TRATAMENTO DE LIXIVIADOS POR COAGULAÇÃO E ADSORÇÃO UTILIZANDO RESÍDUOS.

P. M. S. Paulino¹; J. M. Ferreira^{2,3}; P. Silva³, M. da Motta^{1,3}

1-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Centro de Tecnologia - UFPE
Rua Ac. Hélio Ramos, s/n – Cidade Universitária - CEP: 50.740-530 – Recife - PE – Brasil

2- Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira– CTDR - UFPB
Av. dos Escoteiros, s/nº, Mangabeira VII - CEP: 58.055-000 – João Pessoa - PB – Brasil

3- Departamento de Engenharia Química – Centro de Tecnologia - UFPE
Rua Prof. Arthur de Sá, s/n – Cidade Universitária - CEP: 50.740-521 - Recife - PE – Brasil

RESUMO: A geração de lixiviados constitui-se na principal preocupação quanto à degradação ambiental, uma vez que o tratamento desses efluentes tem se mostrado um grande desafio. Neste trabalho, após o lixiviado ter sido pré-tratado, foi submetido à técnica de adsorção com o intuito principal de remover as substâncias húmicas (responsável pela cor do lixiviado) através do uso de resíduo do cultivo de ostras e mariscos como adsorventes, assim como o carvão ativado pulverizado. Os experimentos de adsorção foram realizados em batelada utilizando as melhores condições encontradas através da técnica de planejamento experimental fatorial. A combinação dos processos de tratamento em questão foi bastante eficiente em diversos aspectos, obtendo uma redução de aproximadamente 95% da DBO, 40% da DQO, 70% e 80% da cor do lixiviado para ostra e marisco respectivamente. Mostrando que na técnica de adsorção as conchas da ostra e marisco são bons adsorventes para redução dos poluentes potenciais.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado; adsorção; malacocultura.

ABSTRACT: The generation of leachate constitutes the main concern about environmental degradation, since treatment of these effluents has been a great challenge. In this work, after the leachate had been pre-treated was subjected to the adsorption technique with the primary purpose of removing humic substances (responsible for the color of the leachate) by use of crop residue from clams and oysters as adsorbents, and powdered activated carbon. The adsorption experiments were conducted in batch mode using the best conditions found through the technique of factorial experimental design. The combination of treatment processes in question was quite efficient in many ways, obtaining a reduction of approximately 95% of BOD, 40% COD, 70% and 80% of the color leached oyster and seafood respectively. Showing that the adsorption technique of oyster shells and seafood are good adsorbents to reduce potential pollutants.

KEYWORDS: Leachate; adsorption; malacoculture.

1. INTRODUÇÃO.

Entre os tratamentos utilizados para remover compostos orgânicos recalcitrantes do lixiviado, encontra-se a adsorção como um processo que se destaca entre as técnicas utilizadas, devido aos conhecimentos físicos e químicos a que esta inserida.

Adsorventes não convencionais de baixo custo, incluindo materiais naturais e resíduos da

indústria e da agricultura, têm sido propostos por vários pesquisadores, segundo Qiu *et al.* (2009).

O material selecionado para esse estudo de adsorção foi um resíduo da malacocultura (cultivo de moluscos bivalves), no Brasil são produzidos espécies de ostras, mariscos e mexilhões.

A prática desordenada dessa atividade gera uma quantidade muito maior de resíduos quando comparada com a produção natural. Isso causa inúmeros impactos ambientais, poluição visual,



odores em terrenos de acumulação do material descartado, danos à atividade turística, assoreamento de áreas de cultivo, alterações locais na qualidade das águas (BOCCHESI *et al.*, 2008).

Considerando que o momento atual é de obter uma combinação eficaz para o tratamento do lixiviado de aterros sanitários, o presente trabalho realizou um tratamento do lixiviado do aterro da Muribeca pelo processo de coagulação-floculação, utilizando hidróxido de cálcio como coagulante, e posteriormente, utilizou-se o processo adsorativo como um pós-tratamento, verificando a viabilidade do resíduo da malacocultura para uso como adsorvente, realizando estudos de otimização do processo adsorativo na remoção da cor do lixiviado.

2. MATERIAIS E MÉTODO

A coleta do lixiviado foi realizada na caixa de vazão localizada entre a lagoa de decantação e lagoa anaeróbica da estação de tratamento de lixiviados do Aterro de Resíduos sólidos da Muribeca. O lixiviado foi coletado em bombonas de polietileno com capacidade volumétrica entre 10 e 20 litros, a qual foi mantida sobre refrigeração, a 5°C, até a sua utilização.

2.1 Coagulante

O coagulante utilizado foi a Cal Hidratada Qualical (hidróxido de cálcio). Este coagulante foi escolhido devido a estudos realizados por Paulino (2011), onde através de planejamentos experimentais e testes com outros coagulantes, constatou-se que esta cal foi mais eficiente no tratamento do lixiviado. A cal é constituída basicamente de óxido de cálcio ou óxido de magnésio ou mais comumente pela mistura destes dois compostos.

2.2 Adsorvente

Nos experimentos de adsorção, foram utilizados resíduos da malacocultura, conchas de mariscos e ostra. Ambas coletadas no litoral norte de Pernambuco. Além desses resíduos, também se utilizou carvão ativo em pó da marca VETEC® como adsorvente.

Os adsorventes foram triturados em moinho de rolos e em seguida em moinho de bolas para ser classificado em peneiras da série de Tyler de 20, 60 e 100 mesh.

2.2.1. Tratamento térmico das conchas- Foram avaliadas várias condições de temperatura,

de acordo com o planejamento fatorial, de modo a se determinar o efeito da condição térmica na composição das conchas e nas propriedades adsorativas do resíduo ativado. Estas ativações foram realizadas em forno mufla Quimis Q318M21, objetivando determinar o efeito da condição térmica no adsorvente em relação ao parâmetro resposta no tratamento do lixiviado.

2.3 Ensaios de coagulação/floculação do lixiviado

A preparação do coagulante para uso no tratamento foi da seguinte forma: dissolvendo 150 g da cal em 1000 mL de água destilada, e em seguida adicionou-se 200 mL desta solução da cal em 1800 mL de lixiviado, compreendendo um volume final de 2000 mL.

Os ensaios no jar test foram utilizados com o objetivo de simular em escala de laboratório as condições físicas de coagulação, floculação e sedimentação que poderiam ser observados posteriormente em escala de campo, seguindo 5 fases : fase 1: Tempo de coagulação = 1 minuto; fase 2: velocidade de coagulação = 115 rpm; fase 3: tempo de floculação = 25 minutos; fase 4: velocidade de floculação = 36 rpm; fase 5: tempo de sedimentação = 1 hora, valores retirados com base nos estudos de Paulino (2011).

2.4 Caracterização do adsorvente

2.4.1. Área superficial específica - BET A análise pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) consiste na medida da fisissorção (adsorção física) de um gás inerte (N₂). O método baseia-se na determinação do volume de N₂ adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), a pressões relativas (P/P₀). Os espectros foram obtidos em um analisador munido de software para determinar a área superficial (BET), porosidade (tipo de poro e distribuição do tamanho de poro) e volume total de poros (método Barret-Joyner-Halenda, BJH).

2.4.2. Difração de Raio X As amostras de pó de ostra e marisco foram secas a 100° C, por período de 48 horas, desagregadas, moídas em almofariz de porcelana e peneiradas em peneira ABNT n° 100 (# 0,149 mm). As amostras assim preparadas foram referenciadas como *in natura*, com o objetivo de torná-la diferenciada das amostras submetidas a tratamentos térmico a 1000° C.



A análise por difração de raios X foi realizada em um difratômetro de marca Rigaku, modelo Ultima, operando com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, utilizando radiação K-alfa do cobre. As distâncias interplanares, em todos os difratogramas, foram expressas em ângstrons (Å).

2.5 Planejamento fatorial do experimento

2.5.1 Planejamento experimental I- Otimização do adsorvente Para a realização do primeiro planejamento experimental verificou-se o efeito que as variáveis de tratamento do adsorvente: temperatura, tempo de calcinação e granulometria, exercem sobre capacidade adsorvente do pó de ostra e de marisco. Realizou-se um planejamento de 2³ completo, acrescido de um ponto central. Todos os ensaios experimentais foram realizados em duplicata, com o ponto central em triplicata. Os níveis das variáveis estudadas neste planejamento encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Variáveis e níveis estudados no planejamento experimental fatorial 2³ – otimização do adsorvente.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura da mufla (°C)	500	750	1000
Tempo de calcinação (min)	0,5	1,75	3
Granulometria (mesh)	20	60	100

A mistura (lixiviado coagulado (100 mL) + adsorvente (1g)) foi colocada sob agitação de 300 rpm durante 2 horas e a resposta estudada foi a capacidade adsorvente (q) da remoção da cor do lixiviado pré-tratado, ou seja, quantidade da cor do lixiviado adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_i).

2.6 Estudo do processo adsorvente

2.6.1 Estudo cinético No estudo cinético utilizou-se 3 g de massa dos adsorventes (melhor resultado da otimização do processo adsorvente), tratada termicamente de acordo com o melhor resultado do planejamento experimental fatorial I, onde foi adicionado nos frascos de Erlenmeyers o adsorvente com 100 mL do lixiviado pré-tratado sobre uma agitação de 300 rpm em temperatura ambiente (30 °C). Os tempos de contato (tempo de agitação do processo) foram

de 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 120 minutos, onde após a adsorção em cada tempo, a mistura foi filtrada em papel filtro de faixa azul e as cores finais (parâmetro em estudo) foram determinadas através de um Espectrofotômetro – Spectroquant Nova 60 (MERCK).

2.6.2 Estudo de equilíbrio Os modelos apresentados nesse trabalho para realização do estudo da adsorção são de Langmuir e Freundlich. A principal diferença entre esses dois modelos é que Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, enquanto Langmuir o faz. Esses dois modelos se ajustam à maioria dos sistemas, mas a suposição de Freundlich representa melhor os sistemas reais. Neste estudo utilizou-se os valores otimizados encontrados nos planejamentos experimental fatoriais I e II. As amostras foram colocadas sob um agitação de 300 rpm, e de acordo com o tempo de saturação necessário para cada adsorvente, conhecido após o estudo cinético, com a massa de 3 g do adsorvente, melhor condição verificada no planejamento fatorial II, tratado termicamente, de acordo com a melhor resposta do planejamento I. Os ensaios foram realizados em três temperaturas diferentes (30, 45 e 60°C) em incubadora (SHAKER) Marconi® MA-420. Para conseguir realizar o estudo de equilíbrio foi necessário obter diferentes concentrações de cor do lixiviado pré-tratado, para isso, foram feitas várias diluições do mesmo com água destilada da seguinte forma: 150/0; 140/10; 130/20; 120/30; 110/40; 100/50; 90/60; 80/70 e 70/80, onde a primeira parcela é o lixiviado pré-tratado em mL e a segunda parcela é a água destilada em mL, resultando num total de 150 mL cada diluição. Logo após retirou-se 50 mL de cada amostra e realizado a leitura inicial da cor e os 100 mL restante foram submetidos ao processo adsorvente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estudos preliminares do lixiviado coagulado combinado com o processo adsorvente

Na fase inicial desta combinação de tratamento, procurou-se observar a viabilidade dos resíduos da malacocultura (concha da ostra e marisco) como adsorvente, para isso testou-se inicialmente as conchas “in natura”, não obtendo



bons resultados, então verificou-se o adsorvente calcinado a 1000 °C durante 3 horas com granulometria de 60 mesh.

Foi possível observar na Figura 1 que os adsorventes calcinados conseguiram alcançar bons resultados de redução de cor (acima de 75%) do lixiviado pré-tratado pelo processo de coagulação/floculação. Como era esperado, a maior eficiência de redução (valor mais baixo para a cor) foi obtido com a maior massa.

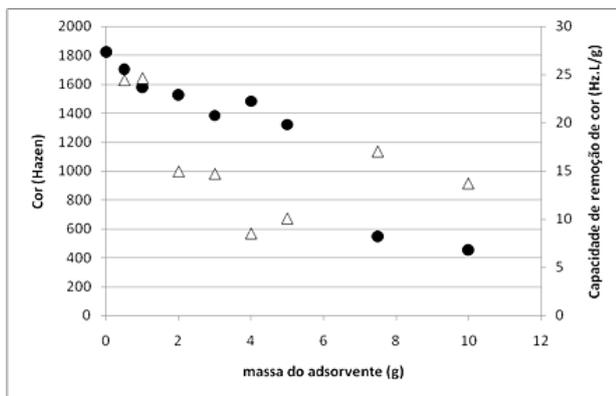


Figura 1: Variação da cor (●) e da capacidade de remoção de cor (Δ) do lixiviado coagulado combinado com o processo de adsorção com diferentes massas do adsorvente calcinado. T=2 h, Agitação=400 rpm, Vol.= 0,1 L.

Pode-se verificar, pela Figura 2, que com relação a capacidade de remoção de cor, os valores mais elevados estão até 3 g do adsorvente. Contudo quanto maior a quantidade do adsorvente maior é a remoção da cor. Então buscando-se otimizar a quantidade de adsorvente utilizado, definiu-se para o planejamento experimental as massas de 1g (nível inferior) e 3g (nível superior).

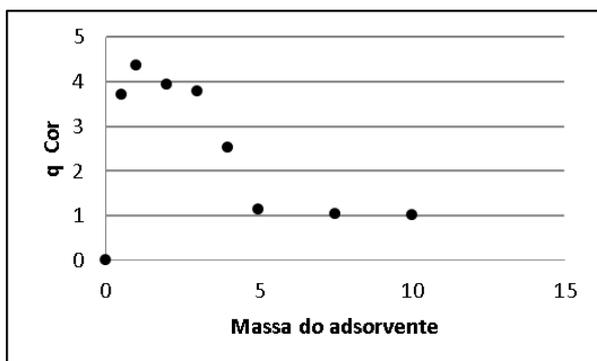


Figura 2. Variação da capacidade adsorptiva (●) com diferentes massas do adsorvente calcinado no

processo de adsorção. T=2 h, Agitação=400 rpm, Vol.= 0,1 L.

Após os resultados obtidos nesta etapa partiu-se para a otimização do processo adsorptivo através de planejamentos experimentais, bem como obter o estudo cinético e de equilíbrio.

3.2 Caracterização do adsorvente

3.2.1 Área superficial específica-BET-

Observou-se que para a ostra o tratamento térmico promoveu um aumento significativo, cerca de 50%, na área superficial BET. O volume poroso aumentou em 74%. Todavia o diâmetro do poro permaneceu praticamente constante, havendo mesmo uma pequena redução de 3%. Para o marisco, a área superficial BET e o volume dos poros aumentaram em torno de 20% ambos. De acordo Bansal *et al.* (2005) o carvão ativado possui características em particular que são a grande área superficial e alta porosidade, as quais influenciam diretamente na capacidade de adsorção. Então, por sua vez utilizou-se desse adsorvente como forma de comparativo de sua eficiência com os outros adsorventes (ostra e marisco) que são de origem residual e portanto de menor custo. Através da Figura 3 e Figura 4 é possível verificar que o tratamento favoreceu o aparecimento de poros de menor diâmetro, assim como a redução da quantidade dos poros de maior diâmetro, tendo este fato proporcionado aumento da área superficial com a manutenção do diâmetro médio dos poros para os adsorventes ostra e marisco, respectivamente.

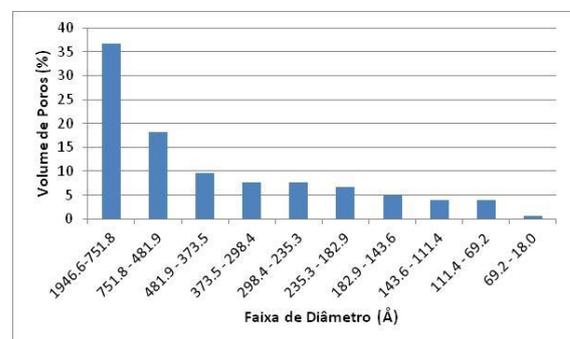


Figura 3. Distribuição percentual do volume dos poros em função do diâmetro para o pó da ostra calcinado.

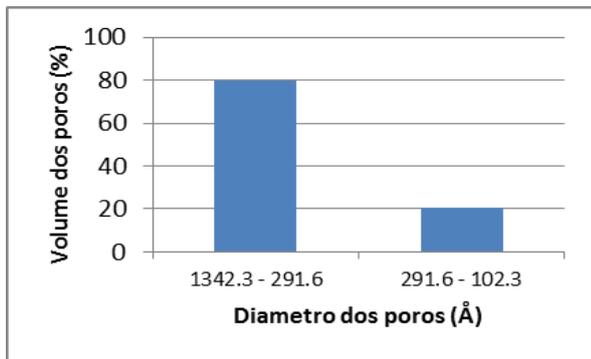


Figura 4. Distribuição percentual do volume dos poros em função do diâmetro para o pó de marisco calcinado.

Para o adsorvente carvão ativado podemos observar na Figura 5, que o tamanho dos poros está em uma faixa mediana.

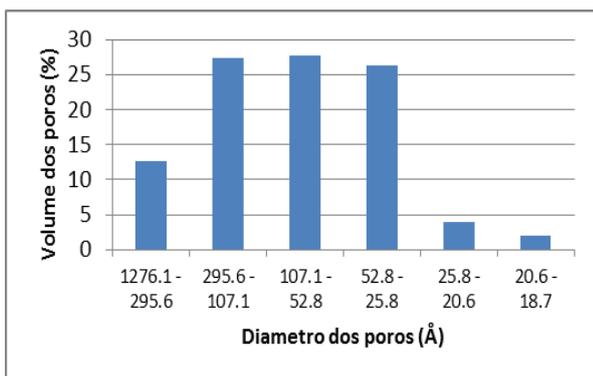


Figura 5. Distribuição percentual dos poros em função do diâmetro para o pó do carvão ativado.

3.2.2 Difração de Raio X: Através do espectro de difração de raios X do material *in natura* (Figura 6 e Figura 7) foi possível verificar que o adsorvente ostra apresenta picos característicos da calcita, e no adsorvente marisco, observou-se a presença de picos característicos do carbonato de cálcio aragonita, que difere da calcita apenas no seu arranjo cristalino, conferindo ao marisco uma maior dureza nas suas conchas. Após a calcinação do pó das cochas, os minerais calcita e aragonita foram transformados em óxido de cálcio.

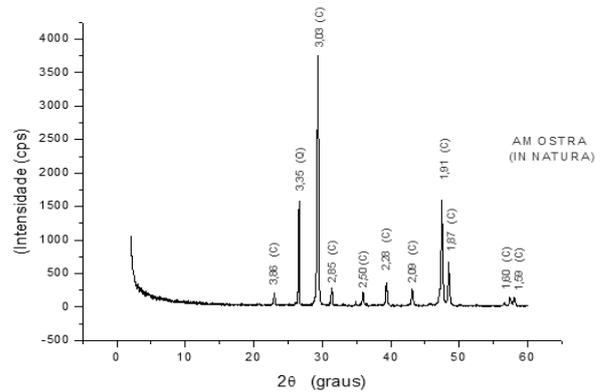


Figura 6. Espectro de difração do raios X sobre amostras de pó de ostra “in natura”.

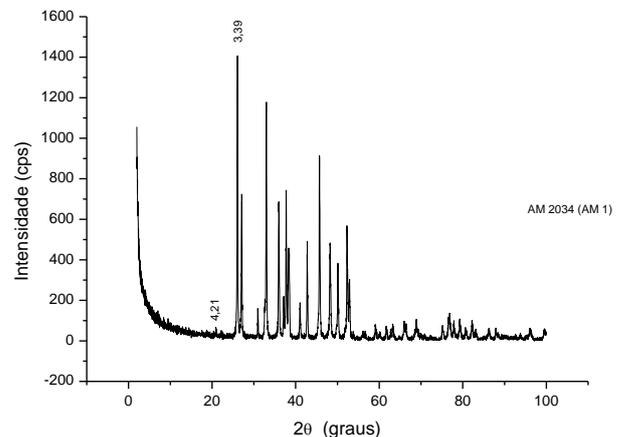


Figura 7. Espectro de difração do raios X sobre amostras de pó de marisco “in natura”.

3.3 Planejamento fatorial dos experimentos

3.3.1 Planejamento experimental I - Otimização do Tratamento dos Adsorventes

Neste primeiro planejamento, foi possível analisar o melhor tratamento térmico para os adsorventes, analisando as variáveis temperatura e tempo de calcinação e melhor granulometria, no intuito de obter a máxima adsorção da cor do lixiviado pelas conchas de ostra e marisco. A partir dos resultados do planejamento fatorial completo, foram obtidos os gráficos de Pareto para visualização dos efeitos estimados dos fatores principais. O gráfico de Pareto fornece uma representação gráfica para estes fatores e permite observar a magnitude e a importância de um determinado efeito. Nos gráficos, as barras



(fatores) que graficamente ultrapassam a linha de significância exercem uma influência estatisticamente significativa sobre o resultado. Desta forma, foi possível observar dentro da faixa estudada, que a única variável que influencia de forma significativa no tratamento realizado pelo adsorvente proveniente de conchas de ostra foi a temperatura (Figura 8), enquanto que para o marisco além da temperatura, outro fator que influenciou significativamente, foi a interação entre as variáveis temperatura e mesh (Figura 9).

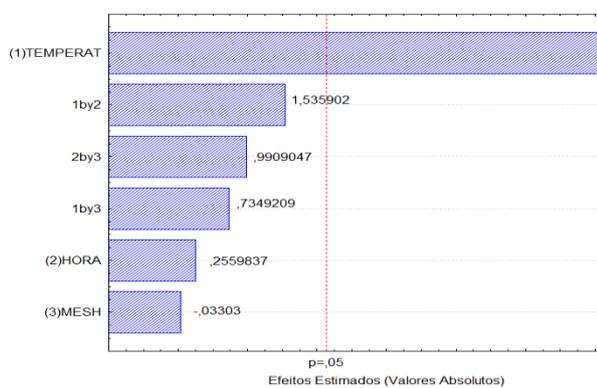


Figura 8. Gráfico de Pareto referente à análise dos fatores que mais influenciaram na otimização da ostra.

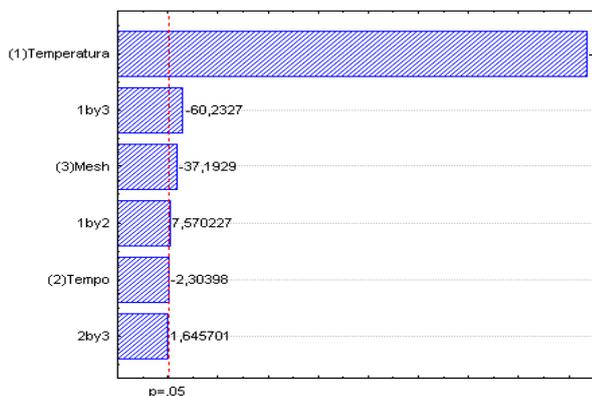


Figura 9. Gráfico de Pareto referente aos fatores que mais influenciaram na otimização do adsorvente marisco.

As Figuras 10 e Figura 11 apresentam as superfícies de resposta construídas com o auxílio do software Statistic 5.0 através do uso dos dados obtidos experimentalmente nas melhores condições do adsorvente ostra, conseguida pelo planejamento experimental fatorial 2³. Pela inclinação da superfície de resposta em relação ao eixo da temperatura (Figura 7) pode-se constatar que a

mesma exerce forte influência no processo. É possível observar que em faixas maiores de temperatura ocorreu uma maior redução da cor do lixiviado.

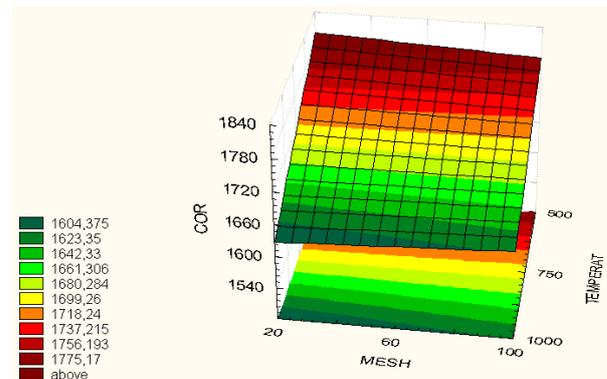


Figura 10. Superfície de resposta para a redução da cor do lixiviado pelas variáveis, granulometria e temperatura (ostra).

Para o adsorvente marisco foi possível constatar através da Figura 8 o efeito do tempo (horas) com relação a temperatura de calcinação sobre a redução da cor, onde notou-se uma redução da cor ao utilizar o adsorvente calcinado em maior temperatura, contudo, com relação ao tempo de calcinação não houve diferença. Optando-se assim ao uso do menor tempo de calcinação, levando em consideração o gasto energético.

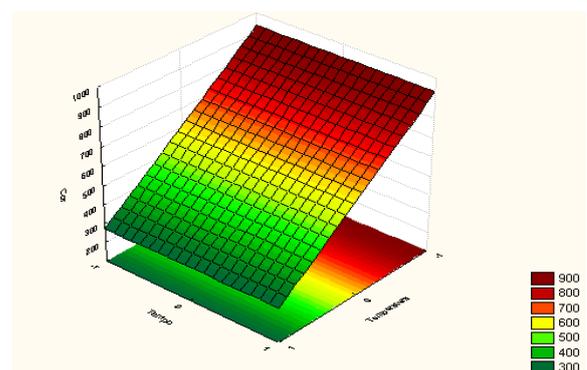


Figura 11. Superfície de resposta para a redução da cor do lixiviado pelas variáveis, tempo e temperatura (marisco).

A partir dos resultados obtidos nesta etapa, adotou-se para os experimentos posteriores, utilizando as conchas de ostras e mariscos, as seguintes condições: Adsorventes tratados termicamente a 1000°C durante 0,5 horas (30 minutos), com granulometria de 100 mesh.



3.4 Avaliação do processo adsorptivo

3.4.1. Estudo cinético de adsorção-

Observa-se que o processo adsorptivo segue uma cinética de adsorção com estabelecimento do equilíbrio próximo de 40 e 50 minutos para a ostra e o marisco respectivamente, e a partir dos 10 minutos para o carvão ativado, após esse tempo as variações de concentração e quantidade adsorvida se tornam insignificantes frente ao gradiente relativo, cor inicial. Para garantir que o sistema encontra-se em equilíbrio, os ensaios de equilíbrio foram realizados com 60 minutos para ostra e marisco, e 30 minutos para o carvão ativado.

3.4.2 Estudo de equilíbrio- Nestes ensaios de equilíbrio foram testados os modelos mais citados na literatura (Sun *et al.*, 2010; Chaari *et al.*, 2009; Brito *et al.*, 2010; Rutz *et al.*, 2008; Ugurlu, 2009), ou seja os modelos de Langmuir, Freundlich, com o intuito de verificar os ajustes dos dados experimentais da adsorção da cor do lixiviado nas conchas de ostra e marisco, como também do carvão ativado. O modelo de Langmuir foi o que mais se ajustou em relação à distribuição dos pontos na curva, com coeficiente de correlação de 0,93 para o ensaio de equilíbrio realizado com a ostra (Figura 12).

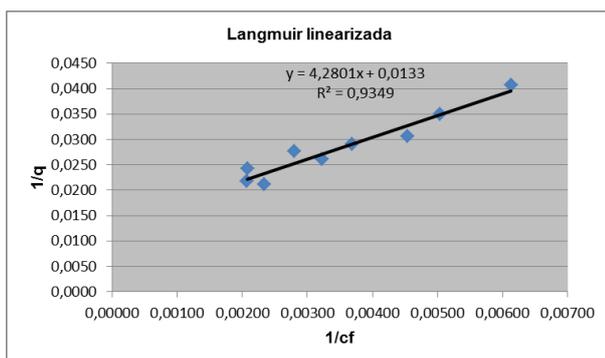


Figura 12: Isoterma de Langmuir para o adsorvente ostra.

Para o estudo de equilíbrio com o marisco, os valores das constantes do modelo de Freundlich mostram-se, através do coeficiente de correlação, que a modelagem foi satisfatória para os dados obtidos, apresentando uma correlação (R^2) de 0,97 (Figura 13).

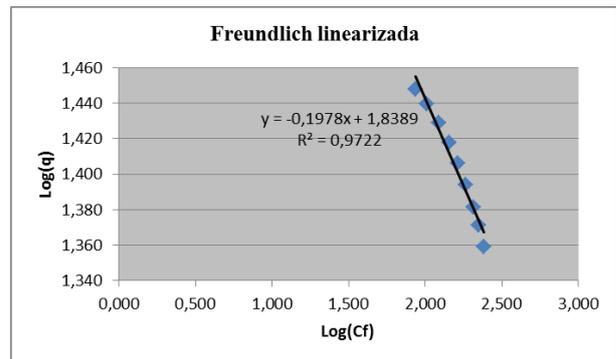


Figura 13: Isoterma de Freundlich para o adsorvente marisco.

3.5 Avaliação geral do processo

Fazendo uso dos resultados apresentados, no geral a combinação dos processos de tratamento em questão foi bastante eficiente em diversos aspectos, obtendo uma redução de aproximadamente 95% da DBO para a ostra e marisco, e mais de 200% para o carvão ativado. Houve remoção de 40% da DQO para a combinação coagulação/adsorção ostra, e em torno de 45% para a associação do tratamento coagulação e adsorção com marisco. Para o uso do carvão chegou-se a 98%.

Hamada (2002) obteve melhores remoções de DQO e DBO_5 em torno de 50%, usando concentrações muito elevadas de coagulantes, acima de 3.500 mg/l de sulfato de alumínio e cloreto férrico. Tal condição inviabiliza o uso de coagulantes, pelo menos para a remoção de matéria orgânica, uma vez que além dos custos envolvidos, resulta na produção excessiva de lodo. Sendo mais adequado o uso combinado de processos físico-químicos.

4. CONCLUSÕES

Esta pesquisa, de acordo com os dados apresentados, revela que as conchas são resíduos atrativos a serem utilizados na adsorção não só para redução da cor do lixiviado, mas também para melhorar os parâmetros de características poluentes, mostrando que uma combinação de tratamento para lixiviado é extremamente necessário para se obter uma redução das substâncias recalcitrantes e melhores resultados nas análises.

5. REFERÊNCIAS

BRITO, S. M. O.; ANDRADE, H. M. C.; SOARES, L. F.; AZEVEDO, R. P. *Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials. v. 174, p. 84-92, 2010

BOCCHESI, D. F.; ARAÚJO, E. M.; SANT'ANNA, F. S. P. *Projeto valorização dos resíduos da maricultura: eliminação de matéria orgânica de conchas de ostras por processo biológico*. Universidade Federal de Santa Catarina, 25f, Florianópolis-SC, 2008.

CHAARI, I.; FEKI, M.; MEDHIOUB, M.; BOUZID, J.; FAKHFAKH, E.; JAMOSSI, F. *Adsorption of a textile dye "Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)" from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock*. Journal of Hazardous Materials. v. 172, p. 1623-1628, 2009.

HAMADA, J. CASTILHO FILHO, G. S. FARIA, S. CINTRA, F. H. *Aplicabilidade de processos físico e físico-químico no tratamento do chorume de aterros sanitários*. VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2002.

PAULINO, P. M. de S. *Avaliação do processo de coagulação/floculação seguido de radiação gama para tratamento de lixiviados*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Recife-PE. .2011

QIU, M.; QIAN, C.; XU, J.; WU, J.; WANG, G. *Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite*. Desalination. v. 243, p. 286-293, 2009.

RUTZ, E. G.; CARVALHO, C. F.; PIRES, C. S.; CURIEL, G.L. *Adsorção do corante têxtil Amarelo remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente*. Revista Escola de Minas. v. 61. n. 4, p. 443-448, 2008.

UGURLU, M. *Adsorption of a Textile Dye Onto Activated Sepiolite*. Microporous and Mesoporous Materials. v. 119, p. 276-283, 2009.